

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KUANTUM MEKANİKSEL YÖNTEMLERLE
OLEFİNLERE HSH KATILMASI REAKSİYONLARININ
KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Yüksek Kimyager Melike TAGUDAR

F.B.E. Kimya Bölümü Anabilim Dalı Fizikokimya Programında
Hazırlanan

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi : 27.07.2000

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Zekiye ÇINAR (Y.T.Ü.)

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Viktorya AVİYENTE (B.Ü.)

Prof. Dr. Mustafa L. BERKEM (M.Ü.)

chkef
Aviyente
alın

İSTANBUL, 2000



***Tüm
Sevenlerime
ve
Sevdiklerime;***

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ŞEKİL LİSTESİ.....	i
ÇİZELGE LİSTESİ.....	iv
TEŞEKKÜR.....	viii
ÖZET	ix
ABSTRACT.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. DÖRT MERKEZLİ GEÇİŞ KONUMU MODELLERİ ve TEORİLERİ	4
2.1 Polar Bir Geçiş Konumu İçin Kantitatif Model	4
2.1.1 Dört merkezli reaksiyonların aktivasyon enerjilerinin elektrostatik bir modelle kantitatif hesabı.....	4
2.1.2 Fiziksel model.....	4
2.1.3 Polar bir Geçiş Konumu için kantitatif model.....	7
2.1.4 Geçiş konumundaki parametrelerin bulunması	9
2.1.4.1 Polarizasyon.....	9
2.1.4.2 Bağ uzunlukları.....	9
2.1.4.2.1 Karbon-karbon bağ uzunluğu	9
2.1.4.2.2 A-A* ve B-B* bağ uzunlukları	9
2.1.4.3 Geçiş Konumu asimetrisi.....	10
2.2 Yarı-İyon Çifti Teorisi.....	10
2.2.1 Teorinin gelişimi	10
2.2.2 Geçiş Konumu modeli.....	12
2.2.3 Aktivasyon prosesine enerji katkıları.....	14
2.2.4 Kısmi yük ayırım değerinin hesaplanması.....	17
3. MOLEKÜLER ORBİTAL HESAPLAMALARI.....	20
3.1 Giriş.....	20
3.2 Schrödinger Denklemi.....	21
3.3 Born-Oppenheimer Yaklaşımı	22
3.4 Varyasyon Teoremi.....	23
3.5 Atomik Orbitalerin Lineer Kombinasyonu, (LCAO) Yöntemi	24
3.6 Hartree-Fock Alan, HF-SCF Yöntemi	25
3.6.1 Hartree-Fock eşitlikleri.....	26
3.6.2 Toplam elektronik enerji	27
3.6.3 Kısıtlanmış ve kısıtlanmamış Hartree-Fock hesaplama yöntemleri	29
3.7 Yarı-Ampirik Yöntemler	29
3.7.1 Giriş.....	29
3.7.2 π Yaklaşımı.....	30
3.7.3 Hückel moleküler orbital (HMO) yöntemi	30
3.7.4 Diferansiyel çakışmanın tümüyle ihmalı (CNDO)	32
3.7.5 Diferansiyel çakışmanın kısmi ihmalı (INDO).....	34

	Sayfa
3.7.6 İki atomlu diferansiyel çakışmanın ihmalı (NDDO)	35
3.7.7 Geliştirilmiş diferansiyel çakışmanın kısmi ihmalı (MINDO).....	35
3.7.8 İki atomlu çakışmanın kısmi ihmalı (MNDO)	37
3.7.9 Austin modeli 1 (AM1)	38
3.7.10 Parametrik yöntem numara 3 (PM3).....	39
3.7.11 Yarı-ampirik yöntemlerin kıyaslanması	40
3.7.11.1 Oluşum ısıları	40
3.7.11.2 Geometrik parametreler.....	41
3.7.11.3 İyonizasyon potansiyelleri.....	42
3.7.11.4 Dipol momentler	43
3.7.11.5 Geçiş Konumları	44
 4. KURAMSAL ÇALIŞMA.....	 45
4.1 Giriş.....	45
4.2 Kuramsal Yöntemler	45
4.2.1 Moleküler Orbital hesapları	45
4.2.1.1 Programın çalışma esası.....	46
4.2.1.2 Z-matrisinin yazılışı	47
4.2.2 Geçiş Konumu Teorisi.....	50
4.2.3 QSAR çalışmaları.....	54
4.3 Hesaplamalar	55
4.3.1 İncelenen reaksiyonlar	56
4.3.2 Reaktanlar.....	61
4.3.3 Geçiş konumu kompleksleri	62
4.3.4 Ürünler	63
4.4 Kinetik Hesaplamalar	63
 5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	 65
5.1 Giriş.....	65
5.2 Reaktanlar	65
5.3 Tioller.....	93
5.4 Geçiş Konumu Kompleksleri.....	135
5.5 Aktivasyon Enerjileri.....	184
5.6 Hız Sabitleri.....	188
5.7 QSAR Eşitlikleri	196
5.8 Sonuç	201
 KAYNAKLAR.....	 203
 EK-1	 209
EK-2	230
EK-3	256
 ÖZGEÇMİŞ	 279

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 Dört merkezli reaksiyonun fiziksel modeli.....	5
Şekil 2.2 Dört merkezli reaksiyonun geçiş konumu modeli	11
Şekil 4.1 1-Penten molekülünün geometrik modeli	48
Şekil 4.2 Etilen + HSH katılması.....	55
Şekil 4.3 Propen + HSH katılması (Markovnikov katılması)	57
Şekil 4.4 Propen + HSH katılması (anti-Markovnikov katılması)	57
Şekil 4.5 1-Büten + HSH katılması (Markovnikov katılması).....	57
Şekil 4.6 1-Büten + HSH katılması (anti-Markovnikov katılması).....	57
Şekil 4.7 <i>trans</i> -2-Büten + HSH katılması	57
Şekil 4.8 İzobüten + HSH katılması (Markovnikov katılması).....	57
Şekil 4.9 İzobüten + HSH katılması (anti-Markovnikov katılması).....	58
Şekil 4.10 2-Metil-2-büten + HSH katılması (Markovnikov katılması).....	58
Şekil 4.11 2-Metil-2-büten + HSH katılması (anti-Markovnikov katılması).....	58
Şekil 4.12 2,3-Dimetil-2-büten + HSH katılması.....	58
Şekil 4.13 2-Metil-1-büten + HSH katılması (Markovnikov katılması).....	58
Şekil 4.14 2-Metil-1-büten + HSH katılması (anti-Markovnikov katılması).....	59
Şekil 4.15 1-Penten + HSH katılması (Markovnikov katılması)	59
Şekil 4.16 1-Penten + HSH katılması (anti-Markovnikov katılması).....	59
Şekil 4.17 <i>trans</i> -2-Penten + HSH katılması	59
Şekil 4.18 <i>trans</i> -2-Hekzen + HSH katılması.....	59
Şekil 4.19 2-Metil-1-penten + HSH katılması.....	59
Şekil 4.20 3-Metil-1-penten + HSH katılması.....	60
Şekil 4.21 4-Metil-1-penten + HSH katılması :.....	60
Şekil 4.22 1-Hekzen + HSH katılması	60
Şekil 4.23 <i>trans</i> -3-Hekzen + HSH katılması.....	60
Şekil 4.24 2-Metil-2-penten + HSH katılması.....	60
Şekil 4.25 3-Metil-2-penten + HSH katılması.....	60
Şekil 4.26 <i>trans</i> -4-Metil-2-penten + HSH katılması.....	61
Şekil 5.1 HSH molekülünün optimum geometrik yapısı	66
Şekil 5.2 Etilen molekülünün optimum geometrik yapısı.....	67
Şekil 5.3 Propen molekülünün optimum geometrik yapısı.....	68
Şekil 5.4 1-Büten molekülünün optimum geometrik yapısı	69
Şekil 5.5 <i>trans</i> -2-Büten molekülünün optimum geometrik yapısı	70
Şekil 5.6 İzobüten molekülünün optimum geometrik yapısı	71
Şekil 5.7 2-Metil-2-büten molekülünün optimum geometrik yapısı	72
Şekil 5.8 2,3-Dimetil-2-büten molekülünün optimum geometrik yapısı	73
Şekil 5.9 2-Metil-1-büten molekülünün optimum geometrik yapısı	74
Şekil 5.10 1-Penten molekülünün optimum geometrik yapısı	75
Şekil 5.11 <i>trans</i> -2-Penten molekülünün optimum geometrik yapısı.....	76
Şekil 5.12 <i>trans</i> -2-Hekzen molekülünün optimum geometrik yapısı.....	78
Şekil 5.13 2-Metil-1-penten molekülünün optimum geometrik yapısı.....	79
Şekil 5.14 3-Metil-1-penten molekülünün optimum geometrik yapısı.....	81
Şekil 5.15 4-Metil-1-penten molekülünün optimum geometrik yapısı.....	82
Şekil 5.16 1-Hekzen molekülünün optimum geometrik yapısı.....	84
Şekil 5.17 <i>trans</i> -3-Hekzen molekülünün optimum geometrik yapısı.....	85
Şekil 5.18 2-Metil-2-penten molekülünün optimum geometrik yapısı.....	87

	<u>Sayfa</u>
Şekil 5.19 3-Metil-2-penten molekülünün optimum geometrik yapısı.....	88
Şekil 5.20 <i>trans</i> -4-Metil-2-penten molekülünün optimum geometrik yapısı.....	89
Şekil 5.21 Etantıol için optimum geometrik yapı	103
Şekil 5.22 Propan-2-tiol için optimum geometrik yapı.....	104
Şekil 5.23 Propantıol için optimum geometrik yapı.....	105
Şekil 5.24 Bütan-2-tiol için optimum geometrik yapı.....	106
Şekil 5.25 Bütantıol için optimum geometrik yapı	108
Şekil 5.26 <i>trans</i> -Bütan-2-tiol için optimum geometrik yapı.....	109
Şekil 5.27 2-Metilpropan-2-tiol için optimum geometrik yapı.....	110
Şekil 5.28 2-Metilpropantıol için optimum geometrik yapı.....	111
Şekil 5.29 2-Metilbütan-2-tiol için optimum geometrik yapı	113
Şekil 5.30 3-Metilbütan-2-tiol için optimum geometrik yapı	114
Şekil 5.31 2,3-Dimetilbütan-2-tiol için optimum geometrik yapı	116
Şekil 5.32 2-Metilbütantıol için optimum geometrik yapı.....	117
Şekil 5.33 Pentan-2-tiol için optimum geometrik yapı.....	119
Şekil 5.34 Pentantıol için optimum geometrik yapı	120
Şekil 5.35 <i>trans</i> -Pentan-3-tiol için optimum geometrik yapı	122
Şekil 5.36 <i>trans</i> -Hekzan-3-tiol için optimum geometrik yapı	124
Şekil 5.37 2-Metilpentan-2-tiol için optimum geometrik yapı.....	125
Şekil 5.38 3-Metilpentan-2-tiol için optimum geometrik yapı.....	127
Şekil 5.39 4-Metilpentan-2-tiol için optimum geometrik yapı.....	128
Şekil 5.40 Hekzan-2-tiol için optimum geometrik yapı	130
Şekil 5.41 3-Metilpentan-3-tiol için optimum geometrik yapı.....	131
Şekil 5.42 <i>trans</i> -2-Metilpentan-3-tiol için optimum geometrik yapı.....	133
Şekil 5.43 Etilen + HSH reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi.....	137
Şekil 5.44 Propen + HSH (Markovnikov katılması) reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi.....	138
Şekil 5.45 Propen + HSH (anti-Markovnikov katılması) reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi.....	139
Şekil 5.46 1-Büten + HSH (Markovnikov katılması) reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi.....	141
Şekil 5.47 1-Büten + HSH (anti-Markovnikov katılması) reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi.....	142
Şekil 5.48 <i>trans</i> -2-Büten + HSH reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi	144
Şekil 5.49 İzobüten + HSH (Markovnikov katılması) reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi.....	145
Şekil 5.50 İzobüten + HSH (anti-Markovnikov katılması) reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi.....	147
Şekil 5.51 2-Metil-2-büten + HSH (Markovnikov katılması) reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi.....	148
Şekil 5.52 2-Metil-2-büten + HSH (anti-Markovnikov katılması) reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi.....	150
Şekil 5.53 2,3-Dimetil-2-büten + HSH reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi	151
Şekil 5.54 2-Metil-1-büten + HSH (Markovnikov katılması) reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi.....	153
Şekil 5.55 2-Metil-1-büten + HSH (anti-Markovnikov katılması) reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi.....	154

Şekil 5.56	1-Penten + HSH (Markovnikov katılması) reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi.....	156
Şekil 5.57	1-Penten + HSH (anti-Markovnikov katılması) reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi.....	157
Şekil 5.58	<i>trans</i> -2-Penten + HSH reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi.....	159
Şekil 5.59	<i>trans</i> -2-Hekzen + HSH reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi.....	160
Şekil 5.60	2-Metil-1-penten + HSH reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi.....	162
Şekil 5.61	3-Metil-1-penten + HSH reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi.....	164
Şekil 5.62	4-Metil-1-penten + HSH reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi.....	165
Şekil 5.63	1-Hekzen + HSH reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi.....	167
Şekil 5.64	<i>trans</i> -3-Hekzen + HSH reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi.....	169
Şekil 5.65	2-Metil-2-penten + HSH reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi.....	170
Şekil 5.66	3-Metil-2-penten + HSH reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi.....	172
Şekil 5.67	<i>trans</i> -4-Metil-2-penten + HSH reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi.....	173
Şekil 5.68	Propen + HSH (anti-Markovnikov) katılma reaksiyonunda oluşan geçiş konumu kompleksinde yük dağılımı	182
Şekil 5.69	Düz zincirli ve dallanmış yapıdaki olefin moleküllerinin aktivasyon enerjisi grafiği	186
Şekil 5.70	Etilen + HSH reaksiyonunun Arrhenius grafiği.....	191
Şekil 5.71	Propen + HSH reaksiyonunun Arrhenius grafiği.....	192
Şekil 5.72	4 Karbon atomu içeren olefin moleküllerinin HSH ile reaksiyonlarının Arrhenius grafiği	193
Şekil 5.73	5 Karbon atomu içeren olefin moleküllerinin HSH ile reaksiyonlarının Arrhenius grafiği	194
Şekil 5.74	6 Karbon atomu içeren olefin moleküllerinin HSH ile reaksiyonlarının Arrhenius grafiği	195

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1 ΔH_f değerlerindeki ortalama hatalar.....	41
Çizelge 3.2 Yarı-ampirik yöntemlerin ortalama hatalarının karşılaştırılması.....	41
Çizelge 3.3 İyonizasyon potansiyellerindeki ortalama hatalar.....	42
Çizelge 3.4 Dipol momentlerdeki ortalama hatalar	43
Çizelge 4.1 1-Penten molekülünün Z-matrisi.....	47
Çizelge 4.2 Z-Matrislerinde kullanılan geometrik parametreler	61
Çizelge 5.1 HSH molekülü için bulunan optimum geometrik parametreler ve enerji değerleri.....	66
Çizelge 5.2 Etilen molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	67
Çizelge 5.3 Propen molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	68
Çizelge 5.4 1-Büten molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	69
Çizelge 5.5 <i>trans</i> -2-Büten molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	70
Çizelge 5.6 İzobüten molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	71
Çizelge 5.7 2-Metil-2-büten molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	72
Çizelge 5.8 2,3-Dimetil-2-büten molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	73
Çizelge 5.9 2-Metil-1-büten molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	74
Çizelge 5.10 1-Penten molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	75
Çizelge 5.11 <i>trans</i> -2-Penten molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	76
Çizelge 5.12 <i>trans</i> -2-Hekzen molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	77
Çizelge 5.13 2-Metil-1-penten molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	78
Çizelge 5.14 3-Metil-1-penten molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	80
Çizelge 5.15 4-Metil-1-penten molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	81
Çizelge 5.16 1-Hekzen molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	83
Çizelge 5.17 <i>trans</i> -3-Hekzen molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	84
Çizelge 5.18 2-Metil-2-penten molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	86
Çizelge 5.19 3-Metil-2-penten molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	87

Çizelge 5.20 <i>trans</i> -4-Metil-2-penten molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri	88
Çizelge 5.21 HSH molekülünün teorik ve deneysel geometrik parametrelerinin karşılaştırılması.....	90
Çizelge 5.22 Etilen molekülünün teorik ve deneysel geometrik parametrelerinin karşılaştırılması.....	91
Çizelge 5.23 Propen ve izobüten molekülleri için deneysel ve teorik geometrik parametrelerin karşılaştırılması.....	91
Çizelge 5.24 Olefin moleküllerinin teorik ve deneysel oluşum ısıları değerlerinin karşılaştırılması.....	92
Çizelge 5.25 Etanın optimum geometrik parametreleri	93
Çizelge 5.26 Propanın optimum geometrik parametreleri	94
Çizelge 5.27 Bütanın optimum geometrik parametreleri	94
Çizelge 5.28 İzobütanın optimum geometrik parametreleri.....	95
Çizelge 5.29 2-Metilbütanın optimum geometrik parametreleri.....	95
Çizelge 5.30 2,3-Dimetilbütanın optimum geometrik parametreleri	96
Çizelge 5.31 Pentanın optimum geometrik parametreleri.....	97
Çizelge 5.32 Hekzanın optimum geometrik parametreleri.....	98
Çizelge 5.33 2-Metilpentanın optimum geometrik parametreleri.....	98
Çizelge 5.34 3-Metilpentanın optimum geometrik parametreleri.....	99
Çizelge 5.35 4-Metilpentanın optimum geometrik parametreleri.....	100
Çizelge 5.36 Etantiol için optimum geometrik parametreler ve enerji değerleri	102
Çizelge 5.37 Propan-2-tiol için optimum geometrik parametreler ve enerji değerleri....	103
Çizelge 5.38 Propantiol için optimum geometrik parametreler ve enerji değerleri	104
Çizelge 5.39 Bütan-2-tiol için optimum geometrik parametreler ve enerji değerleri.....	105
Çizelge 5.40 Bütantiol için optimum geometrik parametreler ve enerji değerleri	107
Çizelge 5.41 <i>trans</i> -Bütan-2-tiol için optimum geometrik parametreler ve enerji değerleri.....	108
Çizelge 5.42 2-Metilpropan-2-tiol için optimum geometrik parametreler ve enerji değerleri.....	110
Çizelge 5.43 2-Metilpropantiol için optimum geometrik parametreler ve enerji değerleri.....	111
Çizelge 5.44 2-Metilbütan-2-tiol için optimum geometrik parametreler ve enerji değerleri.....	112
Çizelge 5.45 3-Metilbütan-2-tiol için optimum geometrik parametreler ve enerji değerleri.....	113
Çizelge 5.46 2,3-Dimetilbütan-2-tiol için optimum geometrik parametreler ve enerji değerleri.....	115
Çizelge 5.47 2-Metilbütantiol için optimum geometrik parametreler ve enerji değerleri.....	116
Çizelge 5.48 Pentan-2-tiol için optimum geometrik parametreler ve enerji değerleri	118
Çizelge 5.49 Pentantiol için optimum geometrik parametreler ve enerji değerleri.....	119
Çizelge 5.50 <i>trans</i> -Pentan-3-tiol için optimum geometrik parametreler ve enerji değerleri.....	121
Çizelge 5.51 <i>trans</i> -Hekzan-3-tiol için optimum geometrik parametreler ve enerji değerleri.....	122

Çizelge 5.52 2-Metilpentan-2-tiol için optimum geometrik parametreler ve enerji değerleri.....	124
Çizelge 5.53 3-Metilpentan-2-tiol için optimum geometrik parametreler ve enerji değerleri.....	126
Çizelge 5.54 4-Metilpentan-2-tiol için optimum geometrik parametreler ve enerji değerleri.....	127
Çizelge 5.55 Hekzan-2-tiol optimum geometrik parametreler ve enerji değerleri.....	129
Çizelge 5.56 3-Metilpentan-3-tiol için optimum geometrik parametreler ve enerji değerleri.....	130
Çizelge 5.57 <i>trans</i> -2-Metilpentan-3-tiol için optimum geometrik parametreler ve enerji değerleri.....	132
Çizelge 5.58 Olefinlere HSH katılmasındaki ürünlerin teorik ve deneysel oluşum ısıları değerlerinin karşılaştırılması.....	135
Çizelge 5.59 Etilen + HSH reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri.....	136
Çizelge 5.60 Propen + HSH (Markovnikov katılması) reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri.....	137
Çizelge 5.61 Propen + HSH (anti-Markovnikov katılması) reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri.....	138
Çizelge 5.62 1-Büten + HSH (Markovnikov katılması) reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri.....	140
Çizelge 5.63 1-Büten + HSH (anti-Markovnikov katılması) reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri.....	141
Çizelge 5.64 <i>trans</i> -2-Büten + HSH reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri.....	143
Çizelge 5.65 İzobüten + HSH (Markovnikov katılması) reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri.....	144
Çizelge 5.66 İzobüten + HSH (anti-Markovnikov katılması) reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri.....	146
Çizelge 5.67 2-Metil-2-büten + HSH (Markovnikov katılması) reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri.....	147
Çizelge 5.68 2-Metil-2-büten + HSH (anti-Markovnikov katılması) reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri.....	149
Çizelge 5.69 2,3-Dimetil-2-büten + HSH reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri.....	150
Çizelge 5.70 2-Metil-1-büten + HSH (Markovnikov katılması) reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri.....	152
Çizelge 5.71 2-Metil-1-büten + HSH (anti-Markovnikov katılması) reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri.....	153
Çizelge 5.72 1-Penten + HSH (Markovnikov katılması) reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri.....	155
Çizelge 5.73 1-Penten + HSH (anti-Markovnikov katılması) reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri.....	156
Çizelge 5.74 <i>trans</i> -2-Penten + HSH reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri.....	158
Çizelge 5.75 <i>trans</i> -2-Hekzen + HSH reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri.....	159

Çizelge 5.76 2-Metil-1-Penten + HSH reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri.....	161
Çizelge 5.77 3-Metil-1-Penten + HSH reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri.....	162
Çizelge 5.78 4-Metil-1-Penten + HSH reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri.....	164
Çizelge 5.79 1-Hekzen + HSH reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri.....	166
Çizelge 5.80 <i>trans</i> -3-Hekzen + HSH reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri.....	167
Çizelge 5.81 2-Metil-2-Penten + HSH reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri.....	169
Çizelge 5.82 3-Metil-2-Penten + HSH reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri.....	171
Çizelge 5.83 <i>trans</i> -4-Metil-2-Penten + HSH reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri.....	172
Çizelge 5.84 Olefin + HSH reaksiyonları geçiş konumu komplekslerinin bağ mertebeleri.....	178
Çizelge 5.85 Olefin + HSH reaksiyonları geçiş konumu komplekslerinin oluşumunun ölçüsü olan göstergeler	180
Çizelge 5.86 Olefin + HSH reaksiyonlarında kırılan bağlarda yük yoğunlukları	183
Çizelge 5.87 Olefin + HSH reaksiyonlarının aktivasyon enerjileri.....	184
Çizelge 5.88 Olefinlere HX (X=F, Cl, Br, I, OH) katılması reaksiyonlarının aktivasyon enerjileri.....	187
Çizelge 5.89 Olefin + HSH reaksiyonlarının 300 K deki hız sabitlerinin (†) karşılaştırılması.....	189
Çizelge 5.90 Tiol moleküllerindeki C-S ve C-H bağlarının dissosiasyon enerjileri ve gerilme frekansları.....	196
Çizelge 5.91 5.5 nolu QSAR eşitliğine göre hesaplanmış olan düz zincirli olefin + HSH reaksiyonlarının hız sabitleri	199
Çizelge 5.92 5.6 nolu QSAR eşitliğine göre hesaplanmış olan dallanmış yapıdaki olefin + HSH reaksiyonlarının hız sabitleri	199
Çizelge 5.93 5.7 nolu QSAR eşitliğine göre hesaplanmış olan olefin + HSH Markovnikov katılması reaksiyonlarının hız sabitleri.....	200
Çizelge 5.94 5.8 nolu QSAR eşitliğine göre hesaplanmış olan olefin + HSH anti-Markovnikov katılması reaksiyonlarının hız sabitleri.....	201

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanmasında büyük pay sahibi olan, bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, sabır ve hoşgörüsünü esirgemeyen Sayın Hocam Prof. Dr. Zekiye ÇINAR'a en derin şükranlarımı sunarım.

Doktora tezimin şekil ve grafik çizimlerinde emeği geçen ve özveriyle çalışmalarına katkıda bulunan arkadaşlarım Arş. Gör. Dr. Arzu HATİPOĞLU ve Arş. Gör. Dr. Nevin SAN'a, kütüphane çalışmalarında yardımcı olan arkadaşım Arş. Gör. Dr. Ercan AYDEMİR'e, tezimin yazılmasında emeği geçen arkadaşım Arş. Gör. Kadir TURHAN'a, manevi yönden beni yüreklendiren sevgili arkadaşım Arş. Gör. Gülin KOÇTÜRK'e ve başta, yaşıyaydı benimle gurur duyacağına emin olduğum dedem Adnan AKSAN olmak üzere, desteklerini benden hiçbir zaman esirgemeyen aileme teşekkürü bir borç bilirim.



ÖZET

Doğal kauçuğun vulkanizasyon prosesinde çifte bağlar molekülün en reaktif kısımlarını oluşturur. Fakat proses sırasında bir ara ürün olarak meydana gelen HSH in çifte bağların sayısını azalttığı bilinmektedir. Bu nedenle, HSH in olefinlere katılma reaksiyonları ve HSH in tiollerden dışarılanma reaksiyonları endüstriyel açıdan büyük önem taşır. Ancak bu reaksiyonlarla ilgili deneysel kinetik bilgi sadece çok az sayıda küçük olefin molekülleri için mevcuttur. Bu yüzden, henüz incelenmemiş olan HSH in olefinlere katılma reaksiyonlarının hızlarını belirlemek için bazı tahmin yöntemlerine ve belirli göstergelere ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu çalışmada; olefinlere HSH katılması reaksiyonlarının mekanizmasını belirlemek amacı ile 19 değişik olefin molekülünün HSH ile yaptıkları reaksiyonların kinetiği teorik olarak incelenmiştir. 25 olası reaksiyon yolu için reaktiflerin, ürünlerin ve geçiş konumu komplekslerinin optimum geometrik parametreleri, elektronik ve termodinamik özellikleri yarı-ampirik AM1 ve PM3 yöntemlerinin kullanılması ile hesaplanmıştır. Kuantum mekaniksel hesaplama sonuçlarına dayanarak reaksiyonların hız sabitleri de Geçiş Konumu Teorisi ile bulunmuştur.

Yapılan hesaplamaların sonuçları, incelenmiş olan tüm olefin molekülleri için katılma reaksiyonu sırasında dört merkezli bir geçiş konumunun oluştuğunu göstermektedir. Asimetrik yapıdaki olefinler için en olası reaksiyon yolunun anti-Markovnikov katılması olduğu bulunmuştur. Düz zincirli moleküller HSH ile dallanmış yapıda olanlardan daha hızlı reaksiyona girmektedirler. Reaksiyon hızları arasındaki farklılıklar moleküllerdeki karbon atomlarının sayısı ve çifte bağın yeri cinsinden açıklanmıştır. Ayrıca hız sabitlerinin logaritmasını oluşturmada olan C-S ve C-H bağlarının dissosiasyon enerjileri ve gerilme frekansları cinsinden ifade eden iki değişik QSAR bağıntısı türetilmiştir.

ABSTRACT

In the vulcanization process of natural rubber, double bonds constitute the most reactive parts of the molecule. But it is known that HSH which is formed as an intermediate during the process, decreases the number of the double bonds. Therefore, the addition reactions of HSH to olefins and the elimination reactions of HSH from thiols are very important reactions industrially. However, experimental kinetic data on these reactions are available only for a limited number of small olefin molecules. Thus, there is a need to know the rate constants and to find certain predictors and estimation methods in order to determine the rates of the addition reactions of HSH to olefins whose reactions have not been investigated.

In this work, with the intent to determine the mechanism of HSH addition to olefins, the kinetics of the reactions of HSH to 19 different olefin molecules have been examined theoretically. For 25 possible reaction routes, the optimum geometric parameters, electronic and thermodynamic properties of the reactants, products and the transition state complexes have been calculated by using semi-empirical AM1 and PM3 methods. Based on the results of the quantum mechanical calculations, the rate constants of the reactions have also been calculated by means of the Transition State Theory.

The results of the calculations have shown that for all olefin molecules studied, a four-membered transition state is formed during the addition reaction. It has been found out that the most probable route for asymmetric olefins is anti-Markovnikov addition. Straight chain molecules react faster with HSH than the branched ones. The differences in the reaction rates have been explained in terms of the number of carbon atoms and the position of the double bond in the molecules. Furthermore, two different QSARs expressing the logarithms of the rate constants in terms of the dissociation energies and the stretching frequencies of C-S and C-H bonds forming have been derived.

1. GİRİŞ

Olefinlere hidrojen sülfür katılması veya tiollerden hidrojen sülfür dışarılanması reaksiyonları endüstriyel açıdan büyük önem taşırlar. Bu reaksiyonlar doğal kauçuğun vulkanizasyon prosesinin incelenmesi için kullanıldıkları gibi petrol endüstrisinde yer alan organik kükürtlü bileşiklerin ayrışma reaksiyonlarını, saklama koşullarını ve dayanıklılıklarını belirlemek için de kullanılırlar (Linning vd., 1960; Haines vd., 1956). Bu kadar büyük önem taşımalarına karşın olefinlere hidrojen sülfür katılması veya tiollerden hidrojen sülfür dışarılanması reaksiyonlarına ait literatürde çok az sayıda deneysel bilgi mevcuttur. Konuyla ilgili teorik çalışma ise bulunmamaktadır (Hulst vd., 1999).

Doğal kauçuğun vulkanizasyon prosesi endüstride üç ayrı yöntemle göre incelenmektedir. Birinci yöntem vulkanizasyon sırasında veya vulkanizasyon tamamlandıktan sonra fiziksel özelliklerdeki değişimlerin saptanmasıdır (Bellander vd., 1998; Hummel ve Rodriguez, 2000). Bu değişimler yardımı ile uzun zincir şeklindeki molekülleri birarada tutan kuvvetler belirlenir. İkinci yöntem kimyasal çalışmaları kapsar (Morrison, 1984; Krejsa ve Koenig, 1992; Zümreoğlu-Karan, 1992; Mathew vd., 1992; Bellander vd., 1998; Hulst vd., 1999). Bu çalışmalar ile moleküller arasındaki bağların cins ve özellikleri belirlenir. Ancak bu yöntem polimerin kendisine uygulandığında vulkanizasyon sırasında yapıda meydana gelen değişimler belirlenemediğinden sonuçta çok kısıtlı bilgi elde edilir. Üçüncü yöntemde ise polimer yerine model bileşikler kullanılır (Versloot vd., 1992; Seyger vd., 1999). Bu model bileşiklerin reaksiyonları incelenerek vulkanizasyonda meydana gelen değişiklikler çok daha ayrıntılı ve kolay biçimde elde edilebilmektedir. Yukarıda açıklanmış olan üç yöntem ile ilgili pek çok çalışma yapılmış olmasına karşın henüz vulkanizasyon reaksiyonunun mekanizması tam olarak belirlenememiştir (Hulst vd., 1999). Çalışma sonuçları hidrojenlenmiş olan kauçuğun vulkanize edilemediğini göstermektedir (Linning vd., 1960). Bu sonuç da doğal kauçukta bulunan çifte bağların vulkanizasyon açısından çok önemli olduklarının bir göstergesidir. Ayrıca vulkanizasyon prosesinde

hidrojen sülfürün bir ara ürün olduğu saptanmıştır. Bu bileşik de katılma reaksiyonları sonucunda kauçukdaki çifte bağların sayısını azaltıcı bir rol oynamaktadır (Linning vd., 1960; Hulst vd., 1999).

Literatürde, olefinlerdeki çifte bağ katılma reaksiyonu için önerilmekte olan iki ayrı mekanizma bulunmaktadır (Zhou vd., 1991). Moleküler katılmalar için önerilmiş olan birinci mekanizmada reaksiyon sırasında siklik yapıda dört merkezli bir geçiş konumu oluşmaktadır. İkinci mekanizma ise karbokatyon ara ürünlerinin olduğu kademeli bir mekanizmadır. Geçiş konumu kompleksinin şekli, oluşan ara ürünün yapısına bağlı olarak açık veya köprülü şekildedir. Etilen ve propen gibi küçük olefin moleküllerine elektrofilik proton katılması reaksiyonu 6-31G** ve 6-311 G ab-initio yöntemleri ile incelenmiş ve sonuçta elektrofilik özellikteki bir tanecığın çifte bağ katılması sonucunda dört merkezli bir geçiş konumunun olduğu saptanmıştır (Zhou vd., 1991; Villa vd., 1999).

Daha önceleri, pek çok araştırmacı dört merkezli reaksiyonların yarı-ampirik yöntemlerle aktivasyon enerjilerini hesaplamak için çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmaların hepsi esas olarak iki değişik geçiş konumu modeline dayanmaktadır. Bu modellerden ilki Noyes tarafından kullanılmıştır (Maltman vd., 1974). Bu modelde reaksiyonda yer alan dört merkez arasında bulunan bağların bağ mertebelerinin korunduğu kabul edilmiştir. Geçiş konumu kompleksi için kullanılan ikinci model Benson ve Bose (1963) tarafından önerilmiştir. Bu modelde geçiş konumunda kırılan bağların polarize olduğu, oluşan bağlar arasında ise hiçbir etkileşimin bulunmadığı kabul edilmektedir. Reaksiyonun dört merkezinin aynı düzlem üzerinde olduğu ve dörtgenin de rigid olduğu öne sürülmüştür. Gerçekte ise oluşmakta olan bağlar arasında etkileşimler bulunmaktadır. Haugen ve Benson (1965), oluşmakta olan bağların mertebelerinin 0.18 civarında olduğunu bulmuşlardır. Daha sonraları Tschuikow-Roux ve arkadaşları (Maltman vd., 1974; Tschuikow-Roux ve Maltman, 1975) bu modelin polar olefinlere de uygulanabileceğini saptamışlar ve modeli geliştirmişlerdir.

Clavero ve arkadaşları (1986) etilene HF katılması reaksiyonunun kinetiğini teorik olarak incelemişlerdir. Kullandıkları yöntem ab-initio 3-21 G dir ve geçiş konumu kompleksini yine dört merkezli siklik bir yapı olarak bulmuşlardır. Reaksiyonun aktivasyon enerjisi

52.3 kcal/mol dır. Kato ve Morokuma (1980) aynı reaksiyonu 4-31G yöntemi kullanarak incelemişler ve reaksiyonun aktivasyon enerjisini 48.1 kcal/mol olarak bulmuşlardır. Wunsch ve arkadaşları (1988) brom atomlarının mono- ve di- etilen türevlerine katılması reaksiyonlarını yarı-ampirik MNDO yöntemi ile incelemişler ve monosüstitüe etilen türevleri için anti-Markovnikov katılmanın daha uygun olduğunu, disüstitüe etilen türevlerinde ise brom atomlarının elektron çekici grup içeren karbon atomlarına bağlandıklarını bulmuşlardır. OH radikali ile etilen arasındaki reaksiyon Villa ve arkadaşları (1997) tarafından teorik olarak incelenmiş, aktivasyon enerjisinin çok düşük olduğu, C-O bağının ise reaksiyon koordinatı olduğu saptanmıştır.

Elektrofilik radikal katılmaları teorik açıdan en çok incelenmiş olan olefin reaksiyonlarıdır (Zipse vd., 1991; Korchowiec ve Uchimar, 1998; Wong ve Radom, 1998). Alkil gruplarının genelde bu reaksiyonların hızı üzerinde azaltıcı bir etkilerinin olduğu olefinde bulunan F gibi atomların sayılarının artmasının ise aktivasyon enerjisini büyük ölçüde azalttıkları sonucuna varılmıştır. Genel olarak yapılan çalışmalar olefinlerin meydana getirdiği moleküller arası katılmaların anti-Markovnikov reaksiyon yolunu tercih ettiklerini ve bu reaksiyonların hızlarının reaksiyona giren moleküllerin elektronik yapılarına bağlı olduğunu göstermektedir (Körtvélyesi, 1992; Alvarez-Idaboy vd., 1993; Xu vd., 1994; Sakaki vd., 1998).

Bu çalışmada; olefin + HSH reaksiyonlarının mekanizmasını ve reaksiyon hızlarını belirleyebilmek için 19 farklı olefin molekülüne HSH katılması reaksiyonlarının kinetiği teorik olarak incelenmiştir. 25 olası reaksiyon yolu için reaktan, geçiş konumu kompleksi ve ürünlerin moleküler orbital hesapları yarı-ampirik AM1 ve PM3 yöntemleri ile yapılmış, reaksiyon hızları ise Geçiş Konumu Teorisi ile bulunmuştur. Her olefin molekülü için en olası reaksiyon yolu saptanmış, hız sabitlerini moleküler özellikler cinsinden ifade edebilmek amacı ile iki farklı QSAR bağıntısı türetilmiştir.

2. DÖRT MERKEZLİ GEÇİŞ KONUMU MODELLERİ ve TEORİLERİ

2.1 Polar Bir Geçiş Konumu İçin Kantitatif Model

2.1.1 Dört merkezli reaksiyonların aktivasyon enerjilerinin elektrostatik bir modelle kantitatif hesabı

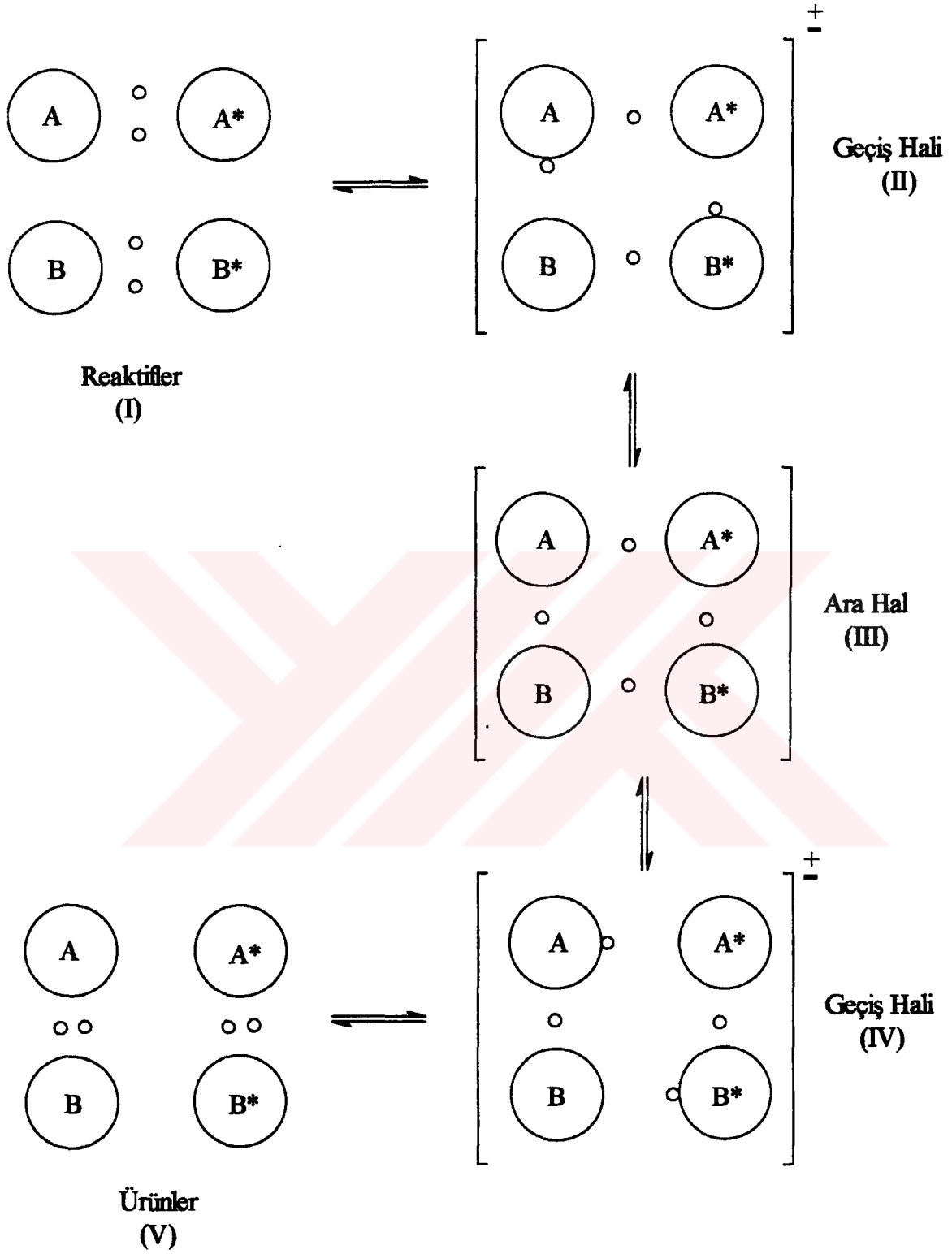
Dört merkezli reaksiyonun geçiş konumlarının polar bir özellik taşıdığı deneysel olarak ispatlanmıştır (Benson ve Bose, 1963). Bu da bize aktivasyon prosesinin elektrostatik bir analizle kantitatif olarak incelenebileceğini göstermektedir. Benson ve Bose iki yarı iyon çiftini geçiş konumu için kullanarak; bu tür bir analizi hidrojen halojenürlerin olefinlere katılma reaksiyonlarına yapmışlardır.

Benson ve Haugen (1965) ise yarı iyon çifti modelini genel olarak dört merkezli reaksiyonlara uygulamışlar ve geçiş konumundaki parametreleri bulmak için basit yöntemler geliştirmişlerdir. Bu yöntemi şöyle açıklayabiliriz; Moleküller arası büyük yük ayrımlarıyla ilgilenirken en basit yaklaşım, molekülü nokta dipollerin bir topluluğu veya polarize olabilecek maddelerin kümeleri olarak düşünmektir. Bu yaklaşım; kuvvet serileri cinsinden yük dağılımının elektrostatik potansiyelinin açılımı sonunda meydana gelebilecek olan yüksek mertebeli etkileşim problemini ortadan kaldırır.

2.1.2 Fiziksel model

İncelenen reaksiyon dört merkezli çevrimsel bir geçiş konumundan geçiyorsa prosesin elektronik gelişimi Şekil 2. 1 de olduğu gibi gösterilir.





Şekil 2.1 Dört merkezli reaksiyonun fiziksel modeli

Burada reaktifler $A-A^*$ ve $B-B^*$ arasında elektroniksel olarak tek bağ olduğu fakat $A-B$ arasında hiçbir bağın bulunmadığı görülmektedir. Ürünlerde ise $A-B$ arasında bir tek bağ mevcuttur, $A-A^*$ ve $B-B^*$ arasında ise bağ yoktur. Ürünlerin elektroniksel olarak normal hale geçebilmesi için $A-A^*$ ve $B-B^*$ bağlarında birbirine zıt yönde polarizasyon olması gerekir. (II) nolu hal iki yarı iyon çiftinin olduğunu göstermektedir. Atomlardaki elektrik yükü elektronun elektrik yükünün $\frac{1}{2}$ si kadardır. Yarı iyon çiftlerini meydana getiren tek bağlarda polarizasyon olabilmesi için enerji gereklidir, fakat bu elektrostatik enerjinin bir kısmı geçiş konumunda yarı iyon çiftlerinin etkileşimleri sonucu geri kazanılır. Yük transferi sürekli olarak tüm reaksiyon koordinatlarında tek elektronlu bağların bulunduğu (III.) simetrik hal boyunca devam eder. Bu hal gerçek geçiş konumu değildir. (II.) Geçiş hali ise gerçek geçiş konumudur. (V.) hal, ürünlerin özelliklerini taşıyan bir geçiş konumudur. (II) numaralı hal ile gösterilen polar bir geçiş konumunu, oluşturmak için gerekli olan enerji E , aşağıdaki eşitlikle hesaplanır.

$$E = \frac{\epsilon^2 \delta^2}{2} \left(\frac{r_{AA^*}^2}{\alpha_{AA^*}} + \frac{r_{BB^*}^2}{\alpha_{BB^*}} - \frac{3}{2} \frac{r_{AA^*} r_{BB^*}}{r_e^3} \right) - \frac{\epsilon^2}{2} \left(\frac{(\mu_{AA^*}^0)^2}{\alpha_{AA^*}^0} + \frac{(\mu_{BB^*}^0)^2}{\alpha_{BB^*}^0} \right) \quad (2.2)$$

Burada;

r_{AA^*} : Geçiş konumundaki $A-A^*$ bağlarının uzunlukları

r_{BB^*} : Geçiş konumundaki $B-B^*$ bağlarının uzunlukları

r_e : $A-B$ ve A^*-B^* denge uzunluklarının ortalama değeri

$\alpha_{AA^*}^0$ ve $\alpha_{BB^*}^0$: Normal haldeki dikey molar polarizasyon

α_{AA^*} ve α_{BB^*} : Normal hal ile geçiş konumundaki dikey molar polarizasyonların bir ortalaması

$\mu_{AA^*}^0$ ve $\mu_{BB^*}^0$: Bunlara karşı gelen normal hal dipol momentleri

δ : Kısmi yük

tür.

Eşitlik (2.2) deki birinci ve ikinci terim AA^* ve BB^* moleküllerindeki reaksiyona giren bağların, polarize olabilmeleri için gerekli olan enerjiyi ifade eder. Üçüncü terim ise dipol-dipol çekme enerjisiyle moleküller arası itme enerjisi farkını gösterir. Son iki terim ise $A-$

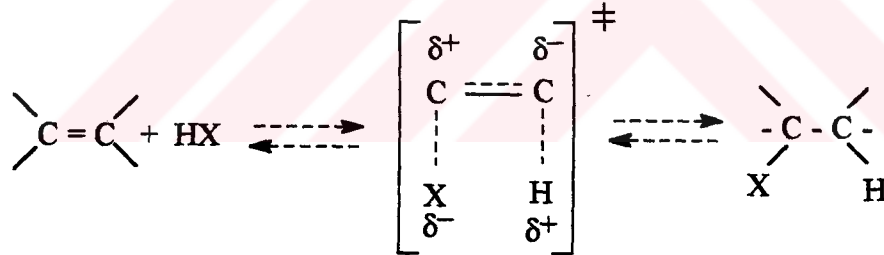
A* ve B-B* moleküllerinin normal halinde bulunabilen polarizasyon enerjisini göstermektedir.

Dipol-dipol etkileşimlerinin açısal bağımlılığı ihmal edilebilir, fakat reaksiyona giren bağlarla dipol merkezleri arasındaki uzaklık (r_e) arasında bulunan geometrik bağıntı nedeni ile birkaç kcal/mol luk fark meydana gelebilir. Bu açıklamalara göre r_e uzaklığının düzeltilmiş hali eşitlik (2.3) ile ifade edilir.

$$r_e \cong \frac{1}{2} \left\{ r_{AB} \sqrt{1 - \frac{1}{4} \left(\frac{r_{AA^*} - r_{BB^*}}{r_{AB}} \right)^2} + r_{A^*B^*} \sqrt{1 - \frac{1}{4} \left(\frac{r_{AA^*} - r_{BB^*}}{r_{A^*B^*}} \right)^2} \right\} \quad (2.3)$$

Geçiş konumundaki uzaklık ve polarizasyon değerleri, moleküllerin normal haldeki özellikleri yardımı ile bulunabilir.

2.1.3 Polar bir Geçiş Konumu için kantitatif model



Yukarıda olduğu gibi dört merkezli reaksiyon için en uygun geçiş konumu modeli reaksiyonun dört merkezinin oldukça rigid, düzlemsel ve konveks dörtgenin köşelerinde yer aldığı durumdur. Reaksiyon dört bağın aynı anda değişmesi ile gerçekleşir. C-X ve C-H bağları oluşurken H-X ve C=C bağları kırılmakta ve polarize olmaktadır (Maltman vd., 1974). Dört merkezli geçiş konumunda H üzerinde δ^+ , X üzerinde δ^- kadar birer yük olduğu ve aynı zamanda olefinin bu atomlarına, yakın olan karbonlar üzerinde de aynı değerlerde yük ayrımı varlığı düşünülebilir. Bu yük dağılımında önce HX molekülünde $\mu_{HX} = \epsilon \delta_1 r_{HX}$ kadar bir dipol meydana gelir ve daha sonra bu dipol olefine etki ederek

orada da bir dipol oluşturur. α_{HX} HX molekülünün ortalama polarizasyonudur, dipolün meydana gelişinde harcanan enerji, E_μ , ile gösterilir (Benson ve Bose, 1963).

$$E_\mu = \frac{1}{2} \left(\frac{\mu_{HX}^2}{\alpha_{HX}} \right) = \frac{\varepsilon^2 \delta_1^2 r_{HX}^2}{2\alpha_{HX}} \quad (2.4)$$

Meydana gelen dipol r_a kadar uzaklıkta bulunan çifte bağa etki ederse olefindeki polarizasyon, α_c , μ_c momentini oluşturur. Bunun sonucunda meydana gelen enerji etkileşim enerjisi E_p dir.

$$E_p = -\frac{1}{2} \alpha_c \mu_{HX^2} / r_a^6 f(\theta) \quad (2.5)$$

Bu eşitlikte açıya bağlı olan $f(\theta)$ fonksiyonunun 1 e çok yakın olduğu kabul edilmiştir. μ_c momenti μ_{HX} momenti ile zıt yöndedir ve yaklaşık olarak aşağıdaki eşitlikle gösterilir.

$$\mu_c \sim \alpha_c \mu_{HX} / r_a^3 \quad (2.6)$$

Bu durumda katılma reaksiyonunun aktivasyon enerjisi dipol enerjisi etkileşim enerjisi ve itme enerjisinin toplamından oluşur.

$$E = E_\mu - E_p + E_R = \frac{1}{2} (\mu_{HX^2} / \alpha_{HX}) \left[1 - (\alpha_c \alpha_{HX} / r_a^6) \right] + E_R \quad (2.7)$$

itme enerjisi E_R Lennard-Jones a göre $E_R = B/r^{12}$ dır. Sonuç olarak aktivasyon enerjisi aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$E = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon^2 \delta_1^2 r_{HX}^2}{\alpha_{HX}} \left[1 - \frac{\alpha_c \alpha_{HX}}{r_a^6} \right] + \frac{B}{r_a^{12}} \quad (2.8)$$

Aktivasyon enerjisinin r_a ya göre bir maksimum değeri vardır. Bundan yararlanarak itme enerjisinin dipol-dipol teriminin yarısına eşit olduğu bulunur. Bu uç nokta için aktivasyon enerjisi aşağıdaki eşitlikle gösterilir.

$$E_w = \frac{1}{2}(\epsilon^2 \delta_i^2 r_{HX}^2 / \alpha_{HX}) [1 - (\alpha_e \alpha_{HX} / 2r_a^6)] \quad (2.9)$$

2.1.4 Geçiş konumundaki parametrelerin bulunması

2.1.4.1 Polarizasyon

Eşitlik (2.2) deki α_{AA^*} ve α_{BB^*} polarizasyonlar sabittirler. Bu nedenle değerleri normal haldeki polarizasyon ile yarı-iyon çiftine ait olan polarizasyon arasında ortalama bir değer olur. Bu ortalama değer bütün moleküller için normal haldeki polarizasyonun % 10 u kadar olduğu bilinmektedir.

2.1.4.2 Bağ uzunlukları

Eşitlik (2.2) de bulunan terimler atomlar arası uzaklıkların karesine bağlıdır. Bundan dolayı uzaklık seçiminin değerler üzerinde büyük bir etkisi vardır. Fakat atomlar arası uzaklıkların değerleri çok dar bir aralıkta değişim gösterir. Bu nedenle model zannedildiği kadar esnek değildir.

2.1.4.2.1 Karbon-karbon bağ uzunluğu

Olefinlere katılma reaksiyonlarında karbon-karbon, bağ uzunluğu üç elektronlu bir bağ uzunluğuna eşdeğerdir. Bunun sonucu olarak geçiş konumundaki bağ uzunluğu olarak benzendeki C-C bağ uzunluğu kullanılır.

2.1.4.2.2 A-A* ve B-B* bağ uzunlukları

Benson ve Bose ye (1963) göre bu bağ uzunlukları yarı iyon çiftinin normal hali ile tam-iyon çifti uzaklıklarının orta noktasında olduğu düşünülerek hesaplanır. Atomların bilinmeyen iyonik yarıçapları ayrıca bulunur.

2.1.4.3 Geçiş Konumu asimetrisi

Kırılan ve oluşan bağların özelliklerinin birbirine eşdeğer olmayışı, geçiş konumunda asimetrisinin oluşumu ile açıklanır. Geçiş konumunun özellikleri reaktiflere benzer. Reaksiyon ısısı sıfır olan sistemler için bu asimetri ortadan kalkar. Çünkü iki ve dört numaralı geçiş konumunun enerjileri birbirlerinin aynıdır. Reaksiyonun ekzotermikliği arttıkça geçiş konumunun Şekil 2.1 deki (V) halinin enerjisi (II) nolu halinden az olur. Bunlardan çıkarılan sonuç; reaksiyon ısısı sıfır olan bir reaksiyonun geçiş konumu için çizilmiş olan potansiyel enerji eğrisi geniş ve oldukça düze yakındır. Ekzotermiklik arttıkça reaksiyon daha yüksek enerjili reaktiflere doğru dönmüş olan bir pik oluşturur (Benson ve Bose, 1963).

2.2 Yarı-İyon Çifti Teorisi

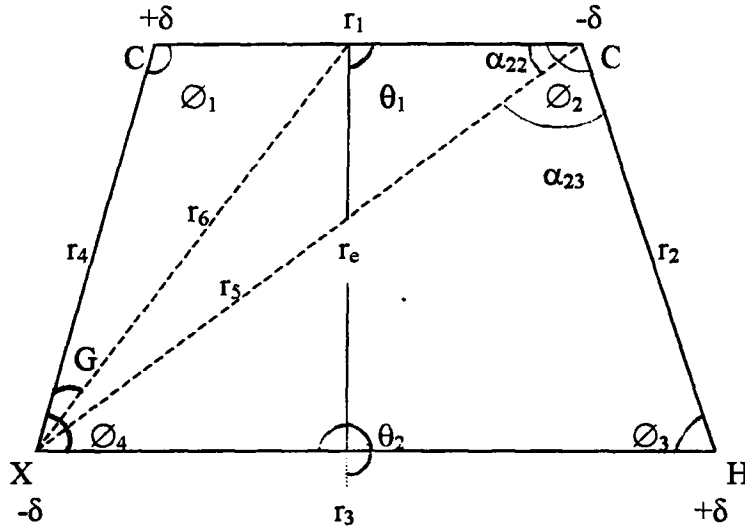
2.2.1 Teorinin gelişimi

Pek çok araştırmacı daha önceleri dört merkezli reaksiyonların aktivasyon enerjilerini yarı ampirik yöntemlerle hesaplamaya çalışmışlardır (Benson, 1976). Bu hesaplamaların hepsi esas olarak iki değişik geçiş konumu modeline dayanmaktadır. Bu modellerden ilki, Noyes tarafından kullanılmıştır (Maltman vd., 1974). Bu modelde reaksiyonda yer alan dört merkez arasında bulunan bağların bağ mertebelerinin korunduğu kabul edilmiştir.

Aktivasyon prosesi sırasında elektrik yüklerinin ayırımı söz konusu değildir. Noyes tarafından geliştirilmiş bu modelde gerçek hesaplama yöntemi sadece

$$AB+CD = AC+BD \quad (2.10)$$

şeklindeki eşitlikler için geçerlidir ve pek de iyi sonuç vermemektedir.



Şekil 2.2. Dört merkezli reaksiyonun geçiş konumu modeli

Geçiş konumu için kullanılan ikinci model, Benson ve Bose (1963) tarafından önerilmiştir. Bu modelde geçiş durumunda kırılan bağlar polarize olmakta, oluşan bağların merkezleri arasında hiç bir bağ etkileşimi bulunmamaktadır. Birbirine etki eden dört merkezin aynı düzlem üzerinde olduğu ve sonuçta meydana gelen dörtgenin de rigid olduğu kabul edilmiştir.

Geçiş konumunun polar karakteri oldukça mantıklıdır. Oluşmakta olan bağlar arasında van der Waals etkileşimlerinden başka etkileşimler vardır. Haugen ve Benson oluşmakta olan bağların mertebelerinin 0.18 civarında olduğunu saptamışlardır (Benson ve Haugen, 1965). Tschuikow-Roux ve arkadaşları yöntemin polar olefinlere de uygulanabileceğini saptamışlar ve yöntemi geliştirmişlerdir (Maltman vd., 1974; Tschuikow-Roux ve Maltman, 1975).

Yapılan tüm çalışmaların amacı; Benson, Bose ve Haugen in detaylı modelini geliştirmektir (Benson, S.W., Bose, A.N., 1963; Benson, S.W., Haugen, G.R., 1965). Modelin ana özellikleri korunarak aktivasyon işleminde reaktif ve ürünlerin normal haldeki özelliklerine bağlı olan enerji katkılarının hesaplanmasına çalışılmıştır.

2.2.2 Geçiş Konumu modeli

Dört merkezli reaksiyonlar için en uygun geçiş konumu modelinin dört atomik merkezli, rigid, düzlemsel ve konveks bir dörtgenin köşelerinde olduğu ispatlanmıştır. İncelenen dört bağın halini ve aynı zamanda bağların birbirlerine göre konumunu belirlemek için altı parametreye ihtiyaç vardır. Bunlardan dördü reaksiyona katılan dört bağın bağ mertebeleri n_i ($i=1,2,3,4$), beşincisi kırılmakta olan bağlar boyunca meydana gelen kısmi yük ayırımı değeri, (δ), altıncısı ise bağlar tarafından meydana gelen dörtgenin içi açılarından biri ($\angle_1$) dir.

Benson ve Bose'nin (1963) önerisine uygun olarak reaksiyon sırasında kırılan bağların polarize oldukları düşünülür. Oluşan bağların geçiş konumunda belirli bir ölçüde bağ meydana getirdikleri saptanmıştır. Kırılmakta olan iki bağın birbirlerine göre konumları ve dörtgenin ($\angle_1$) iç açı değeri şu şekilde hesaplanmıştır. Bazı yaklaşımlarla bağımsız değişkenlerin sayılarının azaltılması mümkündür.

Birinci yaklaşım: Eğer reaktiflerin moleküller arası etkileşimleri engellenmiyorsa; aralarındaki etkileşim doğrusal çekirdek sistemi için tanımlanmış olan Kihara Potansiyeli ile gösterilebilir. İncelenmekte olan reaksiyonlarda geçiş konumundaki bağlar oldukça küçüktür. Bundan dolayı çekirdekler arası uzaklık potansiyel enerjisi etkileşiminin sıfır olduğu, q_0 uzaklığından daha küçük olacaktır. Bu da kırılmakta olan bağlar arasındaki etkileşimin daima itici bir karakter taşıdığını gösterir. Bu sebeple, geçiş konumu için en dayanıklı hal, kırılmakta olan iki bağ arasındaki en kısa mesafenin maksimum olduğu haldir. Maltman ve Tschuikow-Roux gelişi güzel yerleştirilmiş doğru parçaları arasındaki en kısa uzaklığın hesaplanması için gerekli analitik ifadeyi elde etmişlerdir (Maltman vd., 1974; Tschuikow-Roux ve Maltman, 1975). Bu analitik ifadeyi kullanarak iç açı değeri nümerik olarak sürekli değiştirilip, çekirdekler arası uzaklığın olduğu değere karşı gelen açı hesaplanmıştır. Böylece sayısal olarak $\angle_1$ değeri belirlenebilir. Kısmi yük ayırımı (δ) nın değeri Benson ve Bose nin öne sürdükleri gibi kırılmakta olan iki bağ için aynıdır, fakat değiştirilebilir (Benson ve Bose, 1963).

İkinci yaklaşım: Bir kez kısmi yük ayırımı değeri (δ) bulunduktan sonra oluşmakta olan bağların bağ mertebeleri hesaplanır. Bu bağların bağ mertebeleri eşit kabul edilir.

Hesaplamada genel bağ mertebesi korunumu prensipleri kullanılır. Bu prensibe göre; geçiş konumundaki bağ mertebelerinin toplamı ve kısmi yük ayırımının toplamı başlangıçtaki mertebelerinin toplamına eşittir.

$$n_1^o + n_3^o = \sum_{i=1}^4 n_i + 2 \delta \quad (2.11)$$

Burada; n_i ve n_i^o bağın geçiş konumundaki ve reaktifteki bağ mertebesini göstermektedir.

Geçiş konumunun geometrisi Pauling Kuralı ile bulunur. Bu kural kısmi mertebeli bağların bağ uzunlukları hesaplanmasında kullanılır ve aşağıdaki eşitlikle gösterilir (Pauling, 1960).

$$r_i(n_i) = r_{is} - 0.26 \ln(n_i) \quad (2.12)$$

Bu eşitlikte;

$r_i(n_i)$: n_i mertebesindeki i bağının bağ uzunluğu,

r_{is} : İki atom arasındaki tek bağın uzunluğudur.

Benson ve arkadaşlarının önerisine uygun olarak geçiş konumunda kırılan bağ mertebeleri, reaktifteki mertebelerinden 0.5 daha az, oluşan bağların bağ mertebelerinin ise birbirine eşit olduğu kabul edilmiştir (Benson ve Bose, 1963; Benson ve Haugen, 1965). Bu yaklaşımlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

$$n_1 = n_1^o - 0.5 = 1.5 \quad (2.13)$$

$$n_3 = n_3^o - 0.5 = 0.5 \quad (2.14)$$

Eşitlik (2.11) deki korunum eşitliği kullanılarak;

$$n_f = n_2 = n_4 = (1-2\delta)/2 \quad (2.15)$$

olduğu yazılabilir.

2.2.3 Aktivasyon prosesine enerji katkıları

Reaksiyon sırasında merkezlere bağlı olan gruptaki bağların enerjilerinin değişmediği kabul edilerek verilen reaksiyonun aktivasyon enerjisi hesabı basitleştirilebilir.

Haugen ve Benson (1965) tarafından geliştirilmiş ve ispatlanmış bu kabul, reaksiyonda yer alan dört merkez arasındaki etkileşimlerin aktivasyon enerjisine bir katkısıdır. Dört bağın herbirinin reaktifteki halinden aktiflenmiş kompleksteki haline gelmesi için gerekli olan enerji, iki dipol arasındaki etkileşimden elde edilebilir. Bu sonuçtan enerji katkılarını hesaplamak için kullanılabilecek ifadeler çıkarılabilir. Şekil 2.2 de görüldüğü gibi kırılmakta olan bağlar 1 ve 3 altlıkları ile, oluşmakta olanlar ise 2, 4 altlıkları ile gösterilmiştir. Johston'un kısmi bağ enerjilerini hesaplamak için geliştirdiği yöntemle oluşan ve kırılan bağların enerjilerini hesaplamak mümkündür (Johston, 1966).

Özetle; mertebesi n kadar olan bir bağın enerjisi aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$D(n) = D(1)n^P \quad (2.16)$$

Burada;

$D(1)$: İki atom arasındaki tek bağın enerjisi

P : Ampirik bir faktördür.

İki atom arasındaki uzaklık sonsuz olduğu zaman enerjinin sıfır olduğu kabul edilir.

Mertebesi $n < 1$ ise P parametresi aşağıdaki eşitlikle hesaplanır.

$$P = \frac{0.26 \ln[D(1) / \epsilon_x]}{R_x - r_s} \quad (2.17)$$

Bu eşitlikteki;

r_s : İlgilenilen iki atom arasındaki tek bağın uzunluğu

ϵ_x : İncelenen atomla periyodik tablonun aynı sırasındaki asal gazlardan meydana gelen iki atomlu asalgaz kütlelerinin Lennard-Jones potansiyel çukur derinliği.

R_x : Aynı asalgaz kütlelerine karşı gelen bağ uzunluğudur.

Eşitlik (2.16) çifte bağlar için geçerli olduğuna göre buradan P değeri aşağıdaki eşitlikle gösterilebilir.

$$P = \ln [D(2)/D(1)] / \ln 2 \quad (2.18)$$

Burada;

D(2) : Reaktifteki C=C çifte bağının enerjisi

D(1) : Ürün olan moleküldeki C-C tek bağının enerjisidir.

Dört bağın oluşumundan kaynaklanan aktivasyon enerjisi toplanırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$E (\text{bağlar}) = \sum E_i = \sum_{i=1}^4 D_i (1) (n_i^{P_i} - n_i^o P_i) \quad (2.19)$$

Eşitlik (2.13) ve (2.15) in kullanılması ile,

$$E_1 = D_1 (1) (1.5^{P_1} - 2^{P_1}) \quad (2.20)$$

$$E_2 = D_2 (1) n_2^{P_2} \quad (2.21)$$

$$E_3 = D_3 (1) (0.5^{P_3} - 1) \quad (2.22)$$

$$E_4 = D_4 (1) n_4^{P_4} \quad (2.23)$$

olduğu yazılabilir ve burada $n_2 = n_4$ tür. Eşitlik (2.15) ile gösterilmiştir.

P_i ($i = 2, 3, 4$) eşitlik (2.17), P_1 diğerlerinden farklı olarak eşitlik (2.18) den hesaplanmıştır.

İki dipol arasındaki etkileşim; aynı büyüklükte kırılmakta olan bağların merkezinde bulunan iki nokta halindeki dipolün etkileşimi olarak düşünülebilir. Kısmi yük ayrımı değeri δ elektronik birimler cinsinden, uzaklıklar da $\text{\AA}$ cinsinden olursa dipol-dipol etkileşimi kcal/mol olarak aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$E_d = 332 r_1 r_3 \delta^2 [(\cos(\theta_1 - \theta_2) - 3 \cos \theta_1 \cos \theta_2)] / r_e^3 \quad (2.24)$$

Burada ;

θ_2 : Merkezler arası doğru ile uç bağ arasındaki açı.

r_e : Merkezler arası uzaklıktır.

$$\theta_1 = \frac{1}{2} (\pi - \varphi_2 + \varphi_1) \quad (2.25)$$

$$\theta_2 = \frac{1}{2} (3 \pi + \varphi_3 - \varphi_4) \quad (2.26)$$

φ_i ($i \neq 1$) φ_1 cinsinden yazmak mümkündür.

$$r_5 = (r_1^2 + r_4^2 - 2 r_1 r_4 \cos \varphi_1)^{1/2} = (r_2^2 + r_3^2 - 2 r_2 r_3 \cos \varphi_3)^{1/2} \quad (2.27)$$

$$\varphi_3 = \cos^{-1} [(r_2^2 + r_3^2 - r_1^2 - r_4^2 + 2 r_1 r_4 \cos \varphi_1) / 2 r_2 r_3] \quad (2.28)$$

$$\alpha_{22} = \cos^{-1} [(r_1^2 + r_5^2 - r_4^2) / 2 r_1 r_5] \quad (2.29)$$

$$\alpha_{23} = \cos^{-1} [(r_2^2 + r_5^2 - r_3^2) / 2 r_2 r_5] \quad (2.30)$$

$$\varphi_2 = \alpha_{22} + \alpha_{23} \quad (2.31)$$

$$\varphi_4 = 2\pi - \varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 \quad (2.32)$$

r_e dörtgenin kenar uzunlukları ve iç açıları cinsinden yazılabilir.

$$r_e = [r_6^2 + \frac{1}{4} r_3^2 - r_3 r_6 \cos (\theta_4 - G)]^{1/2} \quad (2.33)$$

$$G = \cos^{-1} [(r_4^2 + r_6^2 - \frac{1}{4} r_1^2) / 2 r_4 r_6] \quad (2.34)$$

$$r_6 = (r_4^2 + \frac{1}{4} r_1^2 - r_1 r_4 \cos \theta_1)^{1/2} \quad (2.35)$$

(2.25) ve (2.26) eşitlik (2.24) nolu eşitliğe konulur ise ;

$$E_d = 332 r_1 r_3 \delta^2 \{ 3 \sin [1/2 (\varphi_2 - \varphi_1)] \sin [1/2 (\varphi_4 - \varphi_3)] - \cos [1/2 (\varphi_1 + \varphi_4 - \varphi_3 - \varphi_2)] \} / re^3 \quad (2.36)$$

elde edilir.

r_i ($i = 1, \dots, 4$) ve φ_i cinsinden bilinmektedir.

Dört bağın oluşumundan kaynaklanan enerji ve dipol-dipol etkileşiminden elde edilen enerji toplanarak aktivasyon enerjisi hesaplanır.

$$E_a = E(\text{bağlar}) + E_d \quad (2.37)$$

2.2.4 Kısmi yük ayırım değerinin hesaplanması

Bu yöntemde, kısmi yük ayırımı tek bağımsız değişkendir. Değerinin belirlenmesinin arkasındaki gerçek bir dengelenme düşüncesidir. Böylelikle kırılmakta olan bağların polarizasyonu için gerekli olan enerji, oluşmakta olan bağlar tarafından verilen enerjiye eşittir. Bu durumda aktivasyon enerjisi en düşük enerjili yola karşı gelen enerji olur. Optimum enerji bakımından oluşmakta olan bağlarda, belirli bir bağlanmanın meydana geldiği düşünülür. Diğer bir deyişle bu bağların bağ mertebeleri, enerjinin düşük olabilmesi için daha yüksek olurlar. Eşitlik (2.11) de bağ mertebelerindeki artış δ 'de azalmaya neden olur. Bundan başka karbon-karbon bağını polarize etmek için gerekli olan E_1 enerjisi arttıkça buna karşı gelen P ve P_x^{ol} parametreleri de artar (Benson ve Haugen, 1965). Tüm bu düşünceler uygulandığında oluşmakta olan bağların mertebeleri, P_x^{ol} bağlı olarak artması ve böylece değerinin azalması beklenir. Belirli bir x için $n_3 = 0.5$ haline ulaşması için gereken enerji homolog seride sabittir. Bundan dolayı δ sadece olefinik bağın özelliğine bağlıdır. Bu bağın polarizasyonu için gerekli ifade eşitlik (2.19) da birinci terimle verilmiştir. Böylece $n_1 = 1.5 n_1^o = 2$ olarak hesaplanır.

$$E_1 = D_1(1) [1.5 P_1 - 2 P_1] = D_d(2) - D_d(1) [(1.5) P_1] \quad (2.38)$$

yazılabilir. Rahatlık olması için burada termodinamik bağ dissosiasyon enerjileri kullanılmıştır. Tek bağlar için $D_d(1) = -D(1)$ çift bağlar için $D_d(2) = -D(2) = -D(1) [(2)^P_1]$ bu tanımları ve eşitlik (2.18) den p_1 değerini eşitlik (2.38) e konularak aşağıdaki ifade elde edilebilir.

$$E_1 = D_d(2) - D_d(1) \exp \{ [\ln(1.5) \ln[D_d(2) / D_d(1)]] / \ln 2 \} \quad (2.39)$$

E_1 in $D_d(1)$ e göre türevi,

$$dE_1 / dD_d(1) = f [(\ln 1.5 / \ln 2) - 1] < 0 \quad (2.40)$$

dır ve bu eşitlikte

$$f = \exp \{ [\ln(1.5) \ln[D_d(2) / D_d(1)]] / \ln 2 \} \quad (2.41)$$

dır.

Eşitlik (2.40) a göre $D_d(1)$ arttıkça E_1 azalmaktadır.

Fakat eşitlik (2.16) ya göre sabit çifte bağ dissosiasyon enerjisi için $D_d(1)$ arttıkça buna karşı gelen P faktörünün azalması gerekir.

Olefin + HX $\longrightarrow$ RX reaksiyonu için bir karbon-karbon bağının P faktörü sistemin bir iç indikatörü şeklinde rol oynar ve geçiş durumundaki polarizasyonun ne derece kolay olup olmadığını gösterir. Bu nedenle aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$\delta_x^{ol} = \delta_x^e - \beta(P_x^{ol} - P_x^e) \quad (2.42)$$

Bu eşitlikte δ_x^e , P_x^e $C_2H_4 + HX \longrightarrow C_2H_5X$ reaksiyonuna ait kısmi yük ayırımı ve bu reaksiyondaki karbon-karbon bağı için P faktörüdür. δ_x^e değeri deneme ve yanılma yöntemiyle deneysel değerlere uyacak şekilde hesaplanmıştır. β faktörü ise,

Propen + HX $\longrightarrow$ C₃H₇X reaksiyonunun aktivasyon enerjisi kullanılarak eşitlik (2.42) de çözülerek bulunur. β faktörü reaksiyonun özelliğine bağlıdır. X polar olmayan bir olefinin uçlarında bulunan karbonlara bağlandığında $\beta = 0.415$ dir. Uçta olmayan karbonla bağlandığında ise sterik engelleri hesaba katabilmek için β_s değeri kullanılır. Halojenlenmiş bir olefin için halojenin indüktif etkisini hesaba katabilmek için de β_i değeri kullanılır.

$$\beta_s = -0.2160 + 0.9204 r_x^e \quad (2.43)$$

$$\beta_i = 0.5807 - 0.07889 (en)_x \quad (2.44)$$

Burada ;

r_x^e : x atomunun A° birimleri cinsinden kovalent yarıçapı

$(en)_x$: x atomunun elektronegativitesi

3. MOLEKÜLER ORBİTAL HESAPLAMALARI

3.1 Giriş

Moleküler orbital hesaplamalarının ana amacı atomların ve moleküllerin elektronik yapılarını belirlemektir. Bu hesaplamalar esas olarak aşağıda sıralanmış olan aşamalardan oluşurlar;

- i) Sistemin Hamilton operatörü yazılır ve Schrödinger denklemi kurulur.
- ii) Dalga fonksiyonu için uygun bir matematiksel fonksiyon seçilir ve bu fonksiyonun değişken parametreleri bulunur.
- iii) Parametrelerdeki değişkenlere göre;

$$E = \frac{\int \Psi^* H \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \quad (3.1)$$

eşitliğinin minimum değeri hesaplanır. Bu eşitlikte H, Hamilton operatörü, E, molekülün enerjisi, Ψ , moleküler dalga fonksiyonu, Ψ^* ise dalga fonksiyonunun eşlenik kompleksidir (Levine, 1983).

Günümüzde moleküler orbital hesapları için kullanılmakta olan başlıca iki esas yöntem bulunmaktadır.

- 1) Ab initio yöntemler
- 2) Yarı ampirik yöntemler

Ab initio hesaplamalarda, dalga fonksiyonu için bir model seçilir ve Schrödinger denklemi sadece ana sabitler ve atom numaraları kullanılarak çözülür. Yöntemin güvenilirliği dalga fonksiyonu için seçilen modele bağlıdır. Ancak, büyük moleküller için hassas ab initio hesaplamalarının yapılması bilgisayar kaynakları bakımından çok yüksek maliyet

gerektirir. Bu nedenle; daha çok sayıdaki molekülün yapısını belirleyebilmek için “yarı ampirik yöntemler” geliştirilmiştir. Bu yöntemler, bazı yaklaşımlara göre Hamilton operatörünün basitleştirilmiş şeklini kullanırlar. Aynı zamanda, deneysel bulgulara dayalı özel parametrelere ihtiyaç vardır.

İki yöntem sonucunda da esas olarak elektronik dalga fonksiyonu ve elektronik enerji hesaplanır. Daha sonra, bu büyüklüklere dayalı olarak molekülün tüm fiziksel ve kimyasal bilgileri elde edilebilir. Örneğin; dayanıklı bir molekülün en düşük enerjisi bu molekülün denge yapısına karşı gelir ve bu şekilde moleküldeki tüm bağ uzunlukları ve bağ açıları hesaplanmış olur. Ayrıca, bir reaksiyonda meydana gelen geçiş konumu komplekslerinin geometrik yapıları ve enerjileri de aynı yöntemlerle bulunabilir.

3.2 Schrödinger Denklemi

Bir molekülün Schrödinger denklemi en kısa yazılış biçimi ile;

$$H \psi = E \psi \quad (3.2)$$

dır (Hanna, 1981). Moleküler sistemin Hamilton operatörü, elektronların ve çekirdeklerin kinetik enerji operatörleri, molekülde yer alan tüm yüklü tanecikler arasındaki elektrostatik etkileşimler, çekirdeklerin ve elektronların spin ve orbital hareketlerinden kaynaklanan manyetik momentler arasındaki etkileşimleri içerir. Bu nedenle, moleküler orbital hesaplamaları yapılırken moleküle ait olan Hamilton operatörünün tamamı kullanılmaz. Hamilton operatörü, sistemlerin toplam enerji operatörü olup, dalga fonksiyonu ve sistemin toplam enerjisini bulmak için kullanılır. Dalga fonksiyonu, Hamilton operatörünün öz fonksiyonu, sistemin enerjisi ise özdeğeridir (Çınar, 1988). İleride açıklanacak olan bazı yaklaşımların kullanımı ile çekirdeklere ait olan kinetik enerji operatörleri ihmal edilir ve manyetik etkileşimlerin olmadığı kabul edilir. Sonuçta, molekülün elektronik enerjisi E' 'ye karşılık gelen Hamilton operatörü;

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{i=1}^n (Z_{\mu} / r_{i\mu}) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n 1 / r_{ij} \quad (3.3)$$

şeklini alır (Lowe, 1993). Bu eşitlikte i ve j altlıkları n tane elektron için, μ ise N tane çekirdek için kullanılmıştır. Eşitlik (3.3) deki birinci terim elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim çekirdekler ile elektronlar arasındaki Coulomb çekme enerjisini, üçüncü terim ise elektronlar arasındaki itme enerjisini göstermektedir. Diğer taraftan çekirdekler arasındaki itme enerjisi bu eşitliğe konulmamıştır. Çekirdekler arasındaki itme enerjisi;

$$V_m = \sum_{\mu=1}^{N-1} \sum_{\nu=\mu+1}^N (Z_\mu Z_\nu / r_{\mu\nu}) \quad (3.4)$$

dır. Bu eşitlikte V_m çekirdek-çekirdek itme enerjisini, Z çekirdeklerin atom numarasını, r ise çekirdekler arası uzaklığı göstermektedir. Moleküldeki toplam çekirdek sayısı N dir. μ , ν altlıkları çekirdekler için kullanılmıştır.

3.3 Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Ab initio yöntemler ve kuantum mekaniksel yarı ampirik yöntemlerin ikisi de Born-Oppenheimer yaklaşımına dayanır. Bu yaklaşımın kullanılması ile hesaplamalar büyük ölçüde kolaylaştırılmış olur.

Born-Oppenheimer yaklaşımı elektronlar ve çekirdekler arası kütle farkına dayanır. Bu farktan dolayı elektronlar çekirdeklere kıyasla çok büyük bir hızla hareket ederler. Bu nedenle, Schrödinger denklemini molekülde bulunan tüm tanecikler için çözmek yerine, çekirdekleri sabit noktalarda kabul ederek, sadece çekirdeklerin bu belirli yerlerinden doğan etki alanı içindeki elektronlar için çözmek yeterlidir (Lowe, 1993).

Buna göre moleküler dalga fonksiyonu,

$$\Psi = \Psi_N \cdot \Psi_e \quad (3.5)$$

şeklinde yazılabilir. Burada, Ψ_N çekirdeklerin hareketini gösteren nükleer dalga fonksiyonu, Ψ_e ise elektronların hareketini gösteren elektronik dalga fonksiyonudur. Ψ_N

ihmal edilirse moleküler dalga fonksiyonu olarak sadece ψ_e kullanılabilir. Born-Oppenheimer yaklaşımının kullanılması ile molekülün enerjisi,

$$E = \int \Psi^* H \Psi d\tau \quad (3.6)$$

eşitliği ile gösterilebilir. Bu eşitlikte ψ moleküldeki tüm elektronların hareketini gösteren dalga fonksiyonu, H ise çekirdeğin etki alanı içinde hareket etmekte olan elektronların toplam enerji operatörüdür.

Daha sonra çekirdeklerin yerleri değiştirilerek aynı hesaplamalar tekrar edilebilir ve bu şekilde molekülün potansiyel enerji yüzeyi elde edilebilir. Born-Oppenheimer yaklaşımı sadece normal haldeki moleküller için güvenilir, ekzite haller için güvenilirliği azdır.

3.4 Varyasyon Teoremi

Bu teorem molekülün gerçek dalga fonksiyonu yerine uygun olan yaklaşık bir fonksiyonun kullanılmasını sağlar.

Schrödinger denkleminin özelliğinden dolayı, Eşitlik (3.6)'da ψ yerine yaklaşık bir dalga fonksiyonu kullanılır ise (3.7) eşitliğindeki integralin değeri molekülün normal halindeki enerjisinden daima daha büyük olur.

$$\int \Phi^* H \Phi d\tau > E_0 \quad (3.7)$$

Burada, Φ elektronların hareketini gösteren yaklaşık dalga fonksiyonu, E_0 ise molekülün normal halindeki mümkün olan en düşük enerjisini göstermektedir.

Bu eşitlik varyasyon teoremidir ve integralin minimum değeri, molekülün enerjisinden biraz daha yüksek olmakla birlikte gerçek değerine oldukça yakındır. Varyasyon teoremi ile moleküler orbital dalga fonksiyonu ve molekülün enerjisi hesaplanabilir (Hanna, 1981).

3.5 Atomik Orbitalerin Lineer Kombinasyonu, (LCAO) Yöntemi

Moleküllerin gerçek dalga fonksiyonları yerine kullanılabilecek uygun bir dalga fonksiyonu yazmak için kullanılan en yaygın yöntem LCAO, “Atomik Orbitalerin Lineer Kombinasyonu” yöntemidir.

Bu yönetime göre, bir molekülde bulunan çekirdekler birbirlerinden çok uzak mesafelerde iseler kovalent bağları oluşturan elektronların atomik orbitallerde bulundukları kabul edilir. Bu nedenle, LCAO metodunda molekülün dalga fonksiyonu, kendisini oluşturan atomların dalga fonksiyonlarının toplamı olarak yazılabilir (Levine, 1983).

$$\psi = C_1\chi_1 + C_2\chi_2 + \dots + C_n\chi_n \quad (3.8)$$

Burada, ψ molekül orbital dalga fonksiyonu, $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n$ atomik orbital dalga fonksiyonları, $C_1, C_2, \dots, C_n$ ise katsayılarıdır. Bu eşitlikte gerçek dalga fonksiyonuna en yakın dalga fonksiyonunun bulunması için $C_1, C_2, \dots, C_n$ katsayılarının uygun şekilde belirlenmesi gerekir. Molekülün normal haldeki enerjisi minimum değerindedir. Bu nedenle, dalga fonksiyonunun katsayıları enerjiyi minimum yapacak şekilde belirlenir. Bunun için de önce molekülün enerjisi hesaplanır. Molekülün Schrödinger denklemi (3.2) eşitliğinde olduğu gibidir. Bu eşitliğin her iki tarafı ψ^* ile çarpılır, $-\infty, +\infty$ arasında integral alınır ve enerji, E çözülür ise;

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (3.1)$$

olduğu bulunur. Molekül orbital dalga fonksiyonu ψ nin (3.8) eşitliğindeki karşılığı yerine konulup gerekli düzenlemeler yapıldıktan sonra ; elde edilen denklemler homojen bir denklem sistemi oluştururlar. Bu denklemleri sağlayan E değeri, katsayı determinantı sıfıra eşitlenerek bulunur.

$$\begin{vmatrix}
 H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots\dots\dots & H_{1n} - ES_{1n} \\
 H_{21} - ES_{21} & & & \\
 H_{31} - ES_{31} & & & \\
 \vdots & & & \\
 H_{n1} - ES_{n1} & & & H_{nn} - ES_{nn}
 \end{vmatrix} = 0 \quad (3.9)$$

Bu determinanta molekülün “seküler determinantı” denir. (3.9) eşitliği ile gösterilen seküler determinanta;

$$H_{ij} = \int \chi_i H \chi_j d\tau \quad (3.10)$$

$$S_{ij} = \int \chi_i \chi_j d\tau \quad (3.11)$$

dır. χ_i ve χ_j atomik orbitalleri göstermektedir. Determinantın açılımı bir polinom verir. Polinomun kökleri ise bir seri E, enerji değeridir. En düşük değerler molekülün normal haline ait olan orbital enerjileridir. Bu değerlerin doğruluğu seçilen fonksiyona ve H’ın yazılışına bağlıdır.

3.6 Hartree-Fock Alan, HF-SCF Yöntemi

Ab initio yöntemlerin ve yarı ampirik kuantum mekaniksel yöntemlerin çoğunun başlangıç noktası Hartree-Fock alan yöntemidir. Yöntem ilk olarak D.R. Hartree tarafından ortaya atılmış ve daha sonraları V. Fock ve J.C. Slater tarafından geliştirilmiştir (Atkins ve Friedman, 1997).

Moleküler orbital hesaplarını en karmaşık hale getiren elektron-elektron itme enerjisinin varlığıdır. Bu enerji elektron-elektron uzaklığı olan r_{ij} ye bağlıdır. Hartree-Fock alan teorisinin dayandığı yaklaşım, moleküldeki bir elektronun, diğer elektronların ve çekirdeklerin etkilerinden doğan enerjinin ortalaması kadar enerjili küresel bir alan içinde hareket ettiğidir. Bu yaklaşım kullanılarak Schrödinger denklemi sadece bu elektron ve

ortalama potansiyel enerji için çözülür. Bu çözümde, kürenin içindeki toplam elektrik yükünün elektronun yerine bağlı olduğu, elektron ile çekirdek arasındaki uzaklık değiştiğinde bu yükünde değişeceği kabul edilir. Bu yaklaşım, diğer elektronların dalga fonksiyonlarının bilindiğini kabul eder. Gerçekte bu doğru olmadığından hesaplamalar dalga fonksiyonlarının yaklaşık şekillerinden başlar. Schrödinger denklemi bu elektron için çözülür ve hesaplamalar atom veya moleküldeki tüm elektronlar için tekrarlanır. Birinci hesaplama aşamasının sonunda moleküldeki tüm elektronlar için geliştirilmiş dalga fonksiyonları elde edilir. Bu fonksiyonlar kullanılarak ortalama potansiyel enerji hesaplanır ve hemen ardından ikinci hesaplama aşamasına geçilir. Hesaplamalara, bir aşama sonunda elde edilen geliştirilmiş dalga fonksiyonları aşamanın başlangıcındaki dalga fonksiyonları ile aynı kalıncaya kadar devam edilir.

3.6.1 Hartree-Fock eşitlikleri

Moleküler orbital dalga fonksiyonu, Φ , için genellikle atomik orbitallerin lineer kombinasyonu başlangıç şekil olarak seçilir. Atomik orbitaller, χ , ile gösterilirse moleküler orbital için seçilen dalga fonksiyonu,

$$\Phi_i = \sum_j c_{ij} \chi_j \quad (3.12)$$

şeklinde yazılabilir. Varyasyon teoreminin kullanımı ile Schrödinger denklemi,

$$F\Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \quad (3.13)$$

şeklini alır. Bu tür eşitliklere “Hartree-Fock eşitlikleri” F’ye ise “Fock operatörü” denir (Lowe, 1993). Fock operatörü F’i veren ayrıntılı eşitlik aşağıda gösterilmiştir.

$$F(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\mu} (z_{\mu} / r_{\mu 1}) + \sum_{j=1}^n (2J_j - K_j) \quad (3.14)$$

J_j ve K_j sembolleri Hamilton operatöründeki $1/r_{ij}$ terimi ile ilgili olan operatörlerdir. J_j , yük bulutları arasındaki itmeye ait olan enerji terimleri içerdiğinden Coulomb operatörü olarak bilinir. J_j nin tam karşılığını veren eşitlik,

$$J_j = \int \Phi^*(2)(1/r_{12})\Phi_j(2)d\tau(2) \quad (3.15)$$

şeklindedir. K_j değişim integrallerini meydana getirdiğinden değişim operatörleri olarak bilinir. Etkilediği bir $\Phi_j(1)$ dalga fonksiyonuna bağlı olarak,

$$K_j\Phi_i(1) = \int \Phi_j^*(2)(1/r_{12})\Phi_i(2)d\tau(2)\Phi_j(1) \quad (3.16)$$

şeklinde yazılabilir.

3.13 eşitliğinden de görüldüğü gibi Φ moleküler orbitalleri Fock operatörünün özfonksiyonlarıdır ve gerçekte Fock operatörü Hamilton operatöründen başka bir şey değildir. Ancak Fock operatörü, F , ile Hamilton operatörü, H , arasında çok önemli bir farklılık bulunmaktadır. Fock operatörünün kendisi Φ moleküler orbitalinin bir fonksiyonudur. “F” in yazılabilmesi için J_i ve K_i operatörlerinin bilinmesi gerekir. Fakat bu iki operatör de F ’in özdeğeri olan Φ moleküler orbitalini içermektedir. Sonuç olarak F ’i bulabilmek için Φ ’ye, Φ ’yi bulabilmek için de F ’e gerek vardır. Bu problemi çözebilmek için bir iterasyon yapılır. Önce, Φ , moleküler orbitallerinin bir başlangıç şekli tahmin edilir. Daha sonra bu moleküler orbitaller kullanılarak Fock operatörü yazılır. Fock operatörünün kullanımı ile yeni, Φ' , moleküler orbitalleri bulunur ve sonra sırasıyla yeni moleküler orbitallerin kullanılması ile, yeni bir Fock operatörü yazılır. Bu işlem iterasyonun iki aşamasında da elde edilen, Φ moleküler orbitalleri aynı kalıncaya kadar devam eder. Bu durumda çözümlere “kendince yeterli” denir ve bu nedenle yöntem de kendince yeterli alan (SCF) yöntemi denir.

3.6.2 Toplam elektronik enerji

Hartree-Fock eşitliğindeki ϵ_i ;

$$\epsilon_i = \int \Phi_i^* F \Phi_i d\tau \quad (3.17)$$

integrali ile hesaplanır. Bu integralin sonucunda;

$$\varepsilon_i = H_{ii} + \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.18)$$

elde edilir. H_{ii} , Φ_i deki elektronun ortalama kinetik enerjisi ve çekirdek-elektron etkileşim enerjisinin toplamını göstermektedir. Bu eşitlikteki J_{ij} ve K_{ij} terimleri aşağıdaki eşitliklerle tanımlanırlar;

$$J_{ij} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_i J_j \Phi_i d\tau \quad (3.19)$$

$$K_{ij} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_i K_j \Phi_i d\tau \quad (3.20)$$

Bu eşitlikteki J_{ij} Coulomb ve K_{ij} değişim integralleri tüm elektronik etkileşim enerjisini içermektedir. Sembollerdeki J altlığı, tüm moleküler orbitalleri kapsamaktadır. Eşitlikteki toplam $J=i$ olduğu durum için de geçerlidir. Bu da; Φ_i deki elektronla, Φ_i de bulunan diğer elektronun etkileşimine karşı gelir. Aynı orbitalde yer alan elektronların, spinlerinin zıt yönde olması gerektiğinden bu etkileşim için değişim enerjisi yoktur. Sonuç olarak; ε_i , Φ_i de bulunan bir elektronun kinetik enerjisini ve ayrıca moleküldeki çekirdekler ve diğer elektronlar arasındaki itme enerjilerinin tamamını içerir. Bu değere “orbital enerjisi” veya “tek elektron enerjisi” denir (Atkins ve Friedman, 1997).

Molekülün toplam elektronik enerjisinin, tek elektron enerjilerinin toplamı olduğu düşünülebilir. Ancak SCF yönteminde durum farklıdır. İki elektronlu bir sistemi örnek olarak alalım. 1. elektronun enerjisi, kinetik enerjisi, çekirdeğin çekme enerjisi ve 2. elektron ile aralarında olan itme enerjisinin toplamından oluşur. Aynı şekilde, 2. elektronun enerjisi de kinetik enerjisi, çekirdeğin çekme enerjisi ve 1. elektron ile aralarında olan itme enerjisinin toplamından oluşmaktadır. Bu iki enerji toplanacak olursa elektronların kinetik enerjileri ve çekirdeğin çekme enerjisi tam olarak hesaba katılmış olur. Fakat elektronlar arası etkileşimler gerçek değerlerinin iki katı kadar toplama katılmış olur. Bu nedenle, tek

elektron enerjilerinin toplamı alınır, toplam enerjiden daha büyük olan bir enerji elde edilir. Bu fazlalığın, aşağıdaki eşitlikte olduğu gibi, toplamdan çıkarılması gereklidir.

$$E_{elec} = \sum_{i=1}^n [2\epsilon_i - \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij})] \quad (3.21)$$

3.6.3 Kısıtlanmış ve kısıtlanmamış Hartree-Fock hesaplama yöntemleri

Kapalı-kabuklu sistemlerdeki elektron sayısı her zaman çifttir ve her orbital bir çift elektronla tamamen dolmuştur. Bu tür sistemler için Hartree-Fock hesaplamaları yapılırken her bir çift elektrondan α spinli olanların spin-orbital uzay bileşenlerinin aynı ve β spinli elektronların da spin-orbital uzay bileşenlerinin aynı olduğu kabul edilir. Bu durumda yapılan hesaplama “kısıtlanmış Hartree-Fock”, RHF hesapları denir. Tamamen dolmamış orbitalleri olan sistemlerde ise kullanılabilecek bir yöntem “kısıtlanmamış Hartree-Fock” (UHF) hesaplamalarıdır. Bu durumda spin-orbital bileşenlerinin aynı olduğu kısıtlaması ortadan kaldırılır (Lowe, 1993). Özellikle radikaller ile hesap yapılırken UHF yönteminin kullanılması gerekli olmaktadır.

3.7 Yarı-Ampirik Yöntemler

3.7.1 Giriş

Şimdiye kadar açıklanmış olan hesaplama yöntemlerinin çok sayıda elektron içeren büyük moleküllere uygulanması imkansızdır. Moleküldeki elektron ve çekirdek sayısı arttıkça 3 ve 4 merkezli iki elektron integrallerinin sayısı çok fazlalaşır. Bilgisayarın gelişimi ab initio hesaplamaların yapılabilmesini sağlamış olsa da polimer ve biyolojik moleküller gibi düzinelerce atom içeren büyük moleküller için bu yöntemler hala kullanılmamaktadır. Bu nedenle yarı-ampirik yöntemlerin geliştirilmesi zorunlu olmuştur.

Yarı-ampirik yöntemler bazı yaklaşımlara ve deney sonuçlarına dayalı olan bazı parametrelere ihtiyaç duyarlar. Bu yöntemler, Hartree-Fock SCF hesaplama yönteminin, esasına dayanırlar. Bazı yaklaşımlar yapılarak Fock matrisinin hesaplaması kolaylaştırılmıştır. Yöntemlerin güvenilirliği herşeyden önce parametrelerin doğru olmasına bağlıdır. Günümüzde yarı-ampirik yöntemler yaygın olarak kullanılan popüler

yöntemler olmakla birlikte yeterli deneysel bilginin olmaması uygulamalarında problemler çıkarmaktadır. Ayrıca parametrelerin optimize edilmesi çok fazla zaman almakta, birden fazla parametrenin aynı anda optimize edilmesi bazı zorluklar çıkarmaktadır. Çünkü bazı parametreler birbirine bağlıdır. Biri optimize edilirken yapılan değişiklik diğer parametrelerinde değişmesine neden olur.

Kuantum mekaniksel yarı-ampirik yöntemler ilk olarak konjuge π sistemli moleküller için geliştirilmiştir. Aşağıda gelişim sırasına göre yarı-ampirik yöntemler açıklanmıştır.

3.7.2 π Yaklaşımı

Konjuge π sisteme sahip moleküllerde kullanılmak üzere ilk geliştirilen yaklaşım π yaklaşımıdır (Hanna, 1981). Bu yaklaşıma göre bir moleküldeki σ ve π elektronları birbirinden farklı düşünülür. σ bağları lokalize bağlar olarak kabul edilir. Bu bağları oluşturan elektronlar sadece σ bağının yer aldığı iki atomu etkilerler. π bağları ise hareketli elektronlardan oluşmuşlardır. Bu nedenle π bağları delokalize bağlar olarak bilinir. Bu bağları oluşturan elektronlar sadece bağın bulunduğu atomları değil moleküldeki tüm atomları etkilerler. Bu gerçeğe dayanılarak moleküler orbital hesaplamaları için sadece π elektronları hesaba katılır ve Hamilton operatörü yaklaşık olarak sadece π elektronları için yazılır. σ elektronlarının Hamilton operatöründeki tek etkisi potansiyel enerji teriminde yer alır. Bu enerji, π elektronlarının etkisi altındaki potansiyel enerjisidir.

3.7.3 Hückel moleküler orbital (HMO) yöntemi

Hückel Moleküler Orbital, HMO, yönteminde tüm yarı-ampirik yöntemlerin karakteristik özelliği olan Hamilton operatörünün yaklaşık bir şekli kullanılır. Ayrıca bu yöntemde seküler determinantdaki integraller için bazı yaklaşık değerler kullanılır. Bunlara genel olarak “Hückel Yaklaşımları” adı verilir (Lowe, 1993).

$$S_{ij} = \int \chi_i \chi_j d\tau \quad (3.11)$$

şeklindeki integrallere çakışma integralleri adı verilir. Çakışma integralleri elektronun i ve j atomlarında bulunma ihtimalini gösterir. $i=j$ ise atomik orbital dalga fonksiyonları normalize fonksiyonlar olduklarından çakışma integrali $S_{ij}=1$ dir.

$$i = j, S_{ij} = \int \chi_i \chi_j d\tau = 1 \quad (3.22)$$

$i \neq j$, ise moleküler orbitalin oluşumunda iki farklı atomun orbitalleri kullanılmaktadır. Atomlar birbirinden uzaklaştıkça çakışma integralinin değeri sıfıra yaklaşır. Hückel yaklaşımlarına göre i ve j farklı atomlar olduklarında çakışma integrali sıfır olarak kabul edilir. Gerçekte ise iki komşu atom için çakışma integralinin değeri 0.3 civarındadır (Lowe, 1993). Hückelin bu yaklaşımı iyi bir yaklaşım olmamakla beraber kalitatif inceleme açısından çok büyük bir yanlışlığa neden olmamaktadır.

$i = j$ için,

$$H_{ij} = \int \chi_i H \chi_j d\tau \quad (3.10)$$

veya

$$H_{ji} = \int \chi_j H \chi_i d\tau \quad (3.23)$$

integralleri “Coulomb integralleri” olarak isimlendirilir. Coulomb integralleri, elektronların i veya j atomunun atomik orbitalindeki enerjisini gösterir. Bu enerjiye, molekülde bulunan diğer çekirdeklerin etki etmediği kabul edilir. Coulomb integrali α ile sembollenir;

$$H_{ii} = \alpha \quad (3.24)$$

α çekirdeğin elektrik yüküne ve orbitalin cinsine bağlıdır.

i ve j farklı atomlar olduğunda ;

$$i \neq j \quad H_{ij} = \int \chi_i H \chi_j d\tau = \beta \quad (3.25)$$

şeklindeki integraller “rezonans integralleri” dir ve β ile gösterilirler. Rezonans integralleri, elektronların i ve j atomlarının ikisinin birden etki alanı içindeki enerjilerini gösterirler. Rezonans integralinin değeri β , atomlar arasındaki uzaklığa bağlıdır. Atomlar arasında bir bağ yok ise, atomik orbitallerin etkileşimi çok küçüktür. Hückel yaklaşımlarında bu küçük etkileşim sıfır olarak kabul edilir;

$$H_{ij} = 0 \quad (3.26)$$

dır. Çok atomlu bir molekülde bulunan bütün bağların rezonans integralleri birbirinin aynı ise, bu bağların uzunlukları birbirine eşit, moleküldeki çekirdeklerin hepsi birbirinin aynı ve moleküldeki tüm bağlar ayrı cinsteki atomik orbitallerden meydana gelmiş demektir. α ve β elektronların enerjisini gösterdiğinden ikisi de negatif büyüklüklerdir.

3.7.4 Diferansiyel çakışmanın tümüyle ihmali (CNDO)

Yarı ampirik yöntemlerin gelişimleri J.A. Pople ve M.J. Dewar'ın (Atkins ve Friedman, 1997) çalışmaları sonucu büyük ilerleme kaydetmiştir. Geliştirilen yöntemlerde sadece π elektronları için hesap yapılmamış valens elektronları da hasaba katılmıştır. Hesaplamaları zor olan 3 ve 4 merkezli integraller tamamen ihmal edilmiş 1 ve 2 merkezli integraller ise gelişim sırasında öncelikle sıfır olarak kabul edilmiş daha sonraları ise atomik spektrumlara dayalı bazı yeni fonksiyonlar kullanılmıştır.

Bu yöntem literatürde CNDO yöntemi olarak geçer (Zerner, 1990). CNDO, ab initio hesaplamalarda kullanılan integrallerin büyük bir kısmını ihmal etmiştir. Geriye kalan integralleri ise basit ifadeler kullanarak yaklaştırmıştır.

En eski yöntem diferansiyel çakışmanın tümüyle ihmali yöntemidir. İki atomik orbital arasındaki diferansiyel çakışma dS iki atomik orbital dalga fonksiyonu χ_A ve χ_B nin küçük hacim elemanı dV içindeki çarpımlardır.

$$dS = \chi_A \chi_B dV \quad (3.27)$$

Diferansiyel çakışmanın sıfır olabilmesi için tek koşul atomik orbital dalga fonksiyonlarından birinin veya ikisinin birden dV hacim elemanı içinde sıfır olmasıdır. Sıfır diferansiyel çakışma (ZDO) iki fonksiyonun birbirlerine değmedikleri anlamına gelir. Bu durumda çakışma integrali S'de sıfıra eşittir. ZDO yaklaşımının en belirgin özelliği bütün 3 ve 4 merkezli integralleri sıfır yapmasıdır.

CNDO'da kullanılan yaklaşımlar aşağıda sıralanmıştır ;

- 1) Değişik atomik orbitalleri içeren tüm çakışma integralleri sıfır olarak kabul edilir. Bu yaklaşım seküler eşitliği basite indirger.
- 2) Değişik atomik orbitallerden kaynaklanan tüm yük bulutları ihmal edilir. Bu yaklaşım sonucunda çok merkezli iki elektron integrallerinin çoğu elimine edilmiş olur.
- 3) Bir çift atom arasındaki tüm iki merkez iki elektron integralleri birbirine eşit kabul edilir. Bu değer γ_{AB} ile gösterilir. γ_{AB} , A ve B atomlarına ve aralarındaki uzaklık R_{AB} 'ye bağlıdır.
- 4) Belirli bir atom çifti için tüm elektron çekirdek etkileşimleri eşit kabul edilir.
- 5) Rezonans integralleri, çakışma integralleri ile orantılı kabul edilir.

Genelde yarı ampirik yöntemler atomik orbitallerin lineer kombinasyonundan oluşan moleküler orbitalleri kullanırlar.

CNDO yöntemi bu yaklaşımları kullanarak yapacağı hesaplama ile değişik atomları belirler, üç boyutlu geometrilerini verir, atomların elektrik yüklerini ve enerji düzeylerini belirtir.

Kısa bir süre sonra CNDO yönteminin en önemli eksikliği ortaya çıkarıldı. Buna göre bir kaç angstrom uzaklıkta bulunan iki nötral atom da birbirlerini çekebilirlerdi. Bunu düzeltmek için elektron-çekirdek etkileşimi aşağıdaki eşitlikte olduğu gibi değiştirilmiştir.

$$V_{AB} = Z_B \cdot \gamma_{AB} \quad (3.28)$$

Bu eşitlikte ; V_{AB} , elektron-çekirdek etkileşimi, Z_B , B atomunun atom numarası, γ_{AB} , A ve B atomlarının ve aralarındaki uzaklık R_{AB} nin bir fonksiyonudur. Bu şekilde elde edilen

yöntem CNDO/2 olarak isimlendirilir (Zerner, 1990). İki yöntemde de çekirdek-çekirdek etkileşiminin enerjisi,

$$E_{AB} = Z_A \cdot Z_B / R_{AB} \quad (3.29)$$

eşitliği ile verilmiştir. Burada; E_{AB} , çekirdek-çekirdek etkileşim enerjisini, Z_A , A atomunun atom numarasını, R_{AB} , AB atomları arasındaki uzaklığı göstermektedir.

Elektron-elektron etkileşimi ($+V_{AB}$), ve iki elektron-çekirdek etkileşimi terimlerinin her biri ($-V_{AB}$) olduğu zaman iki atom arasındaki toplam etkileşim,

$$E_{H_1H_2} = \frac{1}{R_{12}} - V_{AB} \quad (3.30)$$

dir. Burada; $E_{H_1H_2}$, iki atom arasındaki toplam etkileşim, R_{12} ise, iki atom arasındaki uzaklıktır.

V_{AB} tüm mesafelerde $1/R_{12}$ 'den daha küçük olduğu için tüm mesafeler iki hidrojen atomu için birbirini iter gibi mantıksız bir sonuç ortaya çıkar. Yetersiz olduğu bilinmekle birlikte bu değişiklik diğer avantajları nedeni ile yine de kabul edilmiştir.

Yöntemde yapılan ikinci değişiklik, bir elektron-bir merkez integralinin iyonizasyon potansiyeli yardımı ile bulunmasıdır.

Bu yöntemin kullanılması ile bir çalışmada (Lowe, 1993) sulu magnezyum porfin komplekslerinin yapıları belirlenmiştir. Hesaplamalar sonucunda metal iyonunun moleküler düzlemin üstünde veya dışında olduğu ve su molekülünün ne şekilde bağlandığı belirlenmiştir. Ayrıca metal iyonunun iyonizasyon potansiyellerine, orbital enerjilerine ve kompleksteki yük dağılımına etkileri belirlenmiştir.

3.7.5 Diferansiyel çakışmanın kısmi ihmal (INDO)

Yukarıda açıklandığı gibi diferansiyel çakışmanın tümüyle ihmal edilmesi radikallerdeki değişik spin durumları arasındaki farkı gösterememektedir. Bu eksikliği gidermek amacıyla diferansiyel çakışmanın tümüyle değil kısmen ihmal edilmesinin daha doğru

olacağı öne sürülmüştür (Stewart, 1990). Literatürde INDO adı ile bilinen diferansiyel çakışmanın kısmi ihmali yönteminde, CNDO yöntemindeki bir çift atoma ait tek merkezli iki elektron integrallerinin birbirine eşit olma koşulu ortadan kaldırılmıştır. Bu yöntemde ağır bir atom için 5 tane özel iki elektron bir merkez integrali bulunmaktadır. INDO yönteminde rezonans integrali, katkıda bulunan iki atomik orbitalin β terimlerinin bir ortalaması olarak alınır.

INDO yönteminin, CNDO yönteminden bir üstünlüğü moleküldeki bağ açılarını daha doğru olarak vermesidir. Bu özelliğinden başka, moleküllerin spektral özelliklerini iyi olarak hesaplamasıdır. Bu yöntem bütün bir merkez iki elektron integrallerini içeren bir yöntemdir (Zerner, 1990).

3.7.6 İki atomlu diferansiyel çakışmanın ihmali (NDDO)

Şimdiye kadar açıklanmış yöntemlerin hiçbiri paylaşılmamış iki elektron çifti arasındaki itmeyi gösteremez. İki atomlu diferansiyel çakışmanın ihmali, NDDO, yönteminde, tüm iki elektron iki merkez integralleri aynen bırakılmıştır. Bu kabul Fock matrisini karmaşıktırmakla birlikte, paylaşılmamış elektron çiftleri arasındaki itmeyi gösterebilir hale getirmiştir. Bu işlem her bir çift ağır atom için 2 elektron, 2 merkez integralleri sayısını 100 katı kadar arttırmıştır. Her ağır atomda 4 tane valens atomik orbitali bulunur, bu da 10 ayrı çift demektir. Sonuç olarak her iki atom için 100 tane 4 atomik orbital serisi meydana gelir (Stewart, 1990).

Bu yöntem ancak bilgisayar yardımı ile uygulanabilir. Fakat yöntemin iki önemli hatası vardır. Genel olarak geometri optimizasyonu için pratik bir yöntem değildir. Bu yöntem kullanılarak geometri optimizasyonu yapılabilse dahi elde edilen sonuçlar doğru olmaz. Bu da hesaplamaların en başında dahi çok iyi bir geometri tahminine ihtiyaç olduğunu göstermektedir. Bundan başka parametreler belirli problemler için optimize edildiğinden yöntem sadece küçük molekül gruplarına uygulanabilir.

3.7.7 Geliştirilmiş diferansiyel çakışmanın kısmi ihmali (MINDO)

1975 yılında Dewar ve arkadaşları MINDO/3 yöntemini yayınlamışlardır (Clark, 1985). Bu yöntem daha önce kullanılan yöntemlere göre çok önemli bir gelişmeyi sağlamıştır.

MINDO/3 yönteminin yaklaşımlarda kullandığı parametreler çok iyi optimize edilmiştir. Dewar'ın MINDO/3'ü geliştirmesindeki amaç çok sayıda elemente uygulanabilecek genel bir yarı ampirik yöntem elde etmektir. İlk olarak MINDO/3 ile bu hedefe ulaşılmıştır. Bu konuda yapılan çalışma çok yüksek bir maliyet gerektirmiş ve ancak 3. denemede uygulanabilir bir model elde edilmiştir. Daha önce geliştirilmiş olan MINDO, MINDO/2, MINDO/2' unutulmuşlardır.

MINDO/3'ü açıklamanın en uygun yolu daha önceki yöntemlerle bir bağlantı kurmaktır. Kullanılan eşitliklerin genel şekli INDO yöntemindekilerle aynıdır. Sadece MINDO/3 yönteminde kullanılan parametrelerin kaynakları farklıdır. Örneğin bu yöntemde tek elektron integralini tanımlamak için atomik spektrumdan yararlanmak yerine bu integral ayarlanabilir bir parametre olarak bırakılmıştır. MINDO/3 yönteminde bu tür parametrelerden pek çok sayıda bulunmaktadır ve hepsi moleküllerle ilgili deneysel bilgiye en büyük uygunluğu gösterecek şekilde hesaplama sırasında bulunmaktadır.

Çekirdek-çekirdek etkileşimi bu yöntemde değiştirilmiştir. Daha önce açıklandığı gibi elektron-çekirdek çekmesi, elektron-elektron itmesine eşit kabul edildiğinde triplet hidrojendeki hidrojen atomları bütün mesafelerde birbirlerini itiyor gibi bir sonuç ortaya çıkmaktadır. Bu yanlışlığı düzeltmek için MINDO/3 yöntemindeki çekirdek-çekirdek itmesini gösteren terim elektron-elektron integralinin bir fonksiyonu olarak kabul edilmiştir (Zerner, 1990).

$$E_{AB} = (1-a) Z_A Z_B \gamma_{AB} + a (Z_A \cdot Z_B / R_{AB}) \quad (3.31)$$

Bu eşitlikte E_{AB} çekirdek-çekirdek itmesini, a atomlar arası uzaklık R_{AB} 'nin ve iki atoma ait olan α_{AB} sabitinin bir fonksiyonudur. a aşağıdaki eşitlikte gösterildiği gibi yazılabilir.

$$a = \alpha_{AB} e^{-R_{AB}} \quad (3.32)$$

MINDO/3 yöntemine ait olan çekirdek-çekirdek itme fonksiyonu R_{AB} uzaklığının artması ile fonksiyonun klasik nokta yük haline geldiği göstermektedir.

Sonuç olarak MINDO/3 çok büyük bir başarıdır. Araştırmacılar ilk olarak kimyasal sistemleri modellemek için kullanabilecekleri hızlı ve hassas olan genel, teorik bir yöntem bulmuşlardır. Bu yöntem ortaya çıkışına kadar hiç bir teorik yöntemle bu denli hassas çalışmak ve sonuç elde etmek mümkün olmamıştır. MINDO/3 yöntemi ile yapılan hesaplamalarda karbon, hidrojen, oksijen ve azot içeren bileşiklerin oluşum ısılarındaki ortalama hata 11.0 kcal/mol, bağ uzunluğundaki hata 0.022 Å ve iyonizasyon potansiyellerindeki ortalama hata ise 0.007 eV dur. Tüm başarısına karşın Dewar MINDO/3 yönteminde bazı kısıtlamalar olduğunu görmüştür. Örneğin oluşum ısılarındaki hata oldukça büyüktür. Ayrıca yapılan hesaplama sonuçlarında trimetilamin gibi bazı aminlerin düzlemsel bir yapıda olduğu sonucu ortaya çıkmıştır. MINDO/3 yöntemi farklı sistemlere uygulandığında daha başka geometrik hataların varlığı da anlaşılmıştır. Mesela C₂F₄ molekülünün yapısı, hesaplama sonucunda iki CF biriminin flor atomlarından bağlandığı sonucu elde edilmiştir. Bu nedenle MINDO/3 yönteminin yeni elementlere uygulanmasına geçilememiş, her element için atomik parametrelere ilave olarak ayrı iki atomlu parametreler de optimize edilmiştir.

3.7.8 İki atomlu çakışmanın geliştirilmiş ihmali (MNDO)

Daha önce açıklandığı gibi MINDO/3 yöntemi INDO yaklaşımlarına dayanıyordu. Bunun sonucunda elektron çiftleri arasındaki etkileşimleri hesaba katamıyordu. Bu nedenle MINDO/3 yöntemi ortaklaşmamış elektron çifti içeren sistemlere uygulandığında çok büyük sorunlar çıkmıştır. Bu nedenle düzeltmek için Dewar NDDO yaklaşımına dayanan yeni bir yöntem geliştirmiştir. Bu yöntem MINDO/3 ortaya çıktıktan iki yıl sonra Dewar ve Thiel (Dewar ve Thiel, 1977) tarafından tamamlanmıştır. 1977 yılında ortaya çıkmış olan bu yöntem iki atomlu çakışmanın geliştirilmiş ihmali kelimelerine dayanarak MNDO adı verilmiştir.

Aynen MINDO/3 yönteminde olduğu gibi bu yöntem de, çekirdek-çekirdek itme terimlerini ve elektron-elektron itme integrallerini, S_A ve S_B nin bir fonksiyonu olarak kabul edilmiştir.

MNDO'da kullanılan parametreler 34 bileşiğin deneysel bilgilerinden elde edilmiştir. Parametreler ; oluşum ısıları, dipol momentleri, iyonizasyon potansiyelleri ve moleküler

geometrileri, deneysel sonuçlara uygun olacak biçimde optimize edilerek bulunmuştur. MNDO, MINDO/3'e kıyasla kesinlikle çok daha iyi bir yöntemdir. Rezonans integralinde ve çekirdek-çekirdek itmesinde iki atomlu parametreleri kullanmak yerine, MNDO tamamen tek atomlu parametreleri kullanmaktadır (Clark, 1985).

Lityum, berilyum, bor, flor, alüminyum, silisyum, fosfor, kükürt, klor, çinko, germanyum, brom, iyot, kalay, civa ve kurşun için gerekli olan parametreler optimize edilerek MNDO yöntemine ilave edilmiştir (Zerner, 1990).

1983 yılında ilk MOPAC paket programı yazılmıştır (Stewart, 1990). İlk yazılan programda hem MINDO/3 hem de MNDO yöntemleri mevcuttur. Hesaplamalar sonucunda kısıtlanmış veya kısıtlanmamış, simetrik ya da simetrisiz geometri optimizasyonu yapılabilmekte uygun bir reaksiyon koordinatı kullanarak geçiş konumu belirlenmekte ve titreşim frekansları bulunabilmektedir. Aynı zamanda yük dağılımı, dipol moment, iyonizasyon potansiyeli ve bağ mertebeleri de programın kullanılması ile hesaplanabilmektedir. Kısa sürede çok popüler olmasına rağmen MNDO yönteminin de hatalı tarafları olduğu farkedilmiştir. Bu yöntem iki atom arasında kimyasal bağ uzunlukları dışındaki tüm uzaklıklar için büyük bir itme olduğu sonucunu vermektedir. Bu nedenle MNDO yöntemi ile hidrojen bağları ile ilgili hesaplamaların yapılmasına olanak yoktur. Örneğin suyun dimerleşmesi, neopentanın oluşum ısısının gerçek değerine kıyasla çok büyük olması bu yöntemin hidrojen bağlarını hesaba katamamasından kaynaklanmaktadır (Lowe, 1993).

3.7.9 Austin modeli 1 (AM1)

MNDO yönteminin hidrojen bağlarını hesaplayamaması yöntemin biyolojik açıdan ilginç sistemlere uygulanmasını olanaksız kılar. van der Waals uzaklıklarında ortaya çıkan gerçek dışı itmeleri düzeltebilecek bir parametrenin MNDO yönteminde bulunmaması nedeni ile yeni parametrelerin hesaplanarak yöntemin düzeltilmesi için uygun bir çözüm olmamıştır. Bu nedenle yeni parametreler bulmak yerine her atoma belirli sayıda küresel Gaussian integralleri verilmiştir (Dewar vd.,1985). Yeni geliştirilen AM1 yönteminde MNDO'daki çekirdek-çekirdek itme terimine, aşağıdaki ifade eklenmiştir.

$$\Delta E_{AB} = Z_A \cdot Z_B / R_{AB} \sum_i^4 \left[a_i(A) e^{-b_i(A)[R_{AB}-c_i(A)]^2} + a_i(B) e^{-b_i(B)[R_{AB}-c_i(B)]^2} \right] \quad (3.33)$$

Bu eşitlikte; a_i , b_i , c_i A ve B atomlarına ait olan parametrelerdir. Bu koşul, başlangıçta sayıları 7 olan parametre sayısını atom başına 13 ile 17'ye çıkarmıştır.

1985 yılına kadar dört element için uygun parametreler hesaplanmıştır. Bunlar C, H, N ve O'dir. Yeni yönteme önceleri A1 adı verilmiş daha sonraları M1 adı uygun bulunmuş, ancak bunun bir silah markası olması yüzünden halen kullanılan AM1 ismi kabul edilmiştir. AM1 yöntemi ile suyun dimerleşmesiyle meydana gelen hidrojen bağlarının enerjisinin 5.5 kcal/mol olduğu bulunmuştur. Daha sonra minimizasyon tekniği kullanılarak optimum geometrisi bulunmuştur.

3.7.10 Parametrik yöntem numara 3 (PM3)

CNDO yönteminden MINDO/3 ve MNDO yöntemine gelişim gerçekleştirilirken, her seferinde daha çok sayıda parametre atomik spektrumlara değil, moleküler bilgilere dayandırılmıştır. MNDO ve AM1 yönteminde sadece, iki elektron bir merkez integralleri atomik spektrumlara bağlı olarak bırakılmıştır. MINDO/3, MNDO ve AM1 yöntemlerinde parametreler elde edilirken belirli bir kimyasal bilginin kullanılmasına dikkat edilmiştir. Parametreler elde edilirken artan hızlilik, optimizasyon işleminin otomatik hale getirilmesindendir.

Son yıllarda parametrelerin optimize edilmesi üzerinde çalışılmış ve yeni bir yöntem elde edilmiştir (Zerner, 1990). Yöntem tüm hesaplanan değerlerin birinci ve ikinci türevlerini kullanır. Bu yeni yöntemin ilk uygulamasında, MNDO yöntemindeki 7 parametre ve iki AM1 tipi Gaussian'a ilave olarak tüm, bir merkez iki elektron integralleri optimize edilmiştir. Elde edilen yönteme MNDO-PM3 adı verilmiştir. Bunun nedeni MNDO yönteminin AM1 yönteminden sonra üçüncü kez parametrize edilmiş olmasıdır. PM3 yönteminde parametreler çok büyük sayıda moleküler bilgi içeren bir referans serisine dayanılarak otomatik bir optimizasyon sonucu elde edilmişlerdir. Bunun sonucunda aynı anda oniki elementin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir.

3.7.11 Yarı-ampirik yöntemlerin kıyaslanması

Her yöntemi kullanırken bu yöntemlerin birbirlerine göre zayıf ve kuvvetli oldukları yanları belirlemekte yarar vardır. İlk ortaya çıktığında MINDO/3 çok büyük bir başarı olarak kabul edilmiştir. Sonuçlarının hassaslığı o günlerde kullanılan yarı-ampirik yöntemlerin hiçbirisi ile kıyaslanmayacak kadar iyiydi. Hızlı sonuç vermesi de hesaba katıldığında MINDO/3 popüler bir yöntem olmuştur. Ancak kısa bir süre sonra daha önce akla gelmeyen bazı kısıtlamalarının olduğu görülmüştür. Bugün MINDO/3 yöntemini daha önceki yöntemlerle değil kendisinden sonra ortaya çıkmış olan MNDO, AM1 ve PM3 ile kıyaslamak daha doğru olacaktır (Stewart, 1990).

MINDO/3 yönteminde bulunan elementlerin sayısı oldukça küçüktür. Hidrojen, bor, karbon, azot, oksijen, flor, silisyum, fosfor, kükürt ve klor. Bu küçük sayıya karşın yine de tüm bağların hesaplanması mümkün değildir. Mesela P-O bağları parametrize edilmemiştir. Diğer taraftan oluşum ısıları tahmininde MINDO/3 diğer yöntemlere kıyasla çok iyi sonuçlar vermez. 138 bileşik için MINDO/3 sonuçlarındaki hata 11 kcal/mol iken, MNDO yöntemiyle elde edilen sonuçların ortalama hatası 6.3 kcal/mol'dür (Zerner, 1990).

Bunların tam tersine MINDO/3 karbokasyonlar ve polinitro sistemleri için MNDO ve AM1 den daha iyi sonuçlar verir. 11 tane nitro ve polinitro bileşiği üzerinde yapılan incelemede MINDO/3 yöntemi kullanıldığında ortalama hata 3.5 kcal/mol, MNDO yöntemi kullanıldığında 34.5 kcal/mol ve AM1 yöntemi kullanıldığında 13.7 kcal/mol olmaktadır (Stewart, 1990).

MNDO, AM1 ve PM3 yöntemlerinin üçü de Dewar ve arkadaşları tarafından geliştirilmiş olan NDDO teknikleridir. MNDO daha çok sayıdaki element için geliştirilmiş, AM1 ve PM3 ise ilk geliştirildiklerinde 11-12 element için optimize edilmişlerdir. Aşağıdaki farklı parametrelere göre değişik hesaplama yöntemleri kıyaslanmıştır.

3.7.11.1 Oluşum ısıları

Genel olarak üç yöntemde gerçeğe oldukça yakın oluşum ısıları vermektedirler.

Çizelge 3.1 ΔH_f değerlerindeki ortalama hatalar

Madde Adı	MNDO	AM1	PM3
C, H, O ve N içeren organik bileşikler	11.4	7.2	4.4
Hidrokarbonlar	5.2	5.1	3.6
Siklik hidrokarbonlar	3.5	3.2	2.4
Çifte bağlı hidrokarbonlar	4.1	4.4	2.8
Üçlü bağlı hidrokarbonlar	6.1	3.0	5.6
Aromatik hidrokarbonlar	2.7	4.2	4.1
N ve O içeren organik bileşikler	35.6	14.1	5.2
Alkoller ve eterler	6.4	7.4	4.0
Organik katyonlar	9.6	7.6	9.5
F, Si, Cl, Br, I içeren organik bileşikler	6.8	5.8	5.7
S içeren bileşikler	48.9	--	12.1
Fosfor İçeren bileşikler	32.9	17.8	11.5
Kapalı kabuklu anyonlar	11.4	7.1	8.8
Nötral radikaller	9.3	8.0	7.4

Çizelge 3.1 deki değerlerden de görüldüğü gibi PM3, AM1 yönteminden, AM1 yöntemi de MNDO yönteminden daha iyi sonuçlar vermektedir. MNDO yapısal olarak, sterik açıdan kalabalık moleküllerin çok dayanıksız olduğu sonucuna varır. Bunun tam tersine dörtlü halkalar hesaplama sonuçlarında gereğinden fazla dayanıklı gibi çıkarlar.

Çizelge 3.1 deki değerlerden de görüldüğü gibi katyonların oluşum ısıları nötral moleküllerin oluşum ısılarından daha hatalı olarak bulunmaktadır. Çok az sayıda anyon, radikal ve katyonla çalışılmış olmakla birlikte nötral radikaller ve kapalı kabuklu anyonlardan daha büyük hatalar elde edilmektedir (Zerner, 1990).

3.7.11.2 Geometrik parametreler

Üç yöntemde moleküllerin normal haldeki geometrileri oldukça hassas olarak hesaplamaktadır. Yöntemlerdeki ortalama hata Çizelge 3.2 de özetlenmiştir.

Çizelge 3.2 Yarı-ampirik yöntemlerin ortalama hatalarının karşılaştırılması

Yöntem	Bağ Uzunlukları ($\text{\AA}$)	Bağ Açıları ($^\circ$)	Dihedral Açılar ($^\circ$)
MNDO	0.054	4.3	21.6
AM1	0.050	3.3	12.5
PM3	0.036	3.9	14.9

Genelde maddelerin çoğunun geometrik yapıları hassas olarak hesaplanmakta fakat bazı moleküllerde meydana gelen hata, ortalama hatadan çok daha büyük olmaktadır. Örneğin MNDO ve AM1 yöntemlerinde hidrojen peroksit deki O-O bağ uzunluğu $0.18 \text{ \AA}$ daha küçük olarak bulunmaktadır. MNDO yöntemi ayrıca dimetil eterdeki C-O-C açısını gerçek değer olan 111.3° yerine 120° olarak bulmaktadır. NDDO yöntemlerinde ortaklaşmamış elektron çiftleri arasındaki itmeler gösterildiği halde üç NDDO yöntemi de hidrazinin geometrisini yanlış bulmaktadır. Ayrıca üç yöntemde tam olarak hidrojen bağının geometrisini vermemektedir. Sadece PM3 suyun dimerindeki doğrusal O-H-O bağını tam olarak hesaplayabilmektedir. Fakat O-O uzunluğu daha küçük olarak bulunmaktadır. MNDO ile hesaplanan oksijen bağının bağ enerjisi çok düşüktür ve O-O uzaklığı da oldukça büyük bir değerdedir. AM1 dimerleşme enerjisini doğru olarak bulmakta fakat geometride hatalı sonuçlar vermektedir. Ancak enerjideki hata miktarı oldukça düşük olduğundan yöntem belirli sistemleri incelemek için kullanılabilir (Zerner, 1990).

3.7.11.3 İyonizasyon potansiyelleri

İyonizasyon potansiyelleri üç yöntemde de Koopman teoremine göre hesaplanır (Turro, 1978). Bu teoriye göre kabalı kabuklu sistemlerde iyonizasyon potansiyeli orbital enerjisinin ters işaretlisine eşittir. İyonizasyon potansiyellerindeki hata incelendiğinde belirli bir düzen gözlenememektedir. Çizelge 3.3 de iyonizasyon potansiyellerindeki ortalama hatalar kıyaslamalı olarak verilmiştir (Zerner, 1990).

Çizelge 3.3 İyonizasyon potansiyellerindeki ortalama hatalar

Madde Adı	MNDO	AM1	PM3
C, H, O ve N içeren organik bileşikler	0.69	0.52	0.58
Hidrokarbonlar	0.73	0.48	0.60
Siklik hidrokarbonlar	0.70	0.47	0.62
Çifte bağlı hidrokarbonlar	0.58	0.53	0.65
Üçlü bağlı hidrokarbonlar	0.45	0.33	0.47
Aromatik hidrokarbonlar	0.55	0.49	0.65
Alkoller ve eterler	0.70	0.62	0.71
F, S, Cl, Br, I ve P içeren organik bileşikler	0.80	0.60	0.44
S içeren bileşikler	0.62	0.39	0.29
Fosfor İçeren bileşikler	1.15	0.92	0.56

256 bileşik için yapılan inceleme sonucunda ortalama hatalar MNDO yönteminde 0.78 eV, AM1 yönteminde 0.61 eV ve PM3 yönteminde 0.57 eV dur. 0.57 eV luk ortalama hata 13.1 kcal/mol'e karşı gelir. İyonizasyon potansiyelleri nötral bir molekülden bir elektronun uzaklaştırılması için gerekli olan enerjiyi gösterir (Moore, 1983). Organik katyonlar için Çizelge 3.1 de gösterilen oluşum ısısındaki hata iyonizasyon potansiyelindeki hata ile aynı büyüklüktedir.

3.7.11.4 Dipol momentler

İyi bir kuantum mekaniksel hesaplama moleküldeki elektron dağılımını verir. Bu dağılıma dayanılarak sistemin özellikleri uygun bir kuantum mekaniksel operatörünün kullanılması ile hesaplanabilir. Elektronik dağılımlar moleküldeki atomlara belirli yükler verilerek bulunur. Bu tümüyle yapay bir işlemdir, çünkü bir moleküldeki atomların sahip oldukları yükler doğrudan ölçülemez. Ancak molekülün diğer özelliklerini bulabilmek için böyle bir yük dağılımına gerek vardır.

Bir moleküldeki elektron yoğunluğu dağılımının ölçüsü dipoldür. Dipol momentler atomlarda elektron yoğunluklarına dayanılarak hesaplanır (Castellan, 1983). Nitro grupları içeren organik maddeler için MINDO/3 ile hesaplanan dipol momentler AM1 ile hesaplanandan çok daha doğrudur. Fakat genel olarak AM1 ile hesaplanmış olan dipol momentdeki hatalar MNDO ve PM3 ile hesaplanandan daha küçüktür (Zerner, 1990). Çizelge 3.4 de yöntemler arasındaki hatalar karşılaştırılmıştır.

Çizelge 3.4 Dipol momentlerdeki ortalama hatalar

Madde Adı	MNDO	AM1	PM3
C, H, O ve N içeren organik bileşikler	0.33	0.24	0.28
Hidrokarbonlar	0.24	0.15	0.15
Siklik hidrokarbonlar	0.19	0.13	0.12
Çifte bağlı hidrokarbonlar	0.20	0.11	0.10
Aromatik hidrokarbonlar	0.20	0.11	0.10
Alkoller ve eterler	0.19	0.15	0.23
F, S, Cl, Br, I ve P içeren organik bileşikler	0.38	0.34	0.29
S içeren bileşikler	0.18	0.29	0.42
Fosfor İçeren bileşikler	0.61	0.72	0.08

125 bileşik için hesaplanmış olan ortalama hatalar AM1 için 0.35 D, PM3 için 0.38 D ve MNDO için 0.45 D dir.

3.7.11.5 Geçiş konumları

Üç NDDO yöntemi de kimyasal reaksiyonlarda meydana gelen geçiş konumunu belirleyebilirler.



Böyle bir reaksiyonda iki dayanıklı sistem olan A ve B tek bir potansiyel enerji engeli ile birbirlerinden ayrılırlar, potansiyel enerji yüzeyinin bir noktasında bu engelin değeri maksimum olur. İşte bu noktaya “geçiş konumu” TS, denir (Laidler ve Meiser, 1982). Reaksiyon A’dan B’ye doğru ilerlerken aktivasyon enerjisi $[\Delta H_f(TS) - \Delta H_f(A)]$ ’ya eşittir. Ters yöndeki reaksiyon için aktivasyon enerjisi ise $[\Delta H_f(TS) - \Delta H_f(B)]$ ’ye eşittir. Normal haldeki sistemler için tüm kuvvet sabitleri pozitifdir. Fakat geçiş konumu kompleksi için sadece bir kuvvet sabiti negatif olarak çıkar. Bu da A’dan B’ye doğru bir değişim olduğunun göstergesidir. MNDO yöntemi ile hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri gerçek değerlerinden daha yüksektir. Bunun nedeni, birbirinden normal bağ uzunluklarından daha uzak mesafelerde bulunan atomlar arasında, büyük bir itmenin olmasındandır. Bu eksiklik AM1’de büyük ölçüde düzeltilmiş durumdadır (Zerner, 1990).

4. KURAMSAL ÇALIŞMA

4.1 Giriş

Bu çalışmada, olefinlerin hidrojen sülfür HSH ile yaptıkları reaksiyonların kinetiği teorik olarak incelenmiştir. Olefinlere hidrojen sülfür katılması veya tiollerden hidrojen sülfür dışarılması reaksiyonları endüstriyel açıdan çok önemli olmalarına karşın literatürlerde bu reaksiyonlara ait çok az sayıda deneysel bilgi mevcuttur. Konuyla ilgili teorik çalışma ise bulunmamaktadır (Haines vd., 1956). Bu çalışmada en basit olefin olan etilen den başlanarak sırası ile karbon sayısı 6 ya kadar arttırılmıştır. Düz zincirli ve dallanmış yapıda olan, 19 ayrı olefinin HSH ile yaptığı reaksiyonun kinetiği incelenmiştir. Bazı reaksiyonlara hem Markovnikov hem de anti-Markovnikov kuralı uygulanmış ve toplam 25 ayrı reaksiyonun kinetiği incelenmiştir. Her reaksiyon için reaktiflerin, ürünlerin ve geçiş konumu komplekslerinin kuantum mekaniksel yarı-ampirik AM1 ve PM3 yöntemleri ile moleküler orbital hesaplamaları yapılarak geometrileri optimize edilmiştir. Elde edilen optimum geometrik parametreler kullanılarak her yapının titreşim frekansları, termodinamik ve elektronik özellikleri hesaplanmıştır. Daha sonra kuantum mekaniksel hesaplama sonuçlarına dayanılarak her reaksiyonun ayrı ayrı hız sabiti ve aktivasyon enerjisi Geçiş Konumu Teorisinin kullanımı ile beş farklı sıcaklık için hesaplanmıştır. Elde edilen hız sabitleri kıyaslanarak reaksiyon hızları arasındaki farklılık moleküler özellikler cinsinden açıklanmıştır.

4.2 Kuramsal Yöntemler

4.2.1 Moleküler Orbital hesapları

Bu çalışmada incelenmiş olan tüm olefin + HSH reaksiyonlarının moleküler orbital hesaplamaları, daha önce Bölüm 3 de açıklanmış olan kuantum mekaniksel yarı-ampirik

AM1 ve PM3 yöntemleri ile yapılmıştır. Hesaplamalarda MOPAC6 paket programı kullanılmış (Stewart, 1990) ve tüm hesaplamalar bir INTEC marka Pentium 100 PC’de gerçekleştirilmiştir.

4.2.1.1 Programın çalışma esası

AM1 ve PM3 yöntemleri, yarı-ampirik kuantum mekaniksel yöntemlerdir. Moleküllerin bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açıları gibi optimum geometrik parametrelerini, moleküler yük dağılımını, dipol momentini ve termodinamik özelliklerini hesaplamak amacı ile kullanılırlar. Yarı-ampirik yöntemler olduklarından hesaplamalarda moleküldeki her atom için deneysel verilerden elde edilen bazı parametreler kullanılmaktadır (Dewar ve Thiel, 1977). Ekonomik olmaları açısından günümüzde yaygın olarak kullanılmakta olan yöntemlerdir.

Yarı-ampirik yöntemlere göre hesap yapan programlar özel anahtar kelimeler ile kontrol edilirler. Bu anahtar kelimeler yapılan hesaplamanın türüne göre değişir. İlk adımda anahtar kelimeler iç parametrelere dönüştürülür. Daha sonraki adımda başlık ve moleküler geometri okunur. Moleküler geometri “Z-matrisi” şeklindedir (Clark, 1985). Z-matrisi atomların geometrik konumlarını belirleyen bir matristir. Z-matrisindeki bilgiler atomların kartezyen koordinatlarını hesaplamak için kullanılır. Atomik orbitaller farklı tipteki atomlar için ayrı ayrı belirlenir. Yarı-ampirik yöntemler önceden belirlenmiş parametreleri kullanarak hesaplama yaparlar. Program uygun bir başlangıç noktası tesbit ederek SCF iterasyonuna başlar ve minimum bir elektronik enerji buluncaya kadar hesaplamaya devam eder.

Daha sonraki adım yapılacak olan hesaplamanın cinsine bağlıdır. Atomik yük, dipol moment gibi parametreleri hesaplamak üzere program doğrudan popülasyon analizi yapar veya SCF korelasyon enerjisi hesaplar. Geometri optimizasyonu için atomik kuvvetler analitik olarak belirlenir ve minimum enerjili geometriyi hesaplamak için kullanılır. Bu işlem toplam enerji değişmeyinceye kadar tekrarlanır. Bu adımın sonunda optimizasyon tamamlanır ve optimize edilmiş parametreler kullanılarak özelliklerin hesaplanmasına geçilir (Stewart, 1990).

4.2.1.2 Z-Matrisinin yazılışı

Tüm moleküler orbital hesaplamaları yapan programlarda giriş bilgileri Z-matrisi şeklinde bilgisayara yüklenir. Ancak programlara göre Z-matrislerinin yazılışlarında küçük farklılıklar bulunmaktadır. Z-matrisi bir moleküldeki atomların uzaydaki konumlarını bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açılar cinsinden tanımlayan bir matristir.

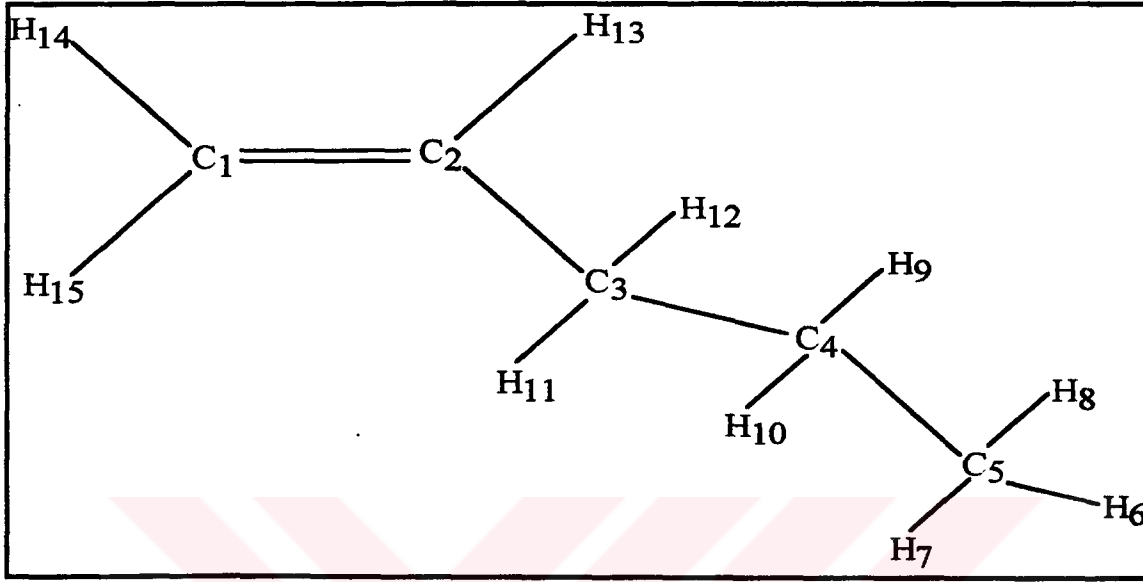
Çizelge 4.1 1-Penten molekülünün Z-matrisi

PM3	PRECISE		GNORM=0.1						
C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.340000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	120.000000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	3	2	1
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	120.000000	1	4	5	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-120.000000	1	4	5	3
H	1.080000	1	109.500000	1	120.000000	1	3	4	2
H	1.080000	1	109.500000	1	-120.000000	1	3	4	2
H	1.080000	1	109.500000	1	120.000000	1	2	3	1
H	1.080000	1	120.000000	1	60.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	120.000000	1	-60.000000	1	1	2	3
0	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

Çizelge 4.1 den görüldüğü gibi, Z-matrisinin ilk satırına gerekli olan anahtar kelimeler yazılmıştır. Bu anahtar kelimeler ile programa hangi yöntemle göre, neyin hesaplanması gerektiği anlatılır. Matrisin ikinci ve üçüncü satırlarına program kullanıcısı tarafından istenilen isim veya numaralar yazılabilir, bu iki satır, hesaplamalar sırasında program tarafından dikkate alınmaz. Dördüncü satır ve bu satırı takip eden her satır moleküldeki atomların konumlarını anlatan satırlardır. Tüm moleküldeki atomlar tamamlandıktan sonra Z-matrisinin bittiğini belirtmek üzere son satıra sıfır yazılır.

Dördüncü satırdan başlayarak atomlara ait geometrik bilgiler belirli bir kurala göre yazılır. Birinci sütuna atomların sembolleri, ikinci sütuna bağlı olduğu atoma ait olan bağ uzunluğu yazılır. Dördüncü sütuna bağ açıları, altıncı sütuna ise dihedral açılar yazılır. Üçüncü, beşinci ve yedinci sütunlarda ise verilen parametrelerin optimize ediliş

edilmeyeceğini belirten “1” veya “0” rakamı yazılır. Sekizinci sütuna, o satırdaki atomun bağlı olduğu atomun, geometrik modeldeki numarası, dokuzuncu sütuna bağ açısı yaptığı atomun numarası, onuncu sütuna ise dihedral açı yaptığı atomun numarası yazılır. Z-matrisinin son satırına bittiğini belirtmek üzere 0.0 yazılır.



Şekil 4.1 1-Penten molekülünün geometrik modeli

Bu çalışmada incelenen tüm bileşiklerin Z-matrisleri yukarıda açıklandığı şekilde yazılmıştır.

Enerji hesaplamaları için ayrıca anahtar kelimelere ilave olarak FORCE kullanılmıştır. Geçiş konumu komplekslerine ait olan matrislerde moleküller için kullanılan anahtar kelimelere ek olarak NLLSQ eklenmiştir. NLLSQ doğrusal olmayan en küçük kareler yöntemiyle minimizasyon yapılacağını belirten anahtar kelimedir.

Aşağıda; 1-Penten molekülü için Z-matrisinin yazılışı ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Atomların geometrik parametreleri (Benson, 1976) matrisin satırlarına aşağıda açıklandığı gibi yazılmıştır.

1. Atom : Molekülde tanımlanan ilk atom karbon atomudur. Sembolü 4. satır 1. sütunda yer alır. Çizelge 4.1 den de görüldüğü gibi tüm geometrik parametreleri sıfırdır.

2. Atom : İkinci atom karbon atomudur. Sembolü 5. satır 1. sütunda yer alır. 1. atoma bağlıdır ve aralarındaki uzaklık $1.34 \text{ \AA}$ dur.
3. Atom : Karbon atomudur. Sembolü 6. Satır 1. sütunda yer alır. 2. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık $1.54 \text{ \AA}$ dur. C(2) atomu ile yaptığı bağ ile C(2)-C(1) bağı arasındaki açı 120° dir.
4. Atom : Karbon atomudur. Sembolü 7. satır 1. sütunda yazılıdır. 3. atoma bağlıdır ve aralarındaki uzaklık $1.54 \text{ \AA}$ dur. 3. atom ile yapmış olduğu bu bağ C(3)-C(2) bağı ile 109.5° lik bir açı yapmaktadır. Ancak, 4. atomun konumunu tam olarak belirleyebilmek için üçüncü bir parametreye gerek vardır. Bu parametre “dihedral açı”dır. Bu açı, moleküle C(3)-C(2) doğrultusunda bakılarak çizilen Newman izdüşümünde C(1)e göre yapmış olduğu 180° lik açıdır.
5. Atom : Karbon atomudur. Sembolü 8. satır 1. sütunda yazılıdır. 4. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık $1.54 \text{ \AA}$ dur. 4. atom ile yaptığı bağ ile C(4)-C(3) bağı arasındaki açı 109.5° dir. 2. atom olan karbona göre dihedral açısı 180° dir.
6. Atom : Hidrojen atomudur. Sembolü ve geometrik parametreleri 9. satırda yer almaktadır. 5. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık $1.08 \text{ \AA}$ dur. C(5) atomu ile yaptığı bağ ile C(5)-C(4) bağı arasındaki açı 109.5° dir. 3. atom olan karbona göre dihedral açısı 180° dir.
7. Atom : Hidrojen atomudur. Sembolü 10. satır 1. sütunda yazılıdır. 5. karbon atomuna bağlıdır. Aralarındaki uzaklık $1.08 \text{ \AA}$ dur. C(5) atomu ile yaptığı bağ ile C(5)-C(4) bağı arasındaki açı 109.5° dir. 3. karbon atomuna göre dihedral açısı 60° dir.
8. Atom : Sekizinci atom hidrojen atomudur. Sembolü ve geometrik parametreleri 11. satırda yazılıdır. 5. atoma bağlıdır ve aralarındaki uzaklık $1.08 \text{ \AA}$ dur. C(5) atomu ile yaptığı bağ ile C(5)-C(4) bağı arasındaki açı 109.5° dir. 3. atoma göre dihedral açısı -60° dir.
9. Atom : Hidrojen atomudur. Sembolü 12. satır 1. sütunda yer alır. 4. atoma bağlıdır ve aralarındaki uzaklık $1.08 \text{ \AA}$ dur. C(4) atomu ile yaptığı bağ ile C(4)-C(5) bağı arasındaki açı 109.5° dir. 3. atoma göre dihedral açısı 120° dir.
10. Atom : Hidrojen atomudur. Sembolü 13. satır 1. sütunda yer alır. 4. karbon atomuna bağlıdır ve aralarındaki uzaklık $1.08 \text{ \AA}$ dur. C(4) atomu ile yaptığı bağ ile C(4)-C(5) bağı arasındaki açı 109.5° dir. 3. atoma göre dihedral açısı -120° dir.

11. Atom : Hidrojen atomudur. Sembolü 14. satır 1. sütunda yer alır. 3. karbon atomuna bağlıdır ve aralarındaki uzaklık 1.08 °A dur. C(3) atomu ile yaptığı bağ ile C(3)-C(4) bağı arasındaki açı 109.5° dir. 2. karbon atomuna göre dihedral açısı 120° dir.

12. Atom : Hidrojen atomudur. Sembolü 15. satır 1. sütunda yer alır. 3. atoma bağlıdır ve aralarındaki uzaklık 1.08 °A dur. C(3) atomu ile yaptığı bağ ile C(3)-C(4) bağı arasındaki açı 109.5° dir. 2. karbon atomuna göre dihedral açısı -120° dir.

13. Atom : Hidrojen atomudur. Sembolü 16. satır 1. sütunda yer alır. 2. atoma bağlıdır ve aralarındaki uzaklık 1.08 °A dur. C(2) atomu ile yaptığı bağ ile C(2)-C(3) bağı arasındaki açı 109.5° dir. 1. karbon atomuna göre dihedral açısı 120° dir.

14. Atom : Hidrojen atomudur. Sembolü 17. satır 1. sütunda yer alır. 1. atoma bağlıdır ve aralarındaki uzaklık 1.08 °A dur. C(1) atomu ile yaptığı bağ ile C(1)-C(2) bağı arasındaki açı 120° dir. 3. karbon atomuna göre dihedral açısı 60° dir.

15. Atom : Hidrojen atomudur. Sembolü 18. satır 1. sütunda yer alır. 1. atoma bağlıdır ve aralarındaki uzaklık 1.08 °A dur. C(1) atomu ile yaptığı bağ ile C(1)-C(2) bağı arasındaki açı 120° dir. 3. karbon atomuna göre dihedral açısı -60° dir.

Moleküldeki tüm atomların tanımlanması bittikten sonra son satıra sıfır yazılarak Z-matrisinin bittiği belirtilir.

4.2.2 Geçiş Konumu Teorisi

Bu çalışmada incelenen reaksiyonların hız sabitleri Geçiş Konumu Teorisi ile bulunmuştur. Bu teori istatistik mekanik yöntemlere dayanan bir kinetik teoridir. Teorinin esası 1935 yılında Eyring tarafından öne sürülmüş ve daha sonraları geliştirilmiştir (Moore, 1983).

Geçiş Konumu Teorisinin dayandığı temel prensip, bir reaksiyondaki reaktifler ile geçiş konumu kompleksi arasında bir dengenin var oluşudur.



reaksiyonu için bu dengeye ait olan denge sabiti;

$$K_{\ddagger} = \frac{C^{\ddagger}}{C_A \cdot C_B} \quad (4.2)$$

şeklinde yazılır. Bu eşitlikte C_A , C_B ve $C^{\ddagger}$ sırası ile A, B ve $(AB)^{\ddagger}$ geçiş konumu kompleksinin konsantrasyonlarını, $K_{\ddagger}$ da denge sabitini göstermektedir.

Teoriye göre geçiş konumu kompleksinin, enerjisinin yoğun olarak biriktiği özel bir titreşim hareketi vardır. Ürünler bu hareketten dolayı geçiş konumu kompleksinin ayrışması sonucu meydana gelirler (Laidler ve Meiser, 1982). Bu özel titreşim hareketinin frekansı $\sqrt{}$ ise reaksiyon ürünlerinin oluşum hızı;

$$\text{Hız} = \sqrt{} \cdot C^{\ddagger} \quad (4.3)$$

şeklinde yazılabilir. (4.2) eşitliğinden geçiş konumu kompleksinin konsantrasyonu;

$$C^{\ddagger} = K_{\ddagger} \cdot C_A \cdot C_B \quad (4.4)$$

çözülür ve (4.3) eşitliğinde yerine konulursa ürünlerin oluşum hızı;

$$\text{Hız} = \sqrt{} \cdot K_{\ddagger} \cdot C_A \cdot C_B \quad (4.5)$$

olarak bulunur. Diğer taraftan, reaksiyon denklemi;



olarak yazıldığında reaksiyon hızı;

$$\text{Hız} = k \cdot C_A \cdot C_B \quad (4.7)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikte, k reaksiyon hız sabitini göstermektedir. (4.5) ve (4.7) eşitliklerinin karşılaştırılması sonucu,

$$k = \sqrt{} \cdot K_{\ddagger} \quad (4.8)$$

olduğu yazılabilir. Bu eşitliğe göre reaksiyon hızının bulunabilmesi için öncelikle denge sabitinin hesaplanması gerekir.

Denge sabiti istatistik mekanik yöntemlere göre partiyon fonksiyonlarının kullanımı ile hesaplanır (Levine, 1988). (4.2) eşitliğindeki $K_{\ddagger}$ denge sabiti partiyon fonksiyonları cinsinden;

$$K_{\ddagger} = \frac{q'_{\ddagger}}{q'_A \cdot q'_B} \quad (4.9)$$

şeklinde yazılır. Bu eşitlikteki q'_A , q'_B ve $q'_{\ddagger}$ sırasıyla A, B reaktanlarının ve geçiş konumu komplekslerinin moleküler partiyon fonksiyonlarıdır. Moleküler partiyon fonksiyonu ;

$$q' = q \cdot e^{-E_a/kT} \quad (4.10)$$

eşitliği ile tanımlanır. Bu eşitlikte, E_a , aktivasyon enerjisini, geçiş konumu kompleksi ile reaktanların sıfır noktası enerjileri arasındaki farkı, q ise sıfır noktası enerjisine göre moleküler partiyon fonksiyonunu göstermektedir. (4.10) eşitliği, (4.9) eşitliğinde yerine konulursa denge sabiti;

$$K_{\ddagger} = \frac{q_{\ddagger}}{q_A \cdot q_B} \cdot e^{-E_a/RT} \quad (4.11)$$

olarak elde edilir.

Partiyon fonksiyonları moleküler hareketlere göre çarpanlara ayrılırlar. Buna göre geçiş konumu kompleksinin partiyon fonksiyonu;

$$q_{\ddagger} = q_{\text{tit}} \cdot q^{\ddagger} \quad (4.12)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikte, q_{tit} geçiş konumu kompleksindeki özel titreşim hareketine ait olan partiyon fonksiyonunu, $q^\ddagger$ da geçiş konumu kompleksinin bu hareket dışında kalan diğer tüm hareketlerini gösteren partiyon fonksiyonunu göstermektedir. Özel titreşim hareketinin frekansı ν olduğuna göre,

$$q_{tit} = \frac{k.T}{h \cdot \nu} e^{-h\nu/2kT} \quad (4.13)$$

şeklinde yazılabilir. ν çok küçük olduğunda $h \nu / k T \ll 1$ dir. Bu durumda e li terim bire indirgendiğinden,

$$q_{tit} = \frac{k.T}{h \cdot \nu} \quad (4.14)$$

olur ve (4.12) eşitliği

$$q^\ddagger = \frac{k.T}{h \cdot \nu} q^\ddagger \quad (4.15)$$

şeklini alır. $q^\ddagger$ ın bu karşılığının kullanılması ile,

$$K^\ddagger = \frac{k.T}{h \cdot \nu} \frac{q^\ddagger}{q_A \cdot q_B} \cdot e^{-E_a/RT} \quad (4.16)$$

olduğu elde edilir. $K^\ddagger$;

$$K^\ddagger = \frac{q^\ddagger}{q_A \cdot q_B} \cdot e^{-E_a/RT} \quad (4.17)$$

olarak tanımlanırsa,

$$k = \frac{k.T}{h} \cdot K^{\ddagger} \quad (4.18)$$

olduğu bulunur. Bu eşitlik Eyring eşitliği olarak bilinir (Alberty ve Silbey, 1992). Denge sabiti, $K^{\ddagger}$, reaktanların ve aktifleşmiş kompleksin partiyon fonksiyonları yardımıyla hesaplanır. (4.17) eşitliği (4.18) eşitliğinde yerine konulursa,

$$k = \frac{k.T}{h} \frac{q^{\ddagger}}{q_A \cdot q_B} \cdot e^{-E_a/RT} \quad (4.19)$$

olduğu bulunur.

(4.19) eşitliği kullanılarak hız sabiti hesaplayabilmek için öncelikle aktifleşmiş kompleksin partiyon fonksiyonunun hesaplanması gerekir. Bu hesabın yapılabilmesi için de kompleksin geometrisinin ve atalet momentlerinin bilinmesi gereklidir. Titreşim frekanslarının hesaplanması ise sadece kuantum mekaniksel yöntemlerle gerçekleştirilebilir. Ayrıca hız sabitinin bulunabilmesi için E_a nın bilinmesi gerekmektedir. Aktivasyon enerjisi de titreşim frekansları gibi ancak kuantum mekaniksel olarak hesaplanabilir (Castellan, 1983).

4.2.3 QSAR çalışmaları

Bu çalışmada ; HSH ile 19 ayrı olefin molekülünün yaptığı reaksiyonların hızları teorik olarak incelenmiştir. Hesaplamalar sonucu elde edilen farklı hız sabitlerini olefinlerin moleküler özellikleri cinsinden açıklayabilmek amacı ile iki ayrı QSAR çalışması yapılmıştır.

QSAR (kantitatif yapı-aktivite bağıntısı) çalışmaları, Hammett ve Taft ın geliştirdiği modeller üzerinde yapılan çalışmaların bir uzantısıdır (Nirmalakhandan ve Speece, 1988). Bu çalışmalar, bilgisayarların gelişimi ile, özellikle 1965 yılında IBM 360 serisinin hizmete girmesi ile büyük bir hız kazanmıştır. QSAR adı çalışmaların başlangıcı olan 1962 yıllarında, sadece biyolojik uygulamalar için kullanılırken bugün organik kimya, ilaç kimyası, polimer kimyası ve çevre kimyası gibi pek çok bilim alanında yapılan çalışmaları kapsamaktadır. İlk olarak biyokimyada enzim reaksiyonlarının mekanizmalarını açıklamak

için Hammett eşitliğinden yararlanılmıştır (Hansch, 1994). QSAR çalışmalarının esas amacı, değişik organik bileşiklerin büyük moleküllü kimyasal maddelerle nasıl ve ne hızla reaksiyona girdiğini açıklamaktır. Bu amaçla ; maddenin biyolojik ve kimyasal aktivitesi ile fizikokimyasal özellikleri arasında matematiksel bir bağıntı türetilir.

QSAR çalışmalarının gelişimi 1935 yılında tanımlanmış olan Hammett katsayısı, σ nın gelişimine paralel olmuştur (Gilliom, 1970). Bir atom veya bir grup, benzen halkasına takıldığında, bu maddenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değişmesine neden olur. Sübstitüentin özelliklerine göre organik bileşik belirli reaksiyonlara ya daha yavaş ya da daha hızlı olarak girer. Bunun nedeni, sübstitüentin aromatik halkadaki karbon atomlarını ve bulunan diğer sübstitüentleri elektriksel olarak etkilemesidir. Bu etki, endüktif, rezonans ve polarizasyon etkileri gibi bileşenlerin bir toplamıdır. Belirli bir sübstitüente ait her etkiden gelen katkıyı belirlemek için sübstitüe benzen türevlerinin fizikokimyasal özellikleri ölçülmüştür. Bu katkı Hammett katsayısı ile gösterilir. 1968 yılına kadar σ nın 43 değişik şekli tanımlanmıştır (Hansch, 1994). Bugün artık σ , σ^0 , σ^- ve σ^+ olmak üzere dört Hammett katsayısına ihtiyaç olduğu kesindir. Fakat σ nın endüktif ve rezonans bileşenlerine nasıl ayrılacağı henüz bir kesinlik kazanmamıştır. Ayrıca, σ nın gelişimi sırasında ileri bilgisayar yöntemleri de henüz gelişmemiştir.

Son yıllarda ; ileri düzeyde bilgisayar yöntemlerinin ortaya çıkışı ile kuantum mekaniksel parametreler de QSAR çalışmalarında kullanılmaya başlanmıştır (Lowe, 1993). Hammett eşitliğine dayanılarak, moleküler orbital hesaplamaları sonucunda elde edilen özellikler “kuantum mekaniksel indisler” olarak isimlendirilmekte ve QSAR eşitlikleri bu indisler kullanılarak türetilmektedir. Hammett eşitliği ise, tek başına, sadece sübstitüent etkisini açıklamak için kullanılmaktadır. 1960 lı yıllarda bilgisayarın gelişimi nasıl QSAR çalışmalarını başlatmışsa, günümüzdeki süper bilgisayarlar da gelişmiş moleküler orbital hesaplarının yaygın olarak her alanda kullanılmasını sağlamaktadır.

Bu çalışmada, incelenen 19 adet olefinin HSH ile yaptıkları reaksiyonların hızlarına ilişkin iki ayrı QSAR eşitliği türetilmiştir.

4.3 Hesaplamalar

Bu çalışmada olefinlerin HSH ile yapmış oldukları reaksiyonların kinetiği teorik olarak

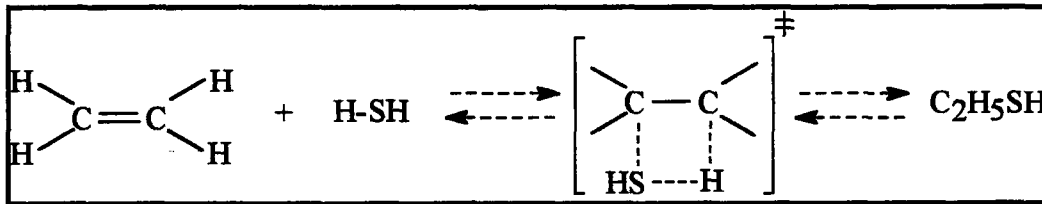
incelenmiştir. Kinetik hesaplamaları yapabilmek için önce aynen deneysel bir kinetik çalışmada olduğu gibi reaktan molekülleri hazırlanmıştır. Bu hazırlık aşaması deneysel çalışmalarda bir saflaştırma işlemidir. Teorik çalışmalarda ise moleküllerin kuantum mekaniksel moleküler orbital hesapları yapılarak en düşük enerjili konumlarının bulunması işlemidir. Çalışmanın ikinci aşamasında reaksiyon ürünleri için moleküler hesaplamaları yapılmış ve ürün moleküllerinin en düşük enerjili yapıları bulunmuştur. Daha sonra reaktanlar ve ürünler için elde edilen geometrik parametreler kullanılarak geçiş konumu komplekslerinin geometrik yapısı ve enerjisi aynı yöntem ile hesaplanmıştır.

Yarı-ampirik kuantum mekaniksel hesaplamalar, incelenen tüm reaktif, geçiş konumu kompleksleri ve ürünler için Bölüm 4.2.1.2 de açıklandığı şekilde Z-matrisleri yazılarak MOPAC6 paket programı ile yapılmış; moleküllerin ve geçiş konumlarının optimize geometrileri DRAW programı ile çizilmiştir (QCPE No.031).

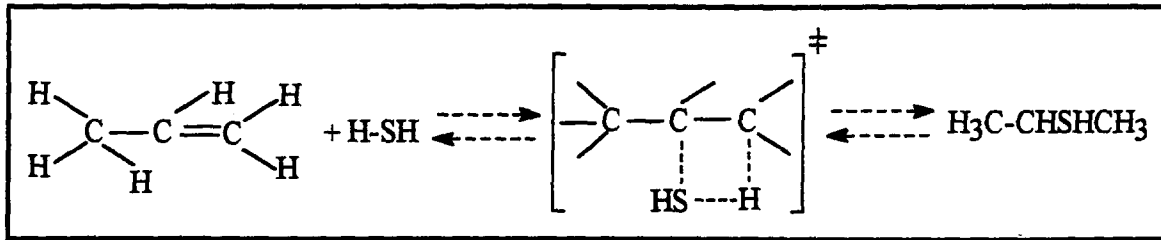
4.3.1 İncelenen reaksiyonlar

Bu çalışmada teorik olarak olefinlerden etilen, propen, 1-buten, trans-2-buten, izobuten, 2-metil-2-buten, 2,3-dimetil-2-buten, 2-metil-1-buten, 1-penten, trans-2-penten, trans-2-hekzen, 2-metil-1-penten, 3-metil-1-penten, 4-metil-1-penten, 1-hekzen, trans-3-hekzen, 2-metil-2-penten, 3-metil-2-penten, trans-4-metil-2-penten in HSH ile yaptıkları reaksiyonların kinetiği incelenmiştir. Asimetrik olefinlerin HSH ile yaptıkları reaksiyonların kinetiği Markovnikov ve anti-Markovnikov kuralına uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

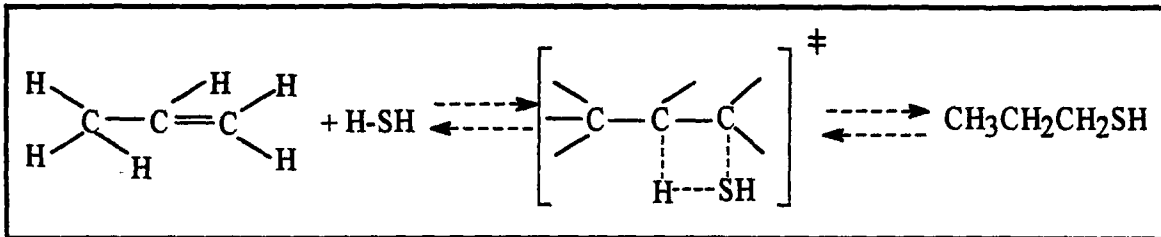
İncelenmiş olan tüm moleküller için gerçekleşen reaksiyonlar geçiş konumu kompleksleri ile birlikte Şekil 4.2-4.26 da gösterilmiştir.



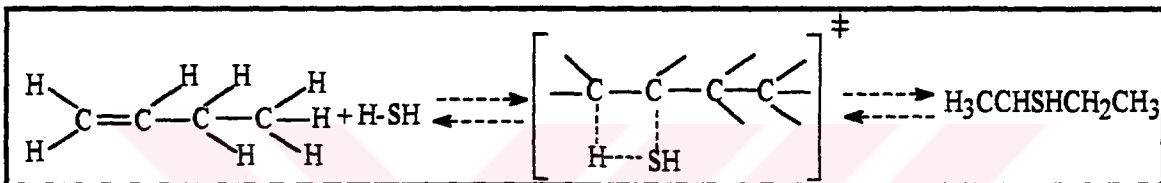
Şekil 4.2 Etilen + H-SH katılması



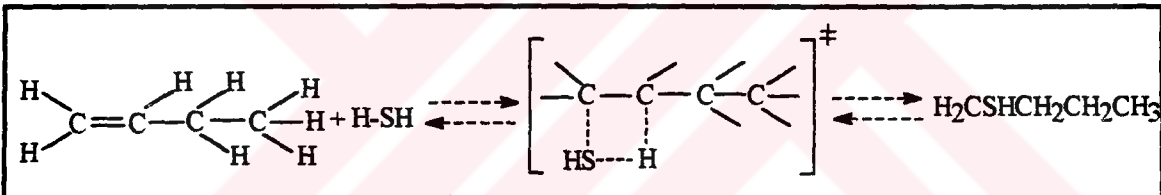
Şekil 4.3 Propen + HSH katılması (Markovnikov Katılması)



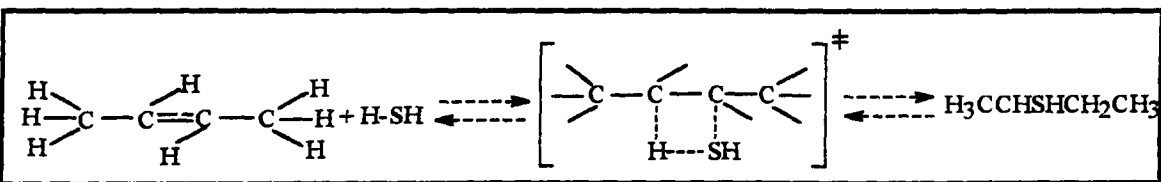
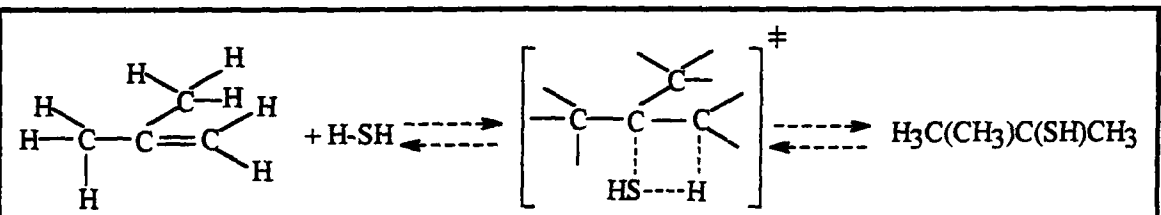
Şekil 4.4 Propen + HSH katılması (anti-Markovnikov Katılması)



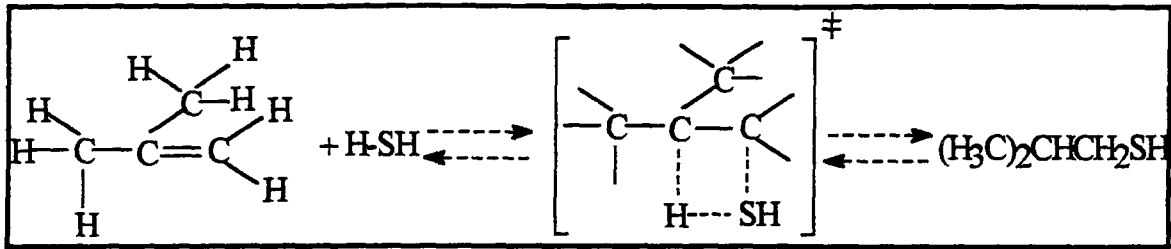
Şekil 4.5 1-Buten + HSH katılması (Markovnikov Katılması)



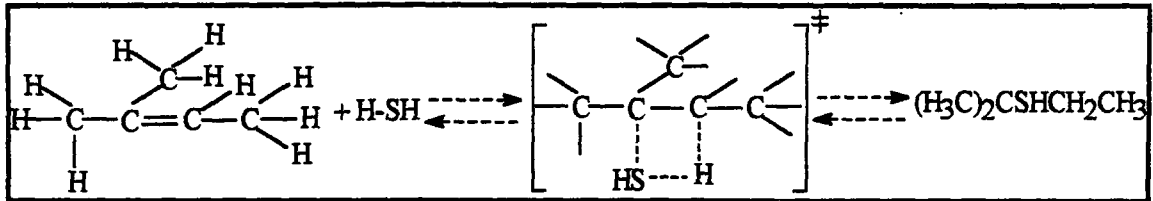
Şekil 4.6 1-Buten + HSH katılması (anti-Markovnikov Katılması)

Şekil 4.7 *trans*-2-Buten + HSH katılması

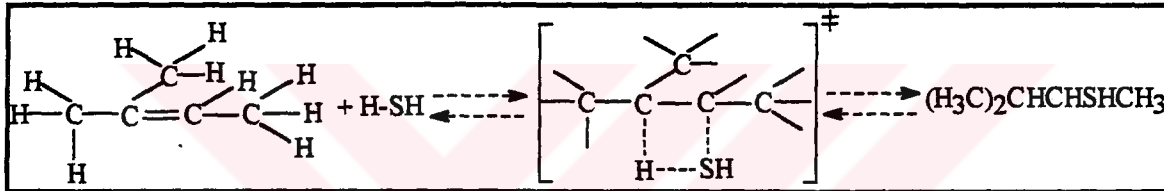
Şekil 4.8 İzobüten + HSH katılması (Markovnikov Katılması)



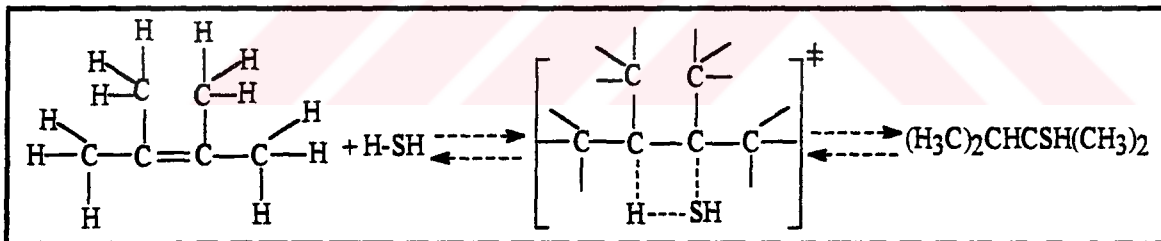
Şekil 4.9 İzobüten + HSH katılması (anti-Markovnikov Katılması)



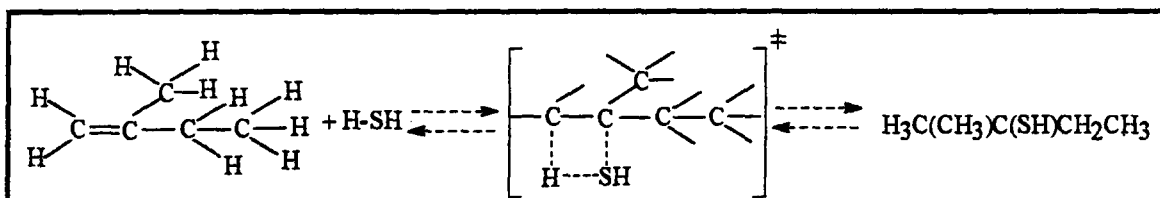
Şekil 4.10 2-Metil-2-buten + HSH katılması (Markovnikov Katılması)



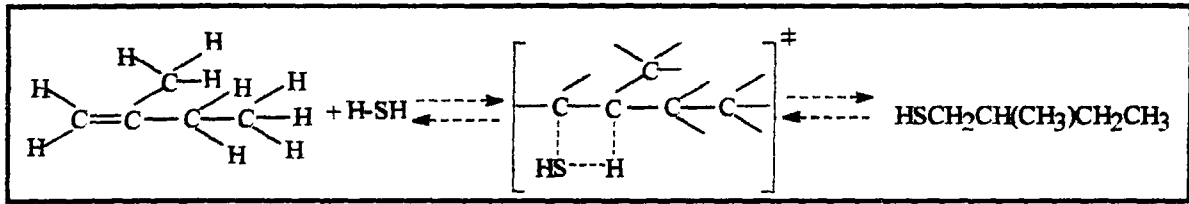
Şekil 4.11 2-Metil-2-buten + HSH katılması (anti-Markovnikov Katılması)



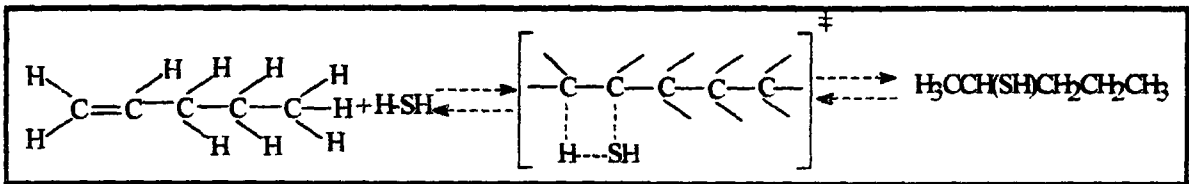
Şekil 4.12 2,3-Dimetil-2-buten + HSH katılması



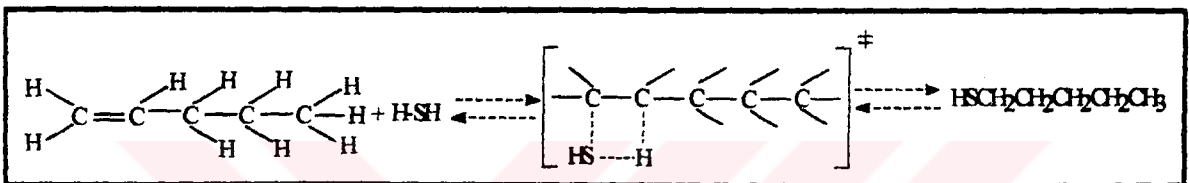
Şekil 4.13 2-Metil-1-buten + HSH katılması (Markovnikov Katılması)



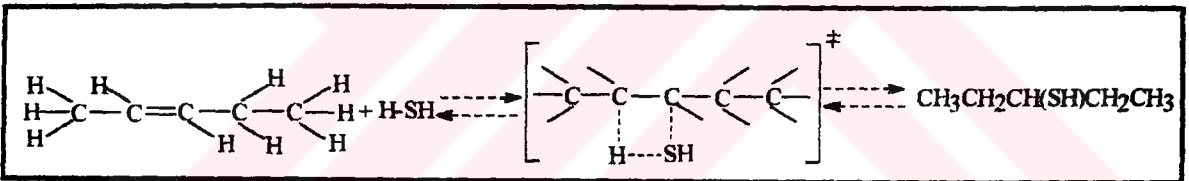
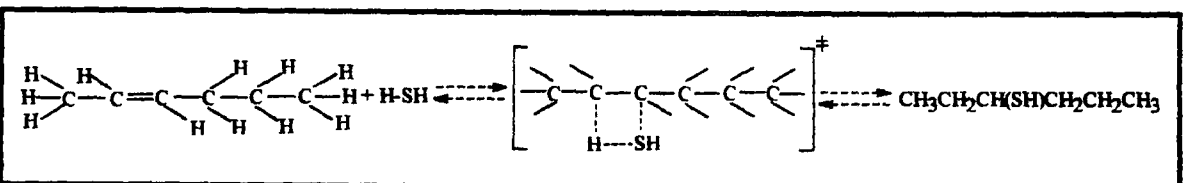
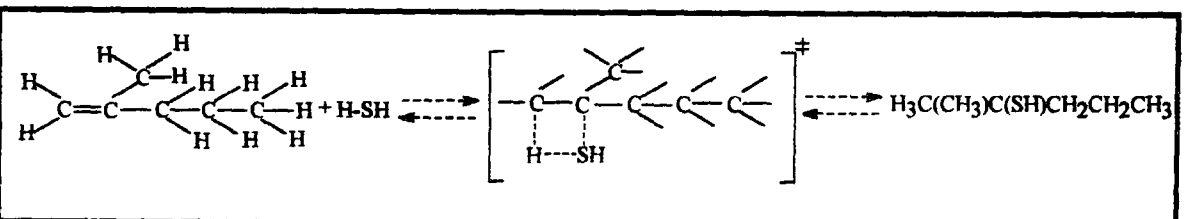
Şekil 4.14 2-Metil-1-buten + HSH katılması (anti-Markovnikov Katılması)



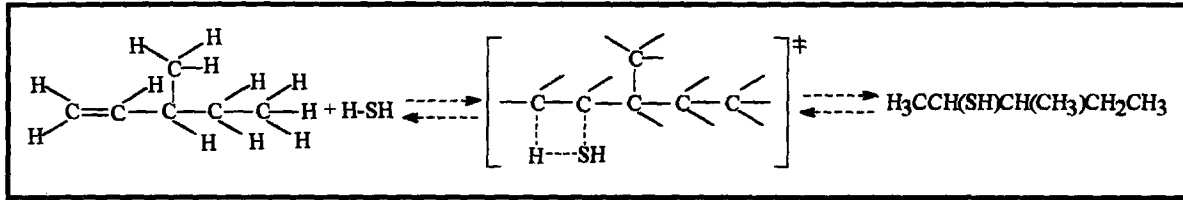
Şekil 4.15 1-Penten + HSH katılması (Markovnikov Katılması)



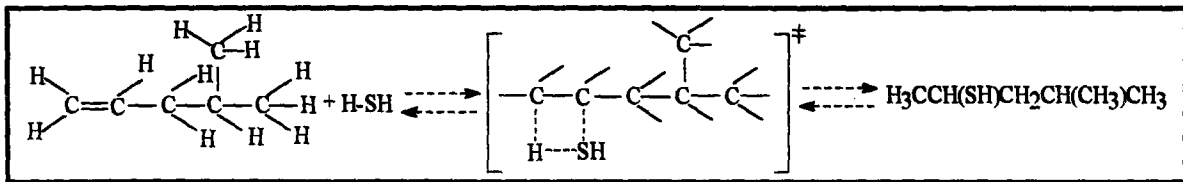
Şekil 4.16 1-Penten + HSH katılması (anti-Markovnikov Katılması)

Şekil 4.17 *trans*-2-Penten + HSH katılmasıŞekil 4.18 *trans*-2-hekzen + HSH katılması

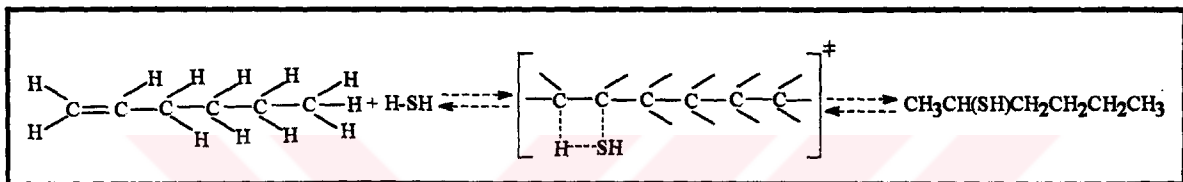
Şekil 4.19 2-Metil-1-penten + HSH katılması



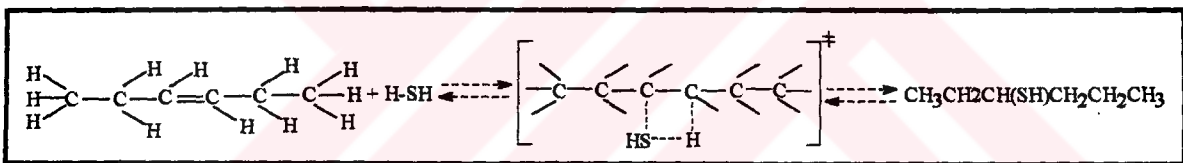
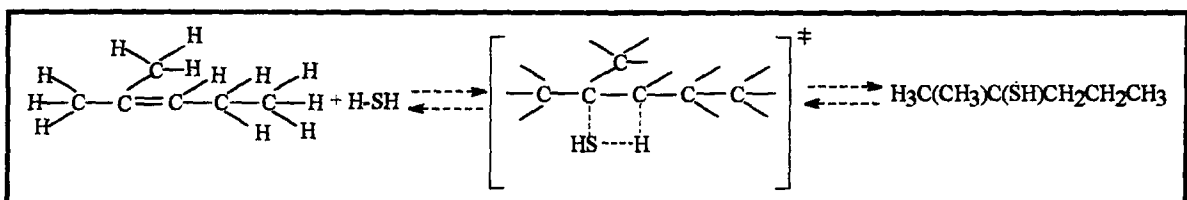
Şekil 4.20 3-Metil-1-penten + HSH katılması



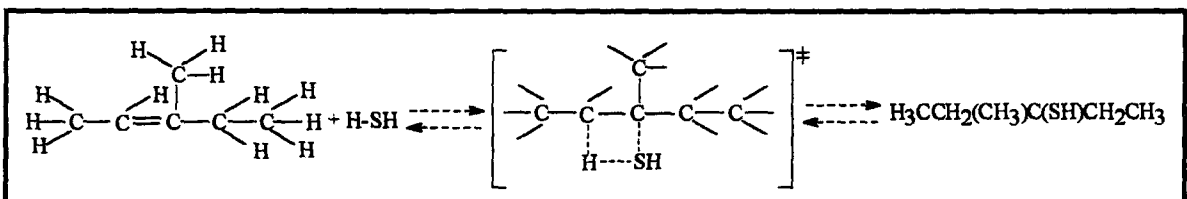
Şekil 4.21 4-Metil-1-penten + HSH katılması



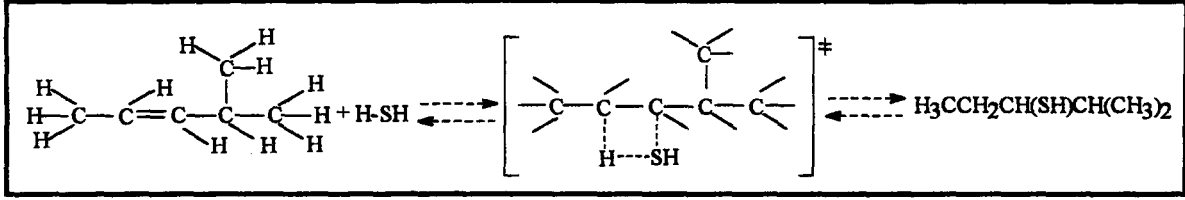
Şekil 4.22 1-Hekzen + HSH katılması

Şekil 4.23 *trans*-3-hekzen + HSH katılması

Şekil 4.24 2-Metil-2-penten + HSH katılması



Şekil 4.25 3-Metil-2-penten + HSH katılması



Şekil 4.26 *trans*-4-metil 2-penten + HSH katılması

4.3.2 Reaktanlar

Hesaplamalarda önce reaktan konumunda olan olefinlerin ve HSH in yarı ampirik AM1 ve PM3 yöntemleri kullanılarak moleküler orbital hesaplamaları yapılmış, geometrileri optimize edilmiştir. Optimum geometrik parametreler kullanılarak her reaktanın elektronik özellikleri bulunmuştur.

Bu amaçla, Bölüm 4.2.1.2 de açıklandığı şekilde olefin molekülleri için Çizelge 4.2 deki değerler kullanılarak Z-matrisleri yazılmıştır.

Reaktanlar için bu çalışmada kullanılan anahtar kelimeler sırası ile AM1 veya PM3, GNORM=0.1 ve PRECISE dir. AM1 ve PM3 hesaplamanın hangi yöntem ile yapılacağını, GNORM=0.1 SCF iterasyonları sonunda elde edilen elektronik enerjiler arasındaki farkın en büyük değerinin 0.1 olması gerektiğini, PRECISE ise mümkün olduğu kadar hassas bir hesaplamanın yapılmasını sağlamak üzere kullanılmıştır. Enerji hesaplamaları için ayrıca bu anahtar kelimelere ek olarak FORCE kullanılmıştır. Moleküller normal hallerinde oldukları için elde edilen tüm titreşim frekanslarının pozitif olmasına dikkat edilmiştir.

Çizelge 4.2 Z-Matrislerinde kullanılan geometrik parametreler

C=C	1.340 Å ^{o*}
C-C	1.540 Å ^{o*}
C-H	1.080 Å ^{o*}
C-S	1.810 Å ^{o*}
S-H	1.340 Å ^{o*}
H-C-H	109.5 ^{o***}
C-C-C	109.5 ^{o***}
H-C-C	109.5 ^{o***}

(*) Benson, 1976

(**) Sverdlov, 1974

Olefin moleküllerinin en dayanıklı konformasyonunun belirlenebilmesi için olefin molekülleri C-C tek bağları etrafında 60° döndürülerek mümkün olan her konformasyon için hesaplama yapılmış, enerjisi en düşük olan konformasyon en dayanıklı olan konformasyon olarak belirlenmiştir.

Aynı hesaplamalar ikinci reaktan olan HSH için de yapılmıştır. Reaktanlara ait yapılan tüm hesaplamalarda kullanılan moleküllerin en dayanıklı konformasyonuna ait olan geometrik modeller DRAW(QCPE No:031) programı ile çizilmiş ve modele ait olan Z-matrisi ile birlikte Ek-1 de gösterilmiştir.

4.3.3 Geçiş konumu kompleksleri

İncelenmiş olan her reaksiyonda meydana gelen geçiş konumu kompleksinin bulunması için reaktanlardan yararlanılmıştır. Reaktanların optimum geometrik parametreleri kullanılarak her reaksiyon için uygun bir başlangıç geometri tahmini yapılmıştır.

Tüm geçiş konumu komplekslerinde reaksiyon koordinatı olarak reaksiyon sırasında kırılmakta olan S-H bağı seçilmiş ve hesaplamalar sırasında bu bağın uzunluğu $1.50-1.54 \text{ \AA}$ arasında değiştirilmiştir. Ayrıca C-C-S açısı tüm hesaplamalarda $90^{\circ}-95^{\circ}$ arasında alınmıştır. İncelenmiş olan reaksiyonlarda oluşacak kompleksi belirlemek için dihedral açılar hesaplamalar sırasında değiştirilmiştir. Geometrik modellere ait Z-matrisleri Bölüm 4.2.1.2 de açıklandığı şekilde yazılmıştır. Geçiş konumu komplekslerine ait olan matrislerde moleküller için kullanılan anahtar kelimelere ek olarak NLLSQ eklenmiştir. NLLSQ doğrusal olmayan en küçük kareler yöntemiyle minimizasyon yapılacağını belirten anahtar kelimedir.

Geometri optimizasyonundan sonra elde edilen yapının gerçekten geçiş konumuna ait olup olmadığını belirlemek için enerji hesapları yapılmış ve her yapıya ait sadece tek bir negatif titreşim frekansının olmasına dikkat edilmiştir.

Hesaplamalarda kullanılan geçiş konumu komplekslerinin geometrik modelleri DRAW (QCPE No:0.31) programı ile çizilmiş ve geçiş konumu komplekslerine ait Z-matrisleri ile birlikte Ek-2 de gösterilmiştir.

4.3.4 Ürünler

İncelenmiş olan her reaksiyonda meydana gelen ürünler için de aynı hesaplamalar yapılmış ve moleküler özellikleri hesaplanmıştır. Kullanılan modeller ve ürünlere ait olan Z-matrisleri Ek-3 de DRAW (QCPE No:031) programı ile çizilerek gösterilmiştir.

4.4 Kinetik Hesaplamalar

Bu çalışmada incelenen olefin + HSH reaksiyonlarındaki tüm reaktan, geçiş konumu kompleksi ve ürünlerin moleküler orbital hesaplamaları yapıldıktan sonra Geçiş Konumu Teorisi kullanılarak her reaksiyonun hız sabiti ve aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Hesaplamalarda gerekli olan termodinamik parametreler aynı Z-matrisleri kullanılarak AM1 ve PM3 sonuçlarına göre belirlenmiştir. Termodinamik parametrelerin hesaplanması için Z-matrislerine, THERMO, ROT=n ve TRANS anahtar kelimeleri ilave edilmiştir. THERMO, termodinamik parametreleri moleküler hareketlere bağlı olarak hesaplamak için kullanılmıştır. Bu anahtar kelimenin kullanılması ile iç enerji, ısı kapasitesi, partisyon fonksiyonu ve entropi gibi termodinamik parametreler beş farklı sıcaklık için hesaplanmıştır. Seçilen sıcaklıklar 200, 250, 300, 350 ve 400 K dir. Dönme hareketi katkısının hesaplanabilmesi için simetri numarasının verilmesi gereklidir. Simetri numarası ROT=n anahtar kelimesi ile verilmiştir. TRANS ise geçiş konumu kompleksi için hesaplama yapılırken THERMO anahtar kelimesinin yanında yazılması gereken bir kelimedir. Bu anahtar kelimenin kullanılması ile reaksiyon koordinatına ait olan imajiner frekans, termodinamik hesaplamalara katılmaz. Bu şekilde, termodinamik hesaplamalara katılan titreşim hareketlerinin sayısı;

Doğrusal bir molekül için	3N-5
Doğrusal olmayan bir molekül için	3N-6
Doğrusal bir geçiş konumu kompleksi için	3N-6
Doğrusal olmayan bir geçiş konumu kompleksi için	3N-7

olur.

Reaksiyonların, aktivasyon enerjisi, E_a reaktan ve geçiş konumu komplekslerinin oluşum ısıları, ΔH_f değerleri kullanılarak aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır;

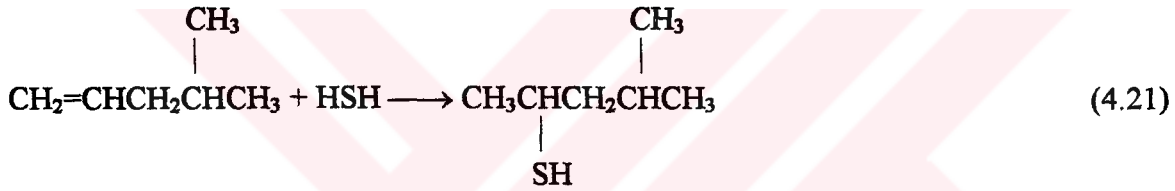
$$E_a = \Delta H_f^\ddagger - \sum_R \Delta H_f \quad (4.20)$$

Bu eşitlikte $\Delta H_f^\ddagger$, geçiş konumu kompleksinin oluşum ısısını, $\sum_R \Delta H_f$ ise reaktanların oluşum ısılarının toplamını göstermektedir.

Hız sabitleri, Bölüm 4.2.2 de açıklanmış olan Geçiş Konumu Teorisinin temel eşitliği ;

$$k = \frac{k \cdot T}{h} \frac{q^\ddagger}{q_A \cdot q_B} \cdot e^{-E_a/RT} \quad (4.19)$$

ile hesaplanmıştır. Bu eşitlikte k Boltzman sabiti, h Planck sabiti, T mutlak sıcaklık, $q^\ddagger$, q_A ve q_B ise sırasıyla geçiş konumu kompleksi ve reaktanlara ait olan partiyon fonksiyonlarını göstermektedir. Aşağıda 4-Metil-1-penten + HSH reaksiyonu için 300 K sıcaklıkta PM3 yöntemi sonuçlarına göre hız sabitinin hesaplanması örnek olarak gösterilmiştir.



Bu reaksiyon için yapılan termodinamik hesaplamalar sonucunda 4-metil-1-penten molekülü için partiyon fonksiyonu $q_{4\text{-Metil-1-penten}} = 8.302 \times 10^{40}$, HSH için $q_{\text{HSH}} = 9.99 \times 10^{30}$, geçiş konumu kompleksi için ise $q^\ddagger = 6.602 \times 10^{43}$ olarak bulunmuştur.

Reaksiyon için aktivasyon enerjisi ise eşitlik (4.20) nin kullanımı ile,

$$E_a = 16.860 - (-9.387 - 0.897)$$

$$E_a = 27.144 \text{ kcal/mol}$$

olarak hesaplanmıştır. Tüm bu değerler eşitlik (4.19) da yerine konularak, hız sabiti

$$k = \frac{1.38 \times 10^{-16} \cdot 300}{6.63 \times 10^{-27}} \cdot \frac{6.602 \times 10^{43}}{8.302 \times 10^{40} \cdot 9.99 \times 10^{30}} \cdot e^{-27144/1.98 \cdot 7.300}$$

$$k = 8.325 \cdot 10^{-36} \text{ cm}^3/\text{molekül.s}$$

$$k = 5.009 \cdot 10^{-15} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

olarak bulunmuştur.

Ayrıca; olefin+HSH reaksiyonlarında reaksiyonun oluşumu üzerindeki etkisini belirleyebilmek için reaksiyonda oluşmakta olan C-S ve C-H bağlarının tiol moleküllerindeki dissosiasyon enerjileri hesaplanmıştır. Dissosiasyon enerjisi, kimyasal bir bağın kırılması sırasında meydana gelen entalpi değişimidir. Buna dayanarak, tiol moleküllerinde bulunan C-S ve C-H bağları kırıldığında meydana gelen radikallerin oluşum ısıları PM3 yöntemi ile hesaplanmış ve daha sonra aynı yöntemle bulunmuş olan tiol moleküllerinin oluşum ısıları kullanılarak dissosiasyon enerjileri hesaplanmıştır. Hesaplama izlenen yol aşağıda örnek olarak etantiol molekülü üzerinde açıklanmıştır.

Etantioldeki C-S bağı kırıldığında ($\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$) ve ($\cdot\text{SH}$) radikalleri oluşmaktadır. Öncelikle, bu radikallerin oluşum ısıları, $\Delta H_f(\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $\Delta H_f(\cdot\text{SH})$ ve etantiol molekülünün oluşum ısı $\Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_5\text{SH})$ PM3 yöntemi ile hesaplanmıştır. Daha sonra aşağıdaki eşitliğin kullanımı ile etantiol molekülündeki C-S bağının dissosiasyon enerjisi $DH_{\text{C-S}}$ bulunmuştur.



$$DH_{\text{C-S}} = \Delta H_f(\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3) + \Delta H_f(\cdot\text{SH}) - \Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}) \quad (4.23)$$

C-H bağ dissosiasyon enerjisi $DH_{\text{C-H}}$ de aynı yöntemle hesaplanmıştır. Elde edilen değerler Çizelge 5.90 da gösterilmiştir. Tüm hesaplamalarda $\Delta H_f(\cdot\text{H}) = 52.1 \text{ kcal/mol}$ (Benson, 1976) olarak alınmıştır.

Geçiş konumu komplekslerinin dayanıklılıklarını birbirleriyle kıyaslayabilmek ve olası reaksiyon yollarını belirleyebilmek amacı ile reaksiyonda kırılmakta ve oluşmakta olan 4 bağın mertebesi de moleküler orbital hesaplamaları ile PM3 yöntemi kullanılarak bulunmuştur. Bu amaçla BONDS ve VECTORS anahtar sözcükleri kullanılmıştır. Bu anahtar sözcükler dalga fonksiyonlarının katsayılarını ve bu katsayıların kullanılması ile hesaplanmış olan bağ mertebelerini elde etmek için kullanılırlar. Çizelge 5.84 de olefin+HSH reaksiyonlarına ait geçiş konumu komplekslerinin bağ mertebeleri sunulmuştur.

5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

5.1 Giriş

Bu çalışmada; olefin moleküllerinin HSH ile yapmış oldukları reaksiyonların kinetiği Bölüm 4 de açıklandığı şekilde teorik olarak incelenmiştir. İncelenen olefin molekülleri Etilen, Propen, 1-Buten, *trans*-2-Buten, İzobuten, 2-Metil-2-buten, 2,3-Dimetil-2-buten, 2-Metil-1-buten, 1-Penten, *trans*-2-Penten, *trans*-2-Hekzen, 2-Metil-1-penten, 3-Metil-1-penten, 4-Metil-1-penten, 1-Hekzen, *trans*-3-Hekzen, 2-Metil-2-penten, 3-Metil-2-penten, *trans*-4-Metil-2-penten dir. Bu moleküllerin HSH ile reaksiyonlarının mekanizmalarının ve kinetiğinin belirlenmesi amacı ile öncelikle reaktan moleküllerinin, geçiş konumu komplekslerinin ve ürünlerin yarı-ampirik AM1 ve PM3 yöntemleri ile moleküler orbital hesaplamaları yapılarak geometrileri optimize edilmiş, optimum geometrik parametreler kullanılarak elektronik ve termodinamik özellikleri belirlenmiştir. Daha sonra, kuantum mekaniksel hesaplama sonuçları ve Geçiş Konumu Teorisi kullanımı ile reaksiyonların kinetik parametreleri bulunmuştur.

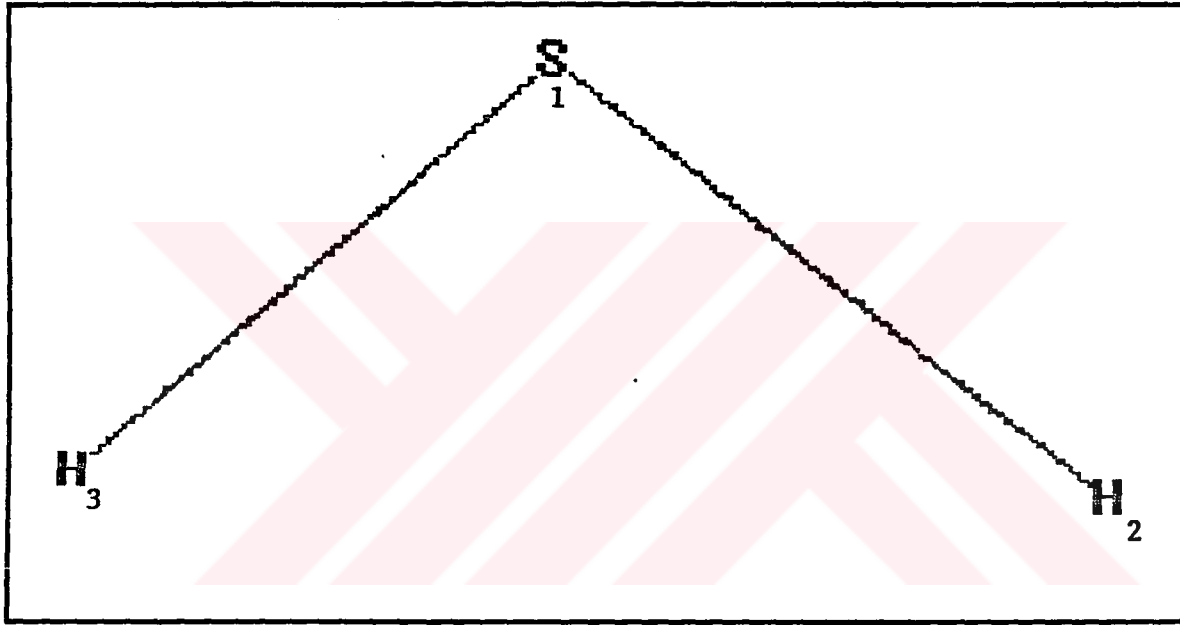
Bu çalışmada incelenmiş olan tüm reaksiyonlar için elde edilen kinetik parametrelere, termodinamik ve elektronik özelliklere dayanılarak en olası katılma tipi belirlenmiştir. Ayrıca, homojen gruplar oluşturularak olefin + HSH reaksiyonlarının hız sabitlerini, oluşmakta olan C-S ve C-H bağlarının dissosiasyon enerjileri ve gerilme frekansları cinsinden ifade eden QSAR bağıntıları türetilmiştir.

5.2 Reaktanlar

İncelenen katılma reaksiyonlarının ortak elemanı olan HSH molekülünün optimum geometrik parametreleri, oluşum ısısı, ΔH_f ve toplam enerjisi Çizelge 5.1 de listelenmiş, geometrik yapısı ise Şekil 5.1 de sunulmuştur.

Çizelge 5.1 HSH molekülü için bulunan optimum geometrik parametreler ve enerji değerleri

	AM1		PM3	
Bağ Uzunlukları (Å)				
SH	1.322	1.322	1.290	1.290
Bağ Açıları (°)				
HSH	95.4		93.5	
Enerji				
ΔH_f (kcal/mol)		1.205		-0.913
E (eV)		-221.87		-217.03

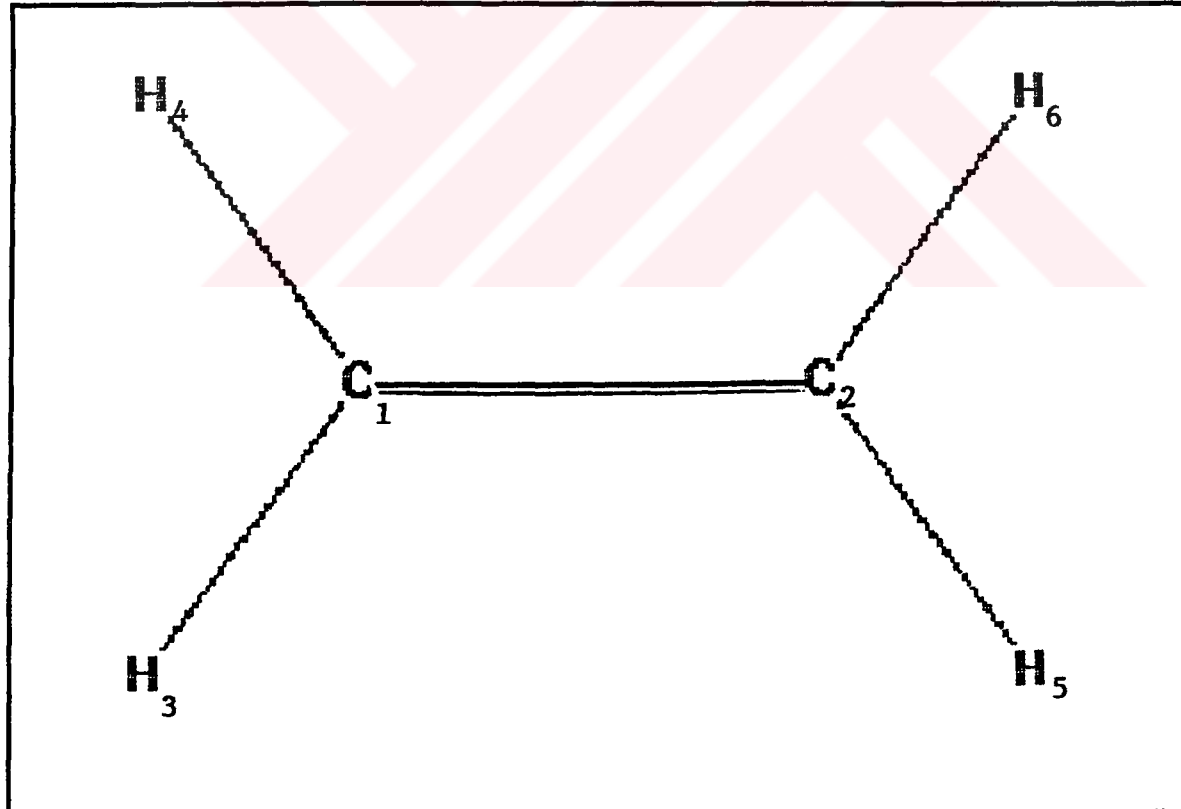


Şekil 5.1 HSH molekülünün optimum geometrik yapısı

Reaktan konumunda bulunan olefin moleküllerinin de aynı şekilde Ek 1 deki model ve Z-matrisleri kullanılarak, yarı ampirik AM1 ve PM3 yöntemleri ile geometrileri optimize edilmiştir. Her molekülün en dayanıklı konformasyonuna ait optimum geometrik parametreleri ve bu parametrelere dayanılarak hesaplanmış olan oluşum ısıları, ΔH_f ve toplam enerjileri Çizelge 5.2-5.20 de listelenmiş, geometrik yapıları ise, moleküllerdeki her atomun optimum konumuna ait kartezyen koordinatları kullanılarak DRAW (QCPE No:031) programı ile çizilmiş ve Şekil 5.2-5.20 de gösterilmiştir. Daha önceki çalışma sonuçlarına dayanarak, daha dayanıklı oldukları için çizelgelerde sadece *trans* yapıdaki olefinlerin sonuçları sunulmuştur (CRC, 1975).

Çizelge 5.2 Etilen molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

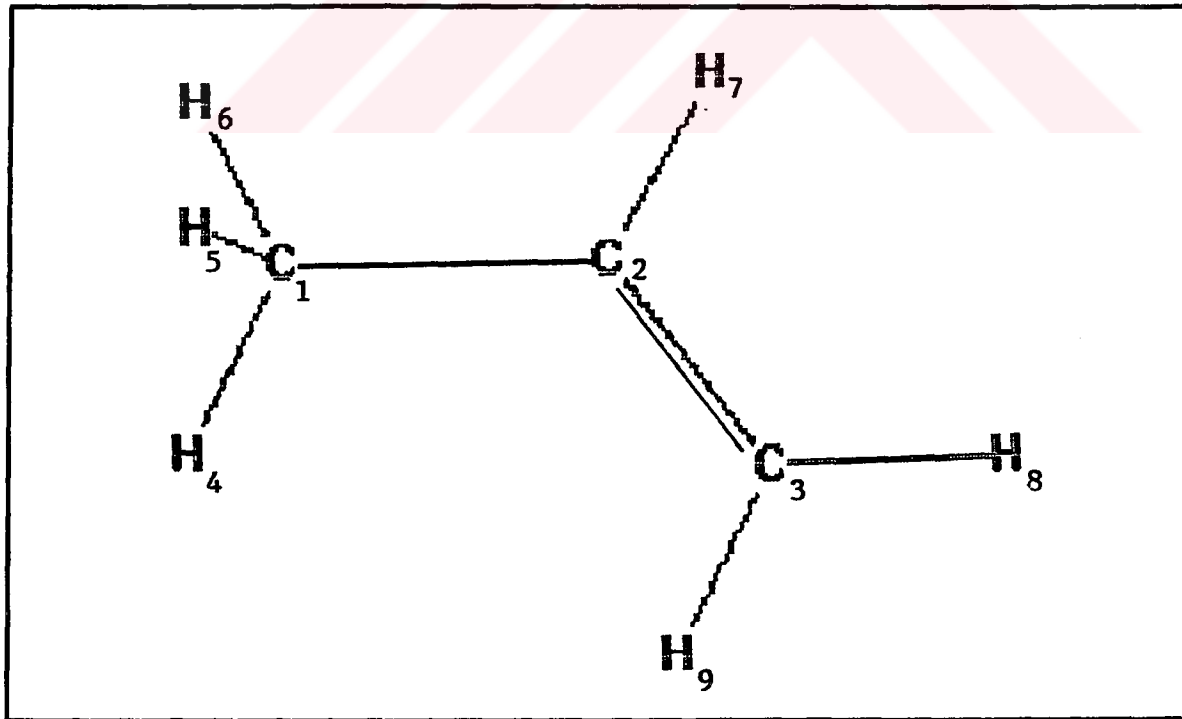
	AM1		PM3	
Bağ Uzunlukları (Å°)				
C ₁ H	1.098	1.098	1.086	1.086
C ₂ H	1.098	1.098	1.086	1.086
C ₁ C ₂	1.325		1.321	
Bağ Açıları (°)				
HC ₁ H	114.5		113.8	
HC ₂ H	114.5		113.8	
HC ₁ C ₂	122.7	122.7	123.0	123.0
HC ₂ C ₁	122.7	122.7	123.0	123.0
Enerji				
ΔH _f (kcal/mol)	16.471		16.629	
E (eV)	-310.36		-297.88	



Şekil 5.2 Etilen molekülünün optimum geometrik yapısı

Çizelge 5.3 Propen molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

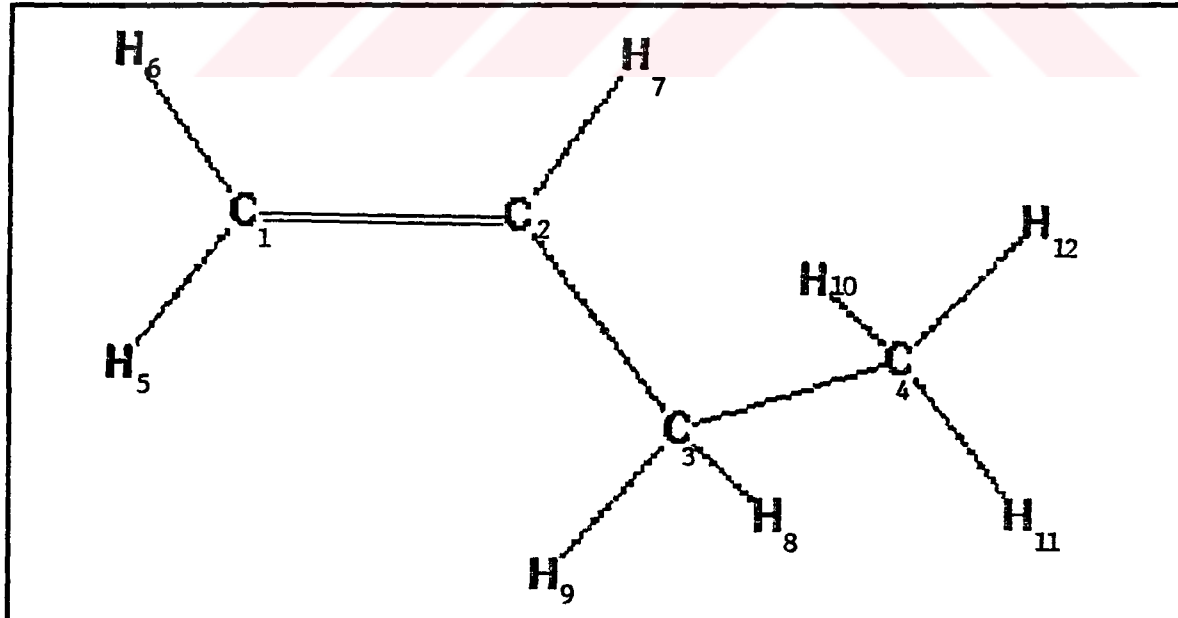
	AM1			PM3		
Bağ Uzunlukları (Å)						
C ₁ H	1.117	1.119	1.119	1.098	1.098	1.098
C ₂ H	1.103			1.096		
C ₃ H	1.097	1.097		1.085	1.086	
C ₁ C ₂	1.476			1.480		
C ₂ C ₃	1.331			1.327		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.3	108.0	108.3	107.5	107.5	107.5
HC ₁ C ₂	111.8	110.0	110.0	112.8	110.5	110.5
HC ₃ H	114.9			114.1		
C ₁ C ₂ H	114.8			115.7		
HC ₂ C ₃	120.8			120.8		
C ₁ C ₂ C ₃	124.2			123.3		
HC ₃ C ₂	122.2	122.7		122.6	123.2	
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)		6.570			6.400	
E (eV)		-466.32			-447.63	



Şekil 5.3 Propen molekülünün optimum geometrik yapısı

Çizelge 5.4 1-Buten molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

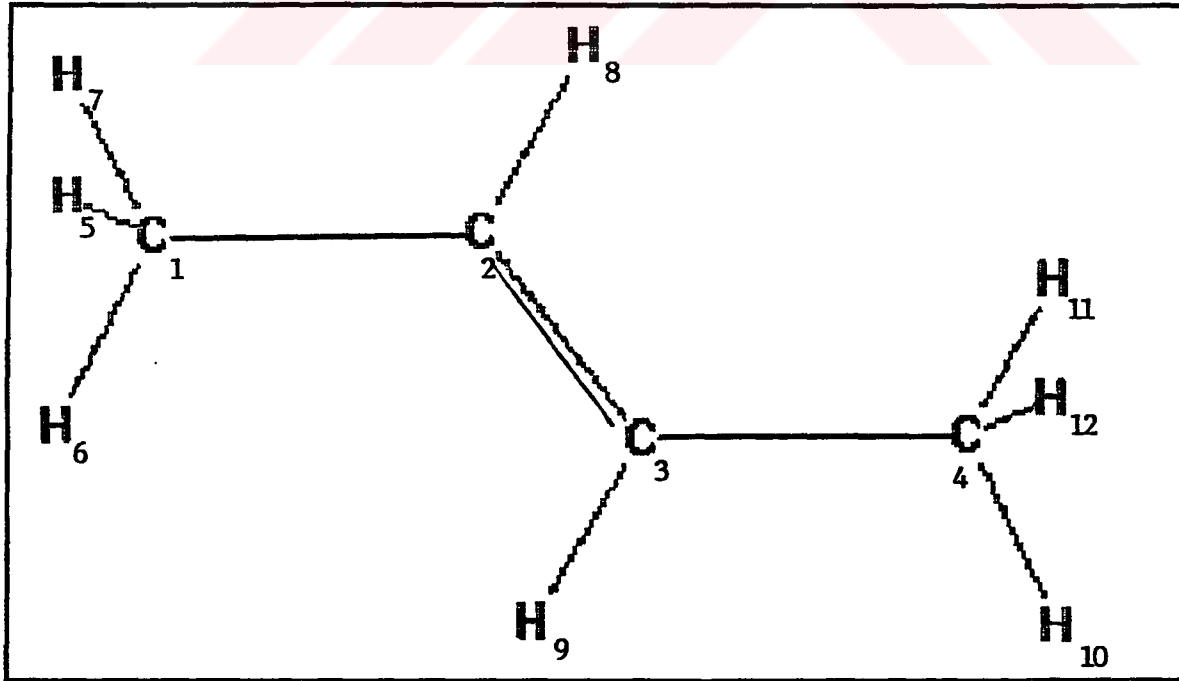
	AM1			PM3		
Bağ Uzunlukları (Å)						
C ₁ H	1.097	1.097		1.086	1.085	
C ₂ H	1.103			1.096		
C ₃ H	1.125	1.123		1.108	1.108	
C ₄ H	1.116	1.116	1.116	1.097	1.097	1.098
C ₁ C ₂	1.330			1.327		
C ₂ C ₃	1.483			1.488		
C ₃ C ₄	1.509			1.513		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	114.9			114.0		
HC ₁ C ₂	122.8	122.3		123.2	122.6	
HC ₂ C ₁	121.1			121.0		
HC ₂ C ₃	114.8			115.7		
HC ₃ H	106.9			105.7		
HC ₃ C ₂	108.4	110.5		108.3	111.0	
HC ₃ C ₄	109.3	109.5		110.1	110.0	
HC ₄ C ₃	110.6	110.1	110.7	111.5	111.1	111.7
HC ₄ H	108.4	108.2	108.4	107.4	107.2	107.4
C ₁ C ₂ C ₃	124.0			123.2		
C ₂ C ₃ C ₄	111.8			111.3		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)		0.165			1.429	
E (eV)		-622.14			-597.16	



Şekil 5.4 1-Buten molekülünün optimum geometrik yapısı

Çizelge 5.5 *trans*-2-Buten molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

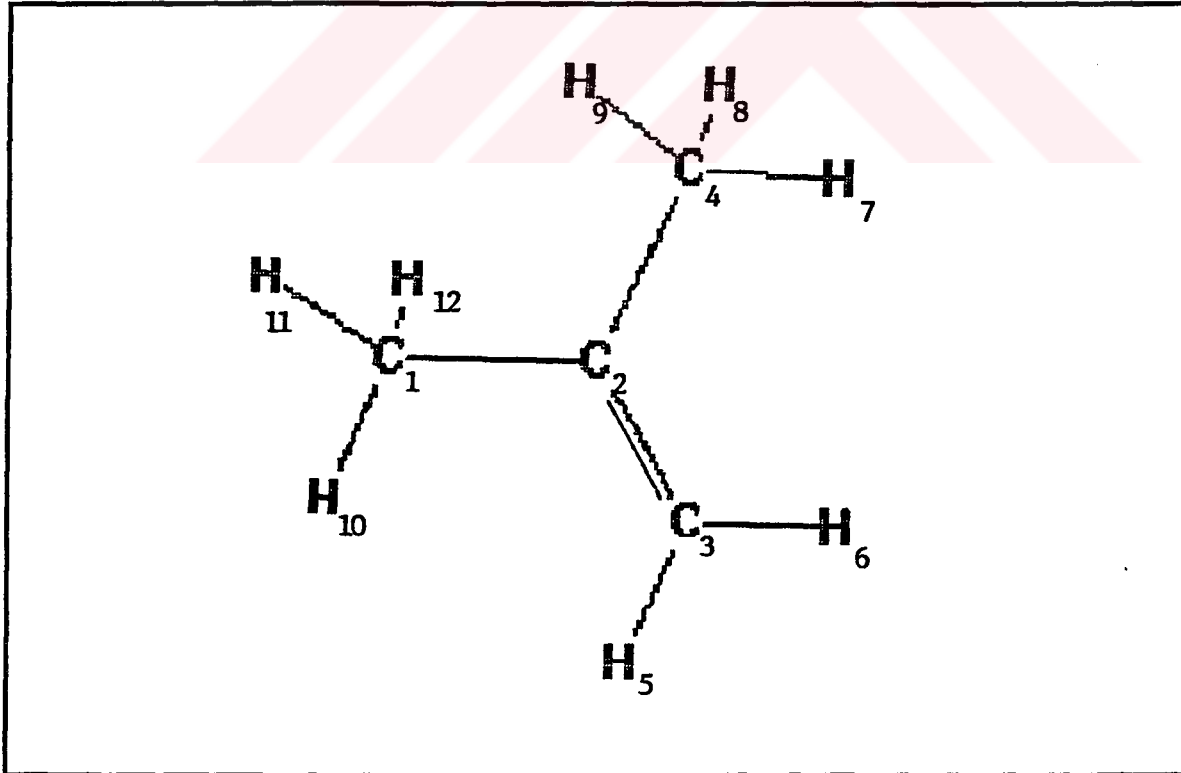
	AM1			PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.119	1.117	1.119	1.098	1.098	1.098
C ₂ H	1.102			1.096		
C ₃ H	1.102			1.096		
C ₄ H	1.117	1.118	1.118	1.097	1.098	1.098
C ₁ C ₂	1.475			1.478		
C ₂ C ₃	1.336			1.334		
C ₃ C ₄	1.476			1.481		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.3	108.0	108.3	107.5	107.4	107.5
HC ₁ C ₂	110.0	111.9	110.0	110.5	112.9	110.5
HC ₂ C ₁	115.2			116.1		
HC ₂ C ₃	120.8			120.6		
HC ₃ C ₂	120.7			120.7		
HC ₃ C ₄	115.8			116.8		
HC ₄ C ₃	110.9	110.7	110.7	111.7	111.3	111.3
HC ₄ H	108.1	108.1	107.9	107.4	107.4	107.3
C ₁ C ₂ C ₃	123.9			123.2		
C ₂ C ₃ C ₄	123.3			122.3		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)		-2.818			-3.135	
E (eV)		-622.27			-597.35	



Şekil 5.5 *trans*-2-Buten molekülünün optimum geometrik yapısı

Çizelge 5.6 İzobuten molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

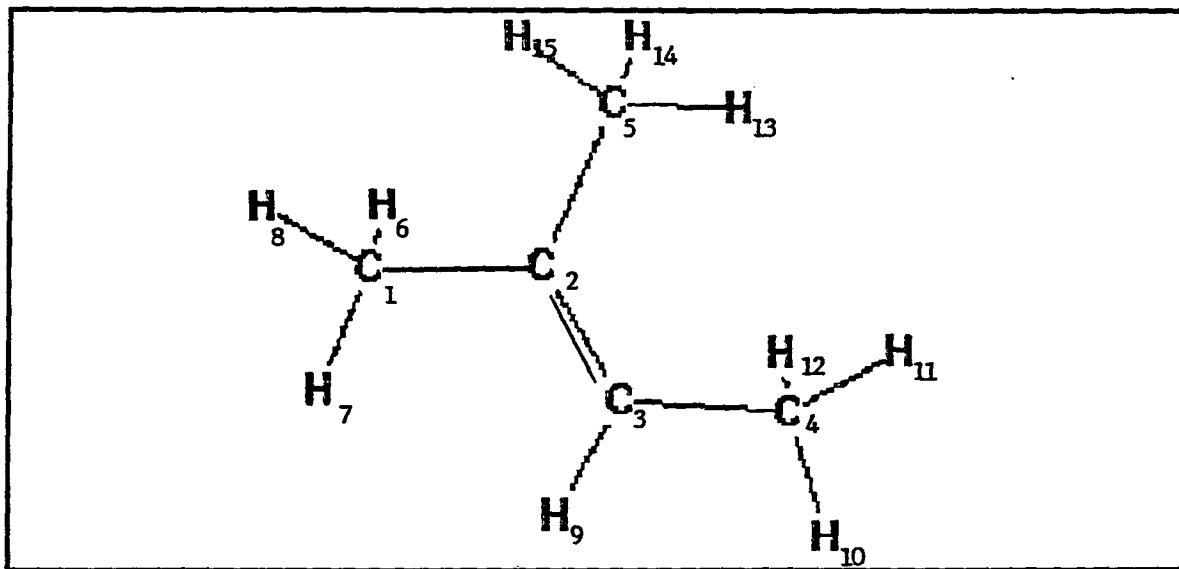
	AM1			PM3		
Bağ Uzunlukları (Å)						
C ₁ H	1.117	1.118	1.118	1.097	1.098	1.098
C ₃ H	1.097	1.097		1.086	1.086	
C ₄ H	1.117	1.118	1.118	1.097	1.098	1.098
C ₁ C ₂	1.483			1.486		
C ₂ C ₃	1.336			1.332		
C ₂ C ₄	1.483			1.486		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.4	108.1	108.4	107.6	107.5	107.6
HC ₁ C ₂	111.5	110.0	110.0	112.4	110.6	110.6
HC ₃ C ₂	122.4	122.4		122.8	122.8	
HC ₄ C ₂	111.5	110.0	110.0	112.5	110.6	110.6
HC ₃ H	115.1			114.3		
HC ₄ H	108.4	108.4	108.1	107.6	107.6	107.5
C ₁ C ₂ C ₃	122.4			122.1		
C ₃ C ₂ C ₄	122.4			122.1		
C ₄ C ₂ C ₁	115.1			115.7		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)		-1.156			-3.326	
E (eV)		-622.20			-597.36	



Şekil 5.6 İzobuten molekülünün optimum geometrik yapısı

Çizelge 5.7 2-Metil-2-buten molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

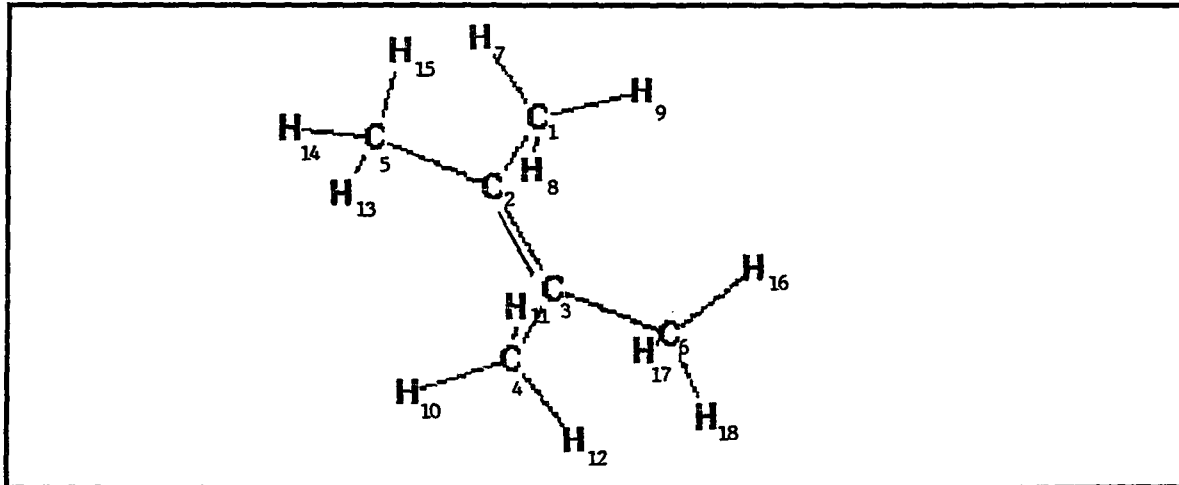
	AM1			PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.118	1.117	1.118	1.098	1.098	1.098
C ₃ H	1.103			1.097		
C ₄ H	1.117	1.119	1.119	1.097	1.099	1.099
C ₅ H	1.117	1.118	1.118	1.098	1.098	1.098
C ₁ C ₂	1.484			1.488		
C ₂ C ₃	1.341			1.339		
C ₃ C ₄	1.475			1.479		
C ₂ C ₅	1.482			1.485		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.3	108.1	108.3	107.5	107.5	107.5
HC ₁ C ₂	110.0	111.7	110.0	110.6	112.7	110.6
HC ₃ C ₂	119.6			119.2		
HC ₃ C ₄	115.2			115.9		
HC ₄ C ₃	110.7	110.8	110.8	111.4	111.5	111.5
HC ₅ C ₂	111.8	110.0	109.9	112.9	110.5	110.5
HC ₄ H	108.1	108.1	107.9	107.3	107.3	107.4
HC ₅ H	108.3	108.3	108.1	107.5	107.5	107.5
C ₁ C ₂ C ₃	121.5			120.9		
C ₂ C ₃ C ₄	125.0			124.8		
C ₅ C ₂ C ₁	114.6			114.8		
C ₅ C ₂ C ₃	123.8			124.1		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)		-9.886			-11.999	
E (eV)		-778.11			-747.04	



Şekil 5.7 2-Metil-2-buten molekülünün optimum geometrik yapısı

Çizelge 5.8 2,3-Dimetil-2-buten molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

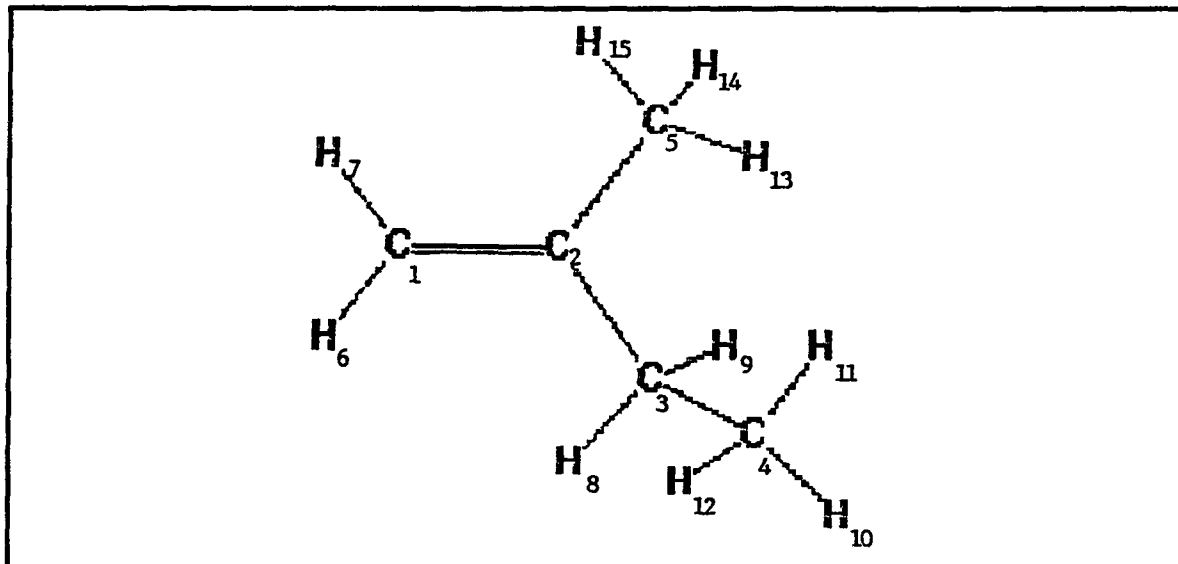
	AM1			PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.117	1.119	1.118	1.098	1.099	1.099
C ₄ H	1.119	1.119	1.117	1.098	1.098	1.099
C ₅ H	1.119	1.117	1.119	1.097	1.098	1.098
C ₆ H	1.119	1.118	1.117	1.099	1.099	1.098
C ₁ C ₂	1.482			1.488		
C ₂ C ₃	1.350			1.347		
C ₃ C ₄	1.482			1.487		
C ₃ C ₆	1.482			1.487		
C ₅ C ₂	1.482			1.485		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.2	108.2	108.0	107.4	107.4	107.2
HC ₁ C ₂	111.2	110.0	110.9	112.1	111.0	111.1
HC ₄ C ₃	110.0	110.8	111.2	111.3	111.3	111.7
HC ₅ C ₂	110.8	111.2	110.0	113.4	110.4	110.3
HC ₆ C ₃	110.0	110.9	111.2	111.1	111.1	112.0
HC ₄ H	108.0	108.2	108.2	107.6	107.2	107.2
HC ₅ H	108.2	108.0	108.2	107.3	107.4	107.5
HC ₆ H	108.0	108.2	108.2	107.2	107.4	107.5
C ₁ C ₂ C ₃	121.8			121.4		
C ₁ C ₂ C ₅	116.3			114.9		
C ₂ C ₃ C ₄	121.8			122.8		
C ₂ C ₃ C ₆	121.8			121.2		
C ₄ C ₃ C ₆	116.3			115.8		
C ₅ C ₂ C ₃	121.8			123.6		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)		-16.327			-19.901	
E (eV)		-933.93			-896.69	



Şekil 5.8 2,3-Dimetil-2-buten molekülünün optimum geometrik yapısı

Çizelge 5.9 2-Metil-1-buten molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

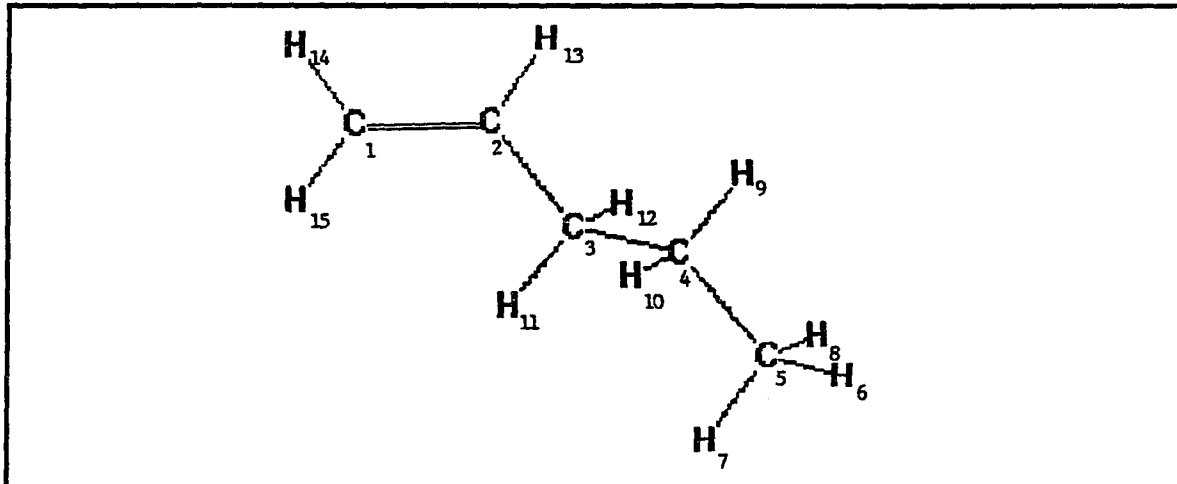
AM1				PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.097	1.097		1.086	1.086	
C ₃ H	1.123	1.123		1.107	1.108	
C ₄ H	1.116	1.116	1.116	1.096	1.103	1.097
C ₅ H	1.118	1.118	1.117	1.103	1.098	1.096
C ₁ C ₂	1.336			1.332		
C ₂ C ₃	1.491			1.496		
C ₂ C ₅	1.483			1.487		
C ₃ C ₄	1.509			1.514		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	115.1			114.3		
HC ₁ C ₂	122.4	122.4		122.9	122.7	
HC ₃ C ₂	109.8	109.0		110.8	108.4	
HC ₃ C ₄	109.1	109.3		110.1	110.2	
HC ₄ C ₃	110.0	110.7	110.6	111.5	110.5	111.7
HC ₅ C ₂	110.1	110.0	111.5	109.9	110.5	112.6
HC ₃ H	107.1			105.7		
HC ₄ H	108.4	108.5	108.3	108.0	107.6	107.2
HC ₅ H	108.1	108.4	108.4	107.6	108.1	107.8
C ₁ C ₂ C ₃	122.0			122.0		
C ₂ C ₃ C ₄	112.1			111.2		
C ₅ C ₂ C ₁	122.3			122.2		
C ₅ C ₂ C ₃	115.6			115.6		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)		-6.843			-7.801	
E (eV)		-777.98			-746.86	



Şekil 5.9 2-Metil-1-buten molekülünün optimum geometrik yapısı

Çizelge 5.10 1-Penten molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

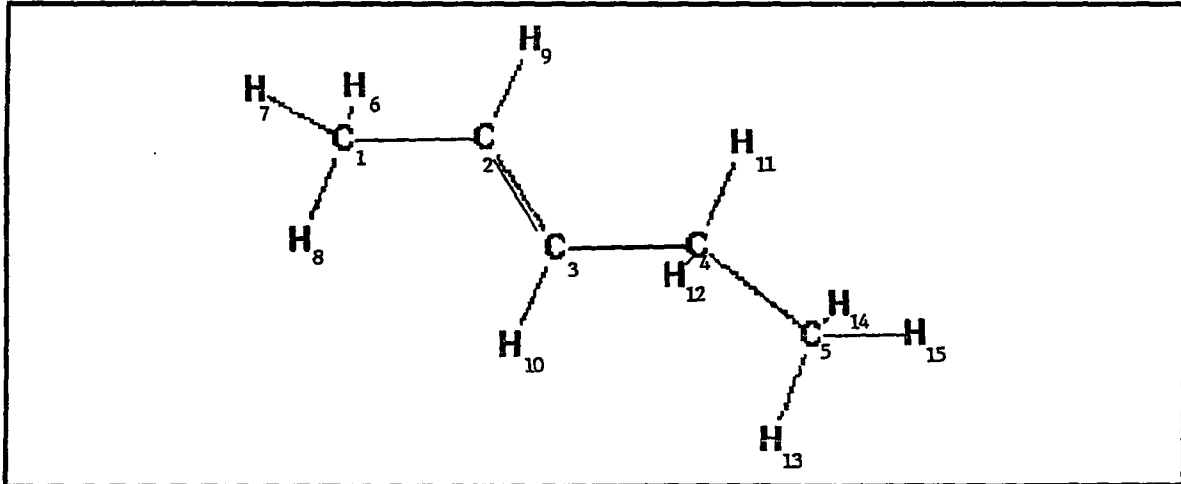
AM1				PM3		
Bağ Uzunlukları (Å)						
C ₁ H	1.097	1.097		1.085	1.086	
C ₂ H	1.103			1.096		
C ₃ H	1.122	1.124		1.108	1.109	
C ₄ H	1.122	1.121		1.108	1.107	
C ₅ H	1.116	1.116	1.116	1.097	1.098	1.098
C ₁ C ₂	1.330			1.327		
C ₂ C ₃	1.483			1.488		
C ₃ C ₄	1.516			1.522		
C ₄ C ₅	1.506			1.511		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	114.9			114.0		
HC ₁ C ₂	122.2	122.8		122.6	123.2	
HC ₂ C ₁	121.0			121.0		
HC ₂ C ₃	114.9			115.8		
HC ₃ H	107.0			105.6		
HC ₃ C ₂	110.7	108.6		111.2	108.5	
HC ₃ C ₄	109.4	109.2		109.9	110.1	
HC ₄ H	107.1			105.5		
HC ₄ C ₃	109.4	109.4		109.9	109.7	
HC ₄ C ₅	109.6	109.6		109.9	110.0	
HC ₅ H	108.4	108.4	108.2	107.3	107.4	107.2
HC ₅ C ₄	110.3	110.7	110.7	111.2	111.6	111.6
C ₁ C ₂ C ₃	123.9			123.1		
C ₂ C ₃ C ₄	111.6			111.1		
C ₃ C ₄ C ₅	111.3			111.3		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)		-6.693			-4.009	
E (eV)		-777.97			-746.70	



Şekil 5.10 1-Penten molekülünün optimum geometrik yapısı

Çizelge 5.11 *trans*-2-Penten molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

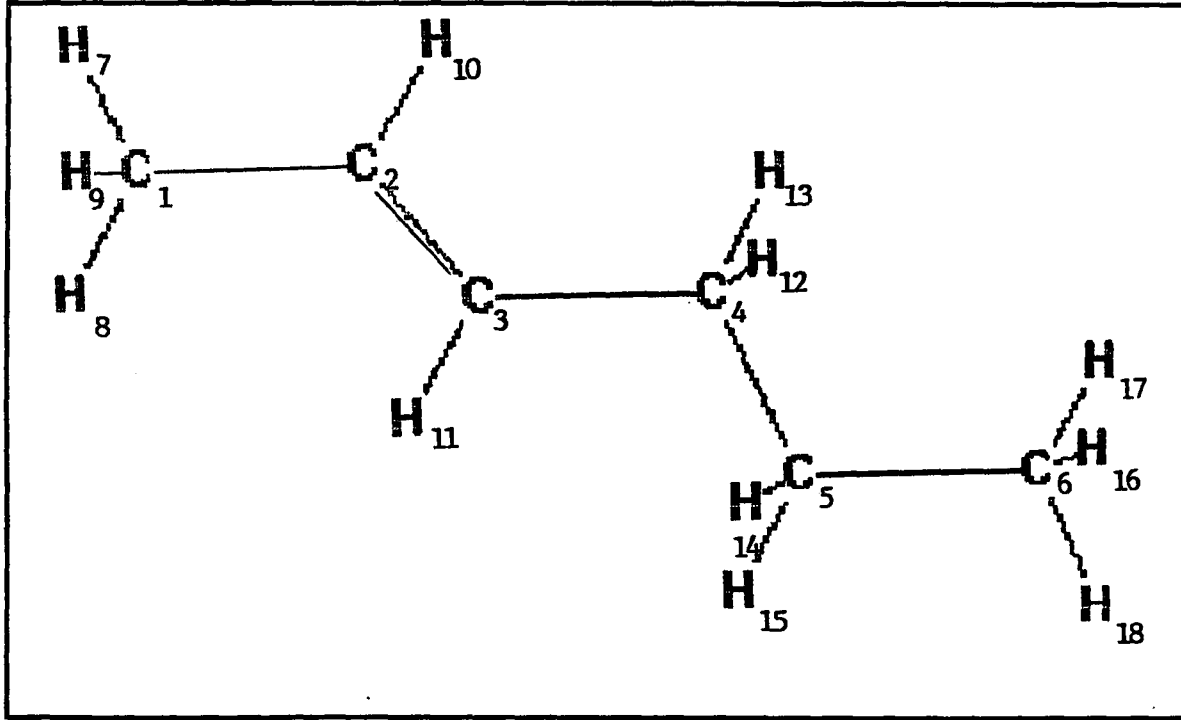
	AM1			PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.119	1.119	1.117	1.098	1.098	1.098
C ₂ H	1.103			1.097		
C ₃ H	1.102			1.097		
C ₄ H	1.123	1.125		1.108	1.108	
C ₅ H	1.116	1.116	1.116	1.098	1.097	1.097
C ₁ C ₂	1.475			1.479		
C ₂ C ₃	1.335			1.333		
C ₃ C ₄	1.482			1.487		
C ₄ C ₅	1.509			1.513		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.0	108.3	108.3	107.5	107.5	107.5
HC ₁ C ₂	110.0	110.0	111.9	110.5	110.5	112.9
HC ₂ C ₁	115.0			115.9		
HC ₂ C ₃	121.0			120.9		
HC ₃ C ₂	121.1			121.1		
HC ₃ C ₄	115.1			115.9		
HC ₄ H	106.9			105.6		
HC ₄ C ₃	110.6	108.5		111.2	108.3	
HC ₄ C ₅	109.4	109.3		110.0	110.1	
HC ₅ H	108.2	108.4	108.4	107.2	107.4	107.4
HC ₅ C ₄	110.7	110.6	110.1	111.7	111.5	111.1
C ₁ C ₂ C ₃	123.9			123.0		
C ₂ C ₃ C ₄	123.6			122.9		
C ₃ C ₄ C ₅	111.8			111.3		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)		-9.731			-8.729	
E (eV)		-778.11			-746.90	



Şekil 5.11 *trans*-2-Penten molekülünün optimum geometrik yapısı

Çizelge 5.12 *trans*-2-Hekzen molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

		AM1			PM3	
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.119	1.117	1.119	1.098	1.098	1.098
C ₂ H	1.103			1.097		
C ₃ H	1.102			1.097		
C ₄ H	1.124	1.122		1.109	1.108	
C ₅ H	1.121	1.122		1.107	1.108	
C ₆ H	1.116	1.116	1.116	1.098	1.098	1.097
C ₁ C ₂	1.475			1.479		
C ₂ C ₃	1.336			1.333		
C ₃ C ₄	1.482			1.487		
C ₄ C ₅	1.516			1.522		
C ₅ C ₆	1.506			1.511		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.3	108.0	108.3	107.5	107.4	107.5
HC ₁ C ₂	110.0	111.9	110.0	110.5	112.9	110.5
HC ₂ C ₁	115.1			115.9		
HC ₂ C ₃	120.9			120.9		
HC ₃ C ₂	121.1			121.0		
HC ₃ C ₄	115.1			115.9		
HC ₄ H	107.0			105.6		
HC ₄ C ₃	108.7	110.7		108.5	111.3	
HC ₄ C ₅	109.2	109.3		110.1	109.9	
HC ₅ H	107.1			105.5		
HC ₅ C ₄	109.3	109.4		109.7	109.9	
HC ₆ H	108.2	108.4	108.4	107.2	107.3	107.3
HC ₆ C ₅	110.7	110.7	110.3	111.6	111.6	111.2
C ₁ C ₂ C ₃	123.8			123.0		
C ₂ C ₃ C ₄	123.6			122.9		
C ₃ C ₄ C ₅	111.6			111.1		
C ₄ C ₅ C ₆	111.3			111.3		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)		-16.593			-14.174	
E (eV)		-933.94			-896.44	



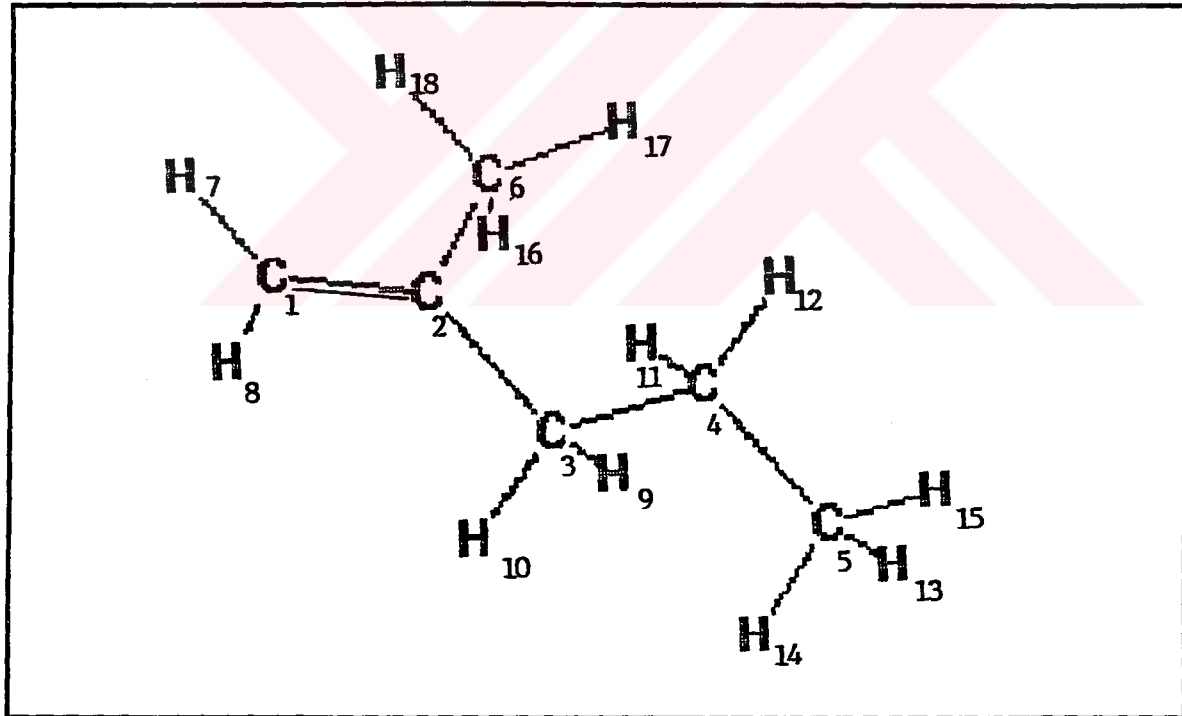
Şekil 5.12 *trans*-2-Hekzen molekülünün optimum geometrik yapısı

Çizelge 5.13 2-Metil-1-penten molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

AM1			PM3			
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.097	1.097		1.086	1.086	
C ₃ H	1.123	1.123		1.108	1.108	
C ₄ H	1.121	1.122		1.107	1.108	
C ₅ H	1.116	1.116	1.116	1.098	1.098	1.097
C ₆ H	1.118	1.118	1.117	1.098	1.099	1.097
C ₁ C ₂	1.336			1.332		
C ₂ C ₃	1.491			1.496		
C ₃ C ₄	1.517			1.522		
C ₄ C ₅	1.506			1.511		
C ₂ C ₆	1.483			1.486		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	115.1			114.4		
HC ₁ C ₂	122.4	122.4		122.8	122.7	
HC ₃ C ₂	109.2	110.0		109.7	110.3	
HC ₃ C ₄	109.3	109.0		110.1	109.7	
HC ₃ H	107.1			105.6		
HC ₄ H	107.1			105.5		
HC ₄ C ₃	109.3	109.4		109.7	109.8	
HC ₄ C ₅	109.7	109.6		110.1	110.0	
HC ₅ H	108.2	108.4	108.4	107.2	107.3	107.3

Çizelge 5.13 ün devamı

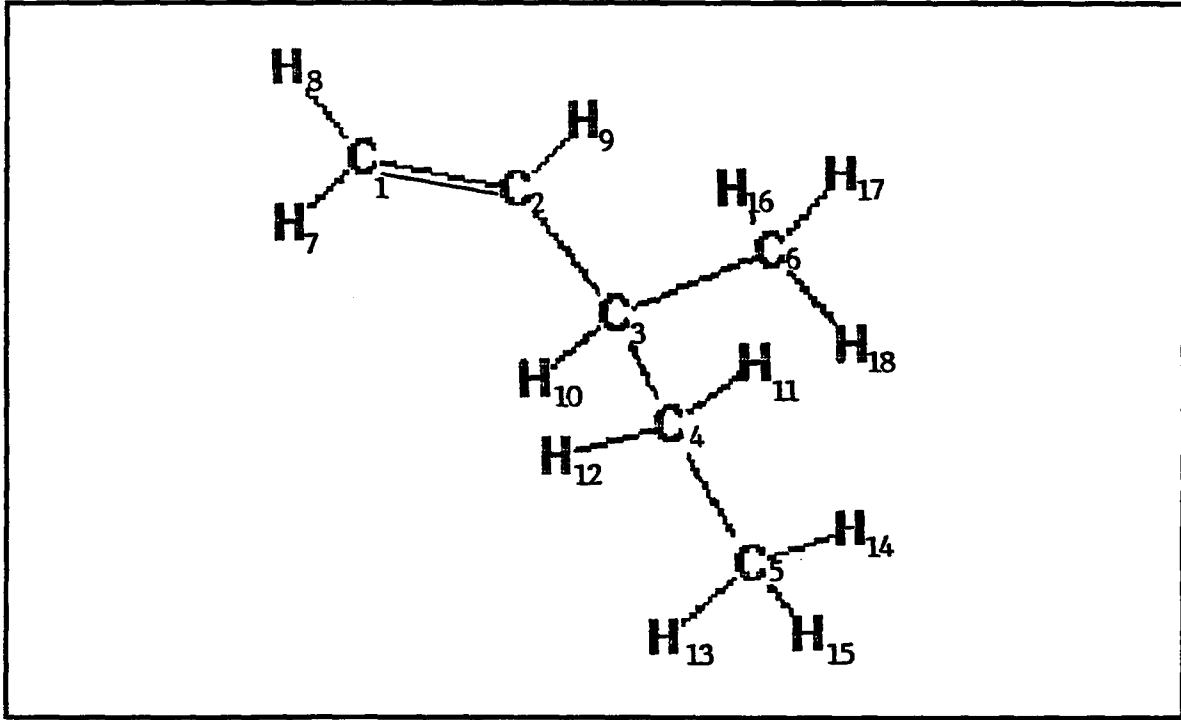
AM1				PM3		
Bağ Açıları (°)						
HC ₅ C ₄	110.7	110.7	110.2	111.6	111.6	111.2
HC ₆ H	108.1	108.4	108.4	107.5	107.6	107.6
HC ₆ C ₂	109.9	110.1	110.5	110.6	110.7	112.4
C ₁ C ₂ C ₃	122.0			121.5		
C ₁ C ₂ C ₆	122.3			122.0		
C ₂ C ₃ C ₄	111.8			111.1		
C ₃ C ₄ C ₅	111.2			111.3		
C ₃ C ₂ C ₆	115.6			116.3		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)		-13.703			-13.343	
E (eV)		-933.81			-896.41	



Şekil 5.13 2-Metil-1-penten molekülünün optimum geometrik yapısı

Çizelge 5.14 3-Metil-1-penten molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

	AM1			PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.097	1.097		1.086	1.085	
C ₂ H	1.102			1.097		
C ₃ H	1.127			1.118		
C ₄ H	1.121	1.122		1.108	1.107	
C ₅ H	1.116	1.116	1.117	1.097	1.103	1.096
C ₆ H	1.116	1.116	1.116	1.096	1.098	1.103
C ₁ C ₂	1.330			1.327		
C ₂ C ₃	1.492			1.496		
C ₃ C ₄	1.525			1.531		
C ₄ C ₅	1.506			1.512		
C ₆ C ₃	1.516			1.521		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	114.9			114.0		
HC ₁ C ₂	122.9	122.1		123.3	122.5	
HC ₂ C ₁	121.3			121.2		
HC ₂ C ₃	114.5			115.6		
HC ₃ C ₂	109.4			109.8		
HC ₃ C ₄	108.2			108.2		
HC ₃ C ₆	108.3			108.5		
HC ₄ H	107.2			105.7		
HC ₄ C ₃	109.2	108.9		109.6	109.6	
HC ₄ C ₅	109.7	109.1		110.1	110.2	
HC ₅ H	108.2	108.3	108.3	107.2	107.5	107.9
HC ₅ C ₄	110.7	110.9	110.1	111.7	110.4	111.6
HC ₆ H	108.4	108.5	108.5	107.6	108.1	107.4
HC ₆ C ₃	110.2	110.6	110.2	111.6	111.8	110.0
C ₁ C ₂ C ₃	124.0			123.1		
C ₂ C ₃ C ₄	109.6			109.5		
C ₃ C ₄ C ₅	112.3			111.3		
C ₆ C ₃ C ₂	109.7			109.8		
C ₆ C ₃ C ₄	111.2			110.7		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)		-10.397			-8.846	
E (eV)		-933.67			-896.21	



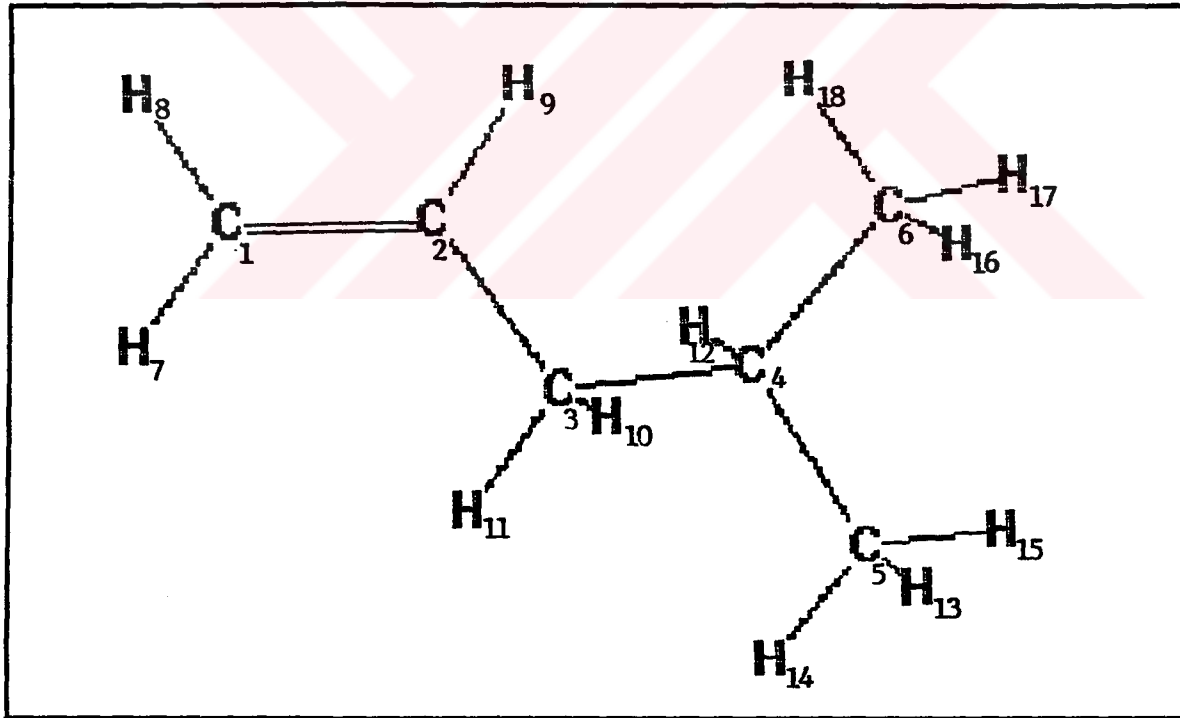
Şekil 5.14 3-Metil-1-penten molekülünün optimum geometrik yapısı

Çizelge 5.15 4-Metil-1-penten molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

		AM1		PM3		
Bağ Uzunlukları (Å)						
C ₁ H	1.097	1.097		1.086	1.085	
C ₂ H	1.103			1.102		
C ₃ H	1.124	1.123		1.109	1.108	
C ₄ H	1.126			1.117		
C ₅ H	1.116	1.116	1.116	1.098	1.097	1.097
C ₆ H	1.116	1.116	1.116	1.098	1.096	1.102
C ₁ C ₂	1.330			1.327		
C ₂ C ₃	1.483			1.488		
C ₃ C ₄	1.524			1.531		
C ₄ C ₅	1.515			1.519		
C ₄ C ₆	1.514			1.520		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	114.9			114.1		
HC ₁ C ₂	122.8	122.2		123.2	122.5	
HC ₂ C ₁	120.9			121.9		
HC ₂ C ₃	115.1			114.6		
HC ₃ C ₂	108.8	110.1		108.5	111.0	
HC ₃ H	107.0			105.8		
HC ₃ C ₄	109.1	109.0		109.9	109.7	

Çizelge 5.15 in devamı

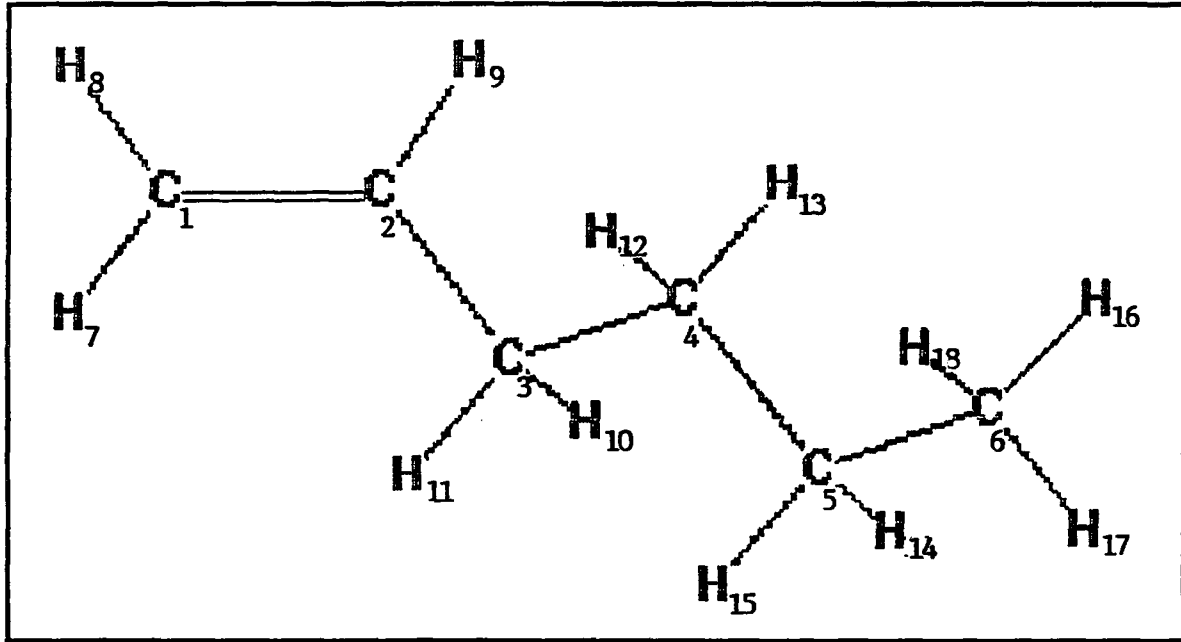
		AM1			PM3		
Bağ Açıları (°)							
HC ₄ C ₃	108.3				108.1		
HC ₄ C ₅	108.3				108.5		
HC ₅ H	108.4	108.4	108.5		107.4	107.4	107.5
HC ₅ C ₄	110.5	110.5	110.2		111.6	111.4	111.1
HC ₆ H	108.4	108.4	108.4		107.5	107.4	108.0
HC ₆ C ₄	110.6	110.2	110.6		111.7	111.5	110.3
C ₁ C ₂ C ₃	123.8				123.4		
C ₂ C ₃ C ₄	112.3				111.5		
C ₃ C ₄ C ₅	110.0				110.2		
C ₃ C ₄ C ₆	111.3				110.8		
Enerji							
ΔH _f (kcal/mol)		-10.945			-9.446		
E (eV)		-933.70			-896.24		



Şekil 5.15 4-Metil-1-penten molekülünün optimum geometrik yapısı

Çizelge 5.16 1-Hekzen molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

		AM1		PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.097	1.097		1.086	1.085	
C ₂ H	1.103			1.096		
C ₃ H	1.124	1.122		1.109	1.108	
C ₄ H	1.121	1.121		1.108	1.108	
C ₅ H	1.122	1.122		1.108	1.108	
C ₆ H	1.116	1.116	1.116	1.098	1.097	1.098
C ₁ C ₂	1.330			1.327		
C ₂ C ₃	1.483			1.488		
C ₃ C ₄	1.516			1.521		
C ₄ C ₅	1.513			1.520		
C ₅ C ₆	1.506			1.511		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	114.9			114.1		
HC ₁ C ₂	122.8	122.2		123.2	122.6	
HC ₂ C ₁	121.0			121.0		
HC ₂ C ₃	114.9			115.7		
HC ₃ H	107.0			105.6		
HC ₃ C ₂	108.6	110.6		108.4	111.1	
HC ₃ C ₄	109.3	109.4		110.2	110.0	
HC ₄ H	107.1			105.5		
HC ₄ C ₃	109.5	109.6		109.8	110.0	
HC ₄ C ₅	109.5	109.5		109.9	109.9	
HC ₅ H	107.0			105.5		
HC ₅ C ₄	109.4	109.4		109.8	109.8	
HC ₅ C ₆	109.6	109.6		109.9	109.9	
HC ₆ H	108.4	108.2	108.4	107.3	107.2	107.4
HC ₆ C ₅	110.6	110.3	110.6	111.6	111.2	111.6
C ₁ C ₂ C ₃	123.9			123.1		
C ₂ C ₃ C ₄	111.5			111.0		
C ₃ C ₄ C ₅	111.1			111.3		
C ₄ C ₅ C ₆	111.4			111.4		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)		-13.534			-9.426	
E (eV)		-933.81			-896.24	



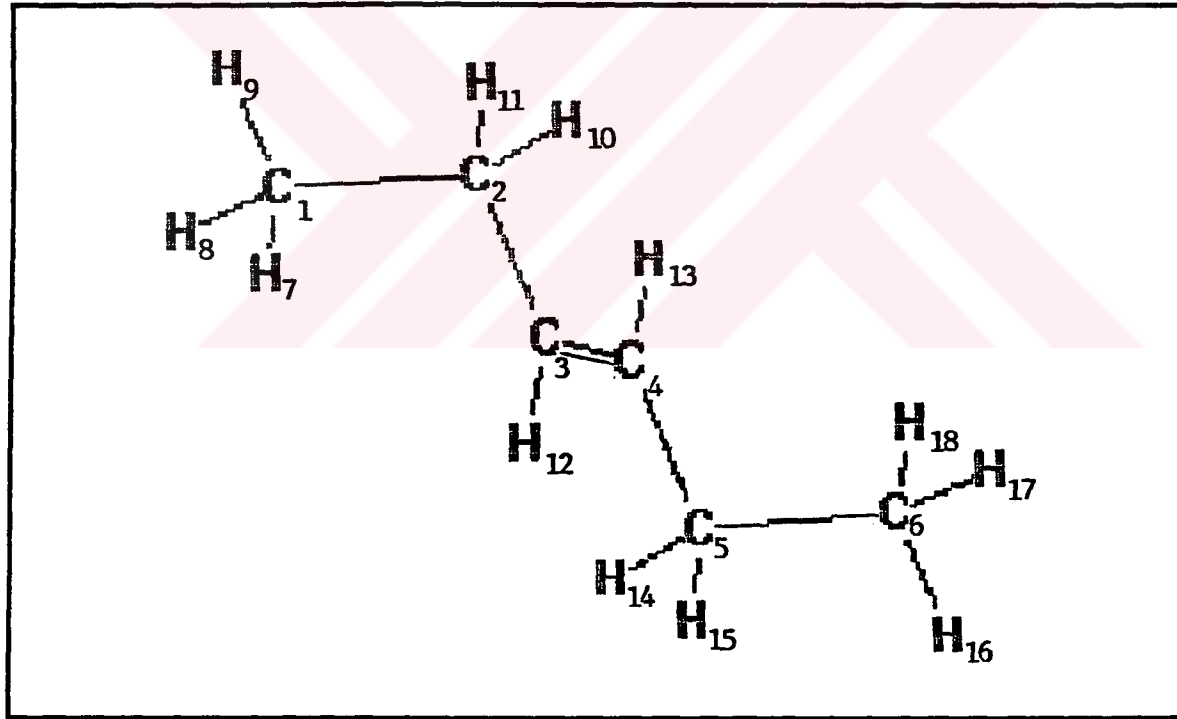
Şekil 5.16 1-Hekzen molekülünün optimum geometrik yapısı

Çizelge 5.17 *trans*-3-Hekzen molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

	AM1			PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.116	1.116	1.116	1.098	1.097	1.097
C ₂ H	1.125	1.123		1.108	1.108	
C ₃ H	1.102			1.097		
C ₄ H	1.102			1.097		
C ₅ H	1.125	1.123		1.108	1.108	
C ₆ H	1.116	1.116	1.116	1.097	1.097	1.098
C ₁ C ₂	1.509			1.513		
C ₂ C ₃	1.482			1.487		
C ₃ C ₄	1.335			1.333		
C ₄ C ₅	1.482			1.487		
C ₅ C ₆	1.509			1.513		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.2	108.4	108.4	107.2	107.4	107.4
HC ₁ C ₂	110.7	110.6	110.1	111.7	111.5	111.1
HC ₂ C ₁	109.3	109.4		110.1	110.0	
HC ₂ H	106.9			105.6		
HC ₂ C ₃	108.4	110.6		108.3	111.1	
HC ₃ C ₂	115.1			115.8		
HC ₃ C ₄	121.2			121.1		
HC ₄ C ₃	121.2			121.1		
HC ₄ C ₅	115.1			115.8		

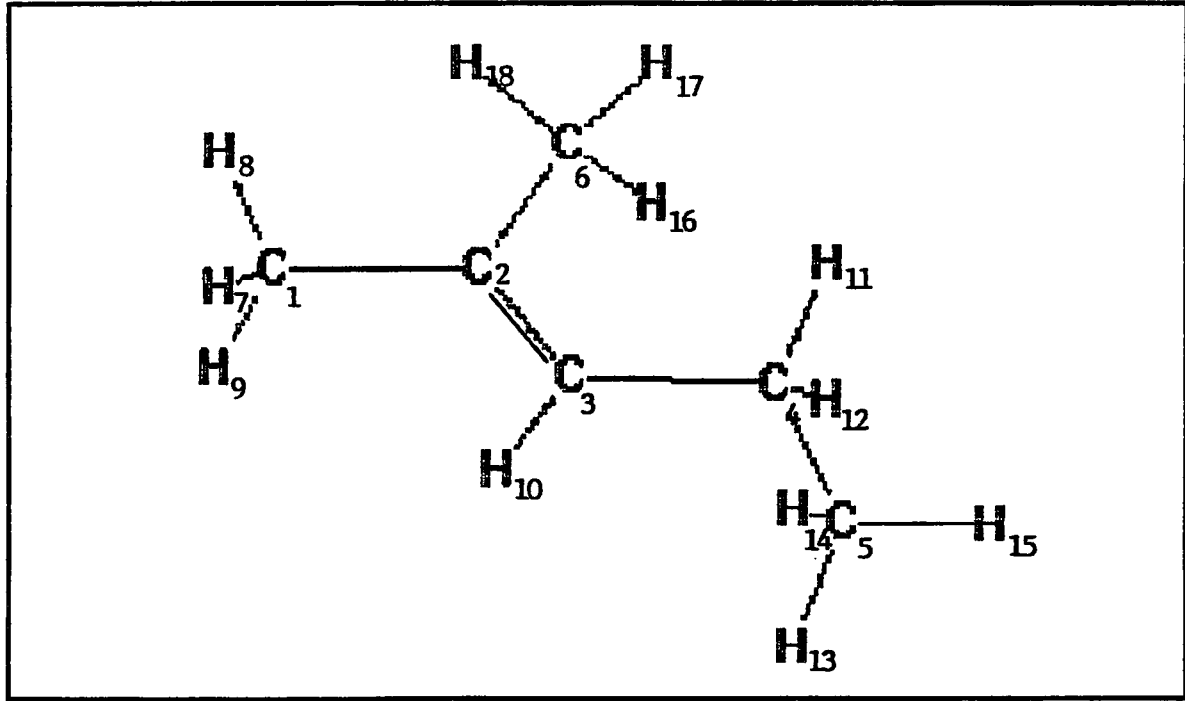
Çizelge 5.17 nin devamı

AM1			PM3			
Bağ Açıları (°)						
HC ₅ H	106.9			105.6		
HC ₅ C ₄	108.4	110.6		108.2	111.2	
HC ₆ H	108.4	108.4	108.2	107.4	107.4	107.2
HC ₆ C ₅	110.1	110.6	110.7	111.1	111.5	111.7
C ₁ C ₂ C ₃	111.8			111.3		
C ₂ C ₃ C ₄	123.6			122.9		
C ₃ C ₄ C ₅	123.6			122.9		
C ₄ C ₅ C ₆	111.8			111.2		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)	-16.114			-13.687		
E (eV)	-933.92			-896.42		

Şekil 5.17 *trans*-3-Hekzen molekülünün optimum geometrik yapısı

Çizelge 5.18 2-Metil-2-penten molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

	AM1			PM3		
Bağ Uzunlukları (Å)						
C ₁ H	1.118	1.118	1.117	1.098	1.098	1.098
C ₃ H	1.102			1.097		
C ₄ H	1.125	1.125		1.110	1.110	
C ₅ H	1.116	1.116	1.116	1.097	1.097	1.097
C ₆ H	1.119	1.119	1.117	1.099	1.099	1.097
C ₁ C ₂	1.482			1.486		
C ₂ C ₃	1.342			1.340		
C ₃ C ₄	1.481			1.485		
C ₄ C ₅	1.508			1.512		
C ₂ C ₆	1.482			1.485		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.1	108.4	108.4	107.5	107.5	107.5
HC ₁ C ₂	110.0	110.0	111.7	110.6	110.5	112.7
HC ₃ C ₂	120.5			119.9		
HC ₃ C ₄	116.0			116.4		
HC ₄ H	106.5			105.4		
HC ₄ C ₃	109.1	109.3		109.3	109.4	
HC ₄ C ₅	109.5	109.5		110.1	110.1	
HC ₅ H	108.2	108.4	108.4	107.2	107.4	107.4
HC ₅ C ₄	110.6	110.7	110.1	111.6	111.6	111.1
HC ₆ H	107.8	108.4	108.4	107.2	107.5	107.5
HC ₆ C ₂	110.1	110.4	111.3	110.9	111.0	112.1
C ₁ C ₂ C ₃	121.8			121.2		
C ₂ C ₃ C ₄	123.4			123.5		
C ₃ C ₄ C ₅	112.4			112.2		
C ₃ C ₂ C ₆	122.1			122.6		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)		-16.657			-17.480	
E (eV)		-933.94			-896.59	



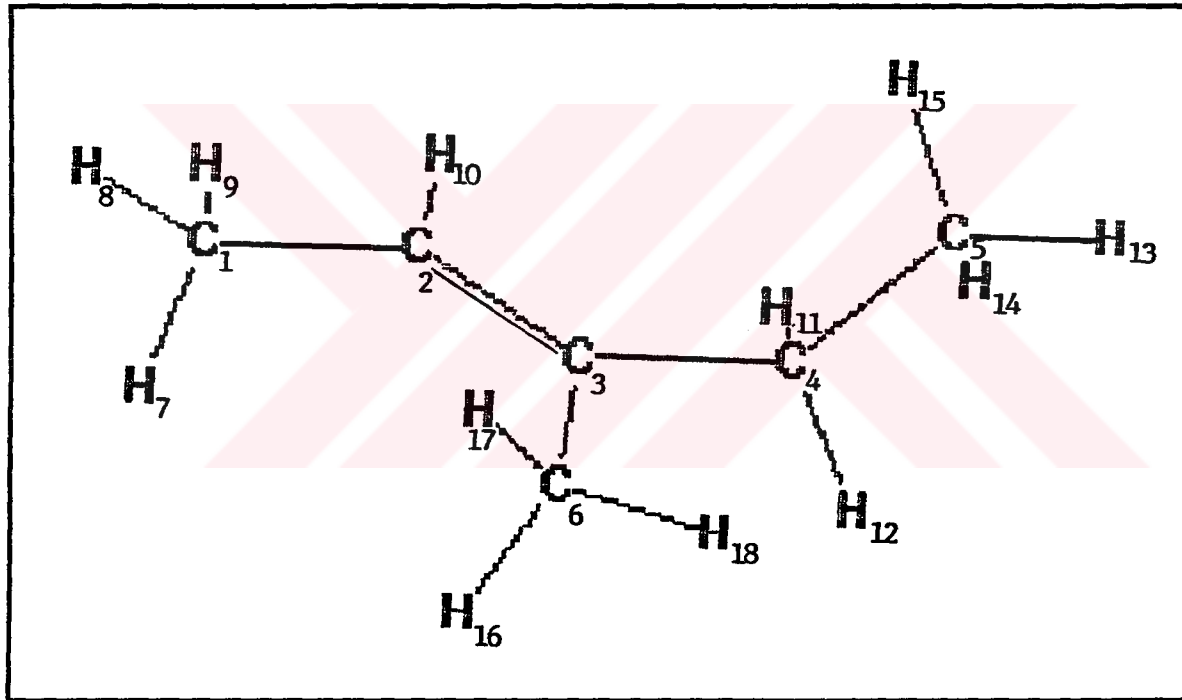
Şekil 5.18 2-Metil-2-penten molekülünün optimum geometrik yapısı

Çizelge 5.19 3-Metil-2-penten molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

	AM1			PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.119	1.117	1.119	1.099	1.096	1.099
C ₂ H	1.102			1.096		
C ₄ H	1.123	1.123		1.108	1.108	
C ₅ H	1.116	1.116	1.116	1.097	1.098	1.097
C ₆ H	1.119	1.118	1.117	1.099	1.099	1.098
C ₁ C ₂	1.475			1.478		
C ₂ C ₃	1.342			1.340		
C ₃ C ₄	1.491			1.496		
C ₄ C ₅	1.510			1.514		
C ₅ C ₆	1.482			1.485		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.3	107.9	108.2	107.5	107.2	107.5
HC ₁ C ₂	111.1	110.8	110.2	111.6	111.7	110.8
HC ₂ C ₁	115.6			116.4		
HC ₂ C ₃	120.1			119.8		
HC ₄ H	107.1			105.5		
HC ₄ C ₃	110.0	108.8		110.5	109.2	
HC ₄ C ₅	109.1	109.3		109.7	110.1	
HC ₅ H	108.4	108.5	108.3	107.4	107.5	107.3

Çizelge 5.19 un devamı

		AM1			PM3	
Bağ Açıları (°)						
HC ₅ C ₄	110.0	110.7	110.6	111.1	111.6	111.5
HC ₆ H	108.0	108.3	108.4	107.3	107.6	107.5
HC ₆ C ₃	109.8	110.9	111.1	110.5	111.3	112.1
C ₁ C ₂ C ₃	124.1			123.7		
C ₂ C ₃ C ₄	121.4			120.8		
C ₃ C ₄ C ₅	112.1			111.4		
C ₆ C ₃ C ₂	122.4			122.4		
C ₆ C ₃ C ₄	116.1			116.7		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)		-15.634			-16.656	
E (eV)		-933.90			-896.55	



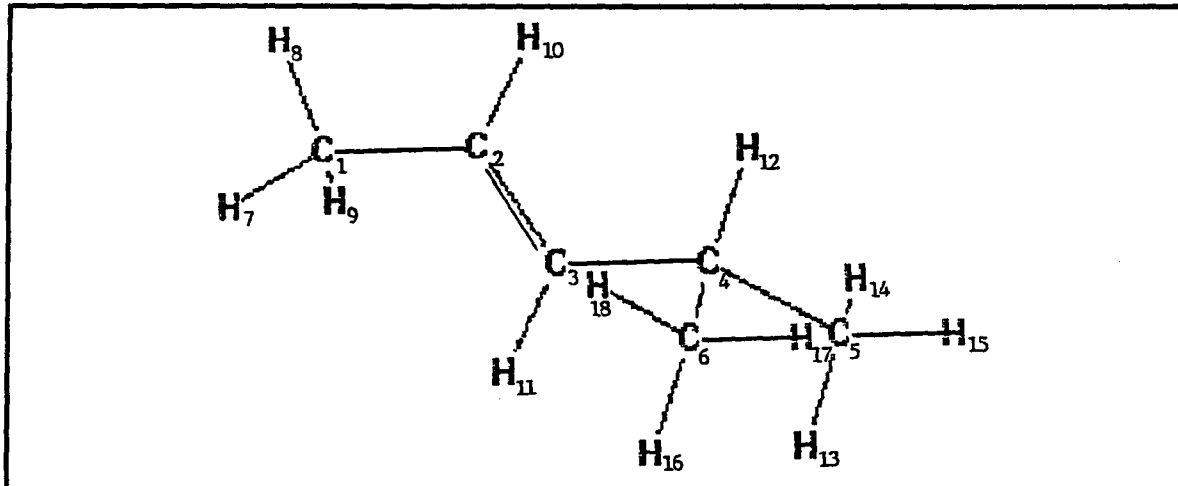
Şekil 5.19 3-Metil-2-penten molekülünün optimum geometrik yapısı

Çizelge 5.20 *trans*-4-Metil-2-penten molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

		AM1			PM3	
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.118	1.117	1.118	1.098	1.097	1.098
C ₂ H	1.102			1.096		
C ₃ H	1.102			1.097		

Çizelge 5.20 nin devamı

AM1				PM3		
Bağ Uzunlukları (Å)						
C ₄ H	1.128			1.118		
C ₅ H	1.116	1.116	1.116	1.098	1.097	1.097
C ₆ H	1.116	1.116	1.116	1.098	1.097	1.097
C ₁ C ₂	1.477			1.481		
C ₂ C ₃	1.335			1.333		
C ₃ C ₄	1.490			1.496		
C ₄ C ₅	1.517			1.521		
C ₄ C ₆	1.517			1.521		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.1	107.9	108.1	107.4	107.3	107.4
HC ₁ C ₂	110.7	110.9	110.7	111.3	111.7	111.2
HC ₂ C ₁	115.7			116.7		
HC ₂ C ₃	120.9			120.8		
HC ₃ C ₂	121.2			121.1		
HC ₃ C ₄	114.9			115.8		
HC ₄ C ₃	109.5			109.8		
HC ₅ H	108.5	108.5	108.6	107.4	107.4	107.6
HC ₅ C ₄	110.5	110.3	110.0	111.6	111.2	111.1
HC ₆ H	108.5	108.5	108.6	107.4	107.4	107.6
HC ₆ C ₄	110.5	110.0	110.3	111.6	111.1	111.3
C ₁ C ₂ C ₃	123.2			122.3		
C ₂ C ₃ C ₄	123.8			122.9		
C ₃ C ₄ C ₅	110.1			109.6		
C ₅ C ₄ C ₆	110.3			110.7		
C ₆ C ₄ C ₃	110.2			109.6		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)		-13.705			-13.439	
E (eV)		-933.82			-896.41	

Şekil 5.20 *trans*-4-Metil-2-penten molekülünün optimum geometrik yapısı

HSH molekülü için elde edilen geometrik parametre sonuçları Çizelge 5.21 de, literatürden bulunan deneysel değerler ile karşılaştırılmıştır. Buna göre AM1 yönteminde S-H bağ uzunluğu için hata 0.014 iken; PM3 yönteminde 0.046 ya yükselmektedir. HSH bağ açısı incelendiğinde ise AM1 yöntemi için ortalama hata 3.3 iken PM3 yönteminde azalarak 1.4 e kadar düşmektedir. HSH molekülünde bağ açıları bakımından PM3 yöntemi AM1 sonuçlarına göre gerçek değerlere daha yakındır.

Çizelge 5.21 HSH molekülünün teorik ve deneysel geometrik parametrelerinin karşılaştırılması

	AM1*	PM3*	Deneysel**
S-H (A°)	1.322	1.290	1.336
H-S-H (°)	95.4	93.5	92.1

(*) Bu çalışma

(**) Sverdlov vd., 1974

Elde edilen geometrik parametre sonuçları etilen molekülü için Çizelge 5.22 de, literatürden bulunan deneysel değerler ile karşılaştırılmıştır. Çizelge değerlerinden görüldüğü gibi C₁-H ve C₂-H bağlarının uzunluğu için elde edilen PM3 sonuçları deneysel değerlere daha yakındır. PM3 yöntemindeki hata bu bağ uzunluğu için 0.001 A° iken, AM1 yönteminde 0.013 A° e yükselmektedir. Bu beklenen bir sonuçtur. C=C bağ uzunluğunda ise iki yöntem sonucundaki hata miktarı C-H bağlarına kıyasla daha büyüktür. PM3 yöntemi bu bağı gerçek değerinden 0.018 A° daha kısa olarak hesaplarken, AM1 sonucundaki hata 0.014 A° dur. Bağ açıları bakımından ise AM1 sonuçları PM3 sonuçlarına göre gerçek değerlere daha yakındır.

C₁C₂H ve C₂C₁H sonuçlarındaki ortalama hata AM1 yöntemi için 1.6°, PM3 yöntemi için ise 1.9° dir. Aynı şekilde HC₁H ve HC₂H açısı için de ortalama hatalar hesaplandığında AM1 yöntemi için 2.7°, PM3 yöntemi için ise 3.5° olarak bulunmuştur.

Propen ve izobüten için elde edilen geometri sonuçları Çizelge 5.23 de verilen literatür bulguları ile birlikte listelenmiştir. Çizelge değerleri kıyaslandığında, propen ve izobüten molekülleri için de etilen molekülünde olduğu gibi bağ uzunlukları açısından PM3, bağ açıları bakımından da AM1 yöntemi daha iyi sonuç vermektedir. Bağ açılarında iki yöntem sonuçları arasında çok az bir farklılık vardır.

Çizelge 5.22 Etilen molekülünün teorik ve deneysel geometrik parametrelerinin karşılaştırılması

	AM1*	PM3*	Deneysel**
C ₁ H (A°)	1.098	1.086	1.085
	1.098	1.086	
C ₂ H (A°)	1.098	1.086	1.085
	1.098	1.086	
C ₁ C ₂ (A°)	1.325	1.321	1.339
C ₁ C ₂ H (°)	122.7	123.0	121.1
	122.7	123.0	
C ₂ C ₁ H (°)	122.7	123.0	121.1
	122.7	123.0	
HC ₁ H (°)	114.6	113.8	117.3***
HC ₂ H (°)	114.6	113.8	117.3***

(*) Bu çalışma

(**) Harmony vd., 1979

(***) Sverdlov vd., 1974

Çizelge 5.23 Propen ve izobüten molekülleri için deneysel ve teorik geometrik parametrelerin karşılaştırılması*

	Propen	İzobüten
Bağ uzunlukları (A°)^{a,b}		
C-H	1.098 (1.119)	1.097 (1.117)
	1.098	1.085
C-C	1.480 (1.476)	1.486 (1.483)
	1.501	1.507
=C-H	1.096 (1.103)	1.086 (1.097)
	1.090	1.086
C=C	1.327 (1.331)	1.332 (1.336)
	1.336	1.340
Bağ Açıları (°)^{a,b}		
HCH	107.5 (108.3)	107.6 (108.4)
	109.0	108.0
C=CH	115.1 (120.8)	122.8 (122.4)
	118.0	117.5
C-C-C	—	115.7
	—	(115.1)
	—	115.9

Çizelge 5.23 ün devamı

	Propen	İzobuten
Bağ Açıları ($^{\circ}$)^{a,b}		
C=C-C	123.3 (124.2) <i>124.3</i>	122.4 (122.1) <i>123.3</i>

(*) Birinci değer PM3 sonucunu, parantez içindeki değer AM1 sonucunu, italik ile yazılmış olanlar ise deneysel parametreleri göstermektedir.

(a) Harmony vd., 1979

(b) Sverdlov vd., 1974

Çizelge 5.24 de olefin moleküllerinin teorik ve deneysel ΔH_f oluşum ısıları listelenmiştir. Teorik sonuçlar deneysel değerler ile karşılaştırıldığında beklenildiği gibi PM3 sonuçlarının AM1 sonuçlarından daha iyi olduğu görülmektedir. PM3 sonuçlarındaki ortalama hata 1.574 kcal/mol, AM1 sonuçlarındaki ortalama hata ise 1.628 kcal/mol dır.

Çizelge 5.24 Olefin moleküllerinin teorik ve deneysel oluşum ısıları değerlerinin karşılaştırılması

Molekül	AM1	PM3	Deneysel*
Etilen	16.471	16.629	12.500
Propen	6.570	6.400	4.900
1-Buten	0.165	1.429	0.280
<i>trans</i> -2-Buten	-2.818	-3.135	-2.405
İzobuten	-1.156	-3.326	-3.343
2-Metil-2-buten	-9.886	-11.999	-10.170
2,3-Dimetil-2-buten	-16.327	-19.901	-15.910
2-Metil-1-buten	-6.843	-7.801	-8.680
1-Penten	-6.693	-4.009	-5.000
<i>trans</i> -2-Penten	-9.731	-8.729	-7.590
<i>trans</i> -2-Hekzen	-16.593	-14.174	-12.560
2-Metil-1-penten	-13.703	-13.343	-13.560
3-Metil-1-penten	-10.397	-8.846	-11.020
4-Metil-1-penten	-10.945	-9.446	-11.660
1-Hekzen	-13.534	-9.426	-9.960
<i>trans</i> -3-Hekzen	-16.114	-13.687	-12.560
2-Metil-2-penten	-16.657	-17.480	-14.960
3-Metil-2-penten	-15.634	-16.656	-14.320
<i>trans</i> -4-Metil-2-penten	-13.705	-13.439	-14.260

(*) CRC, 1975

Genel olarak iki yöntemin reaktanlar açısından doğru sonuç verdiği söylenebilir. Ancak PM3 sonuçlarındaki ortalama hatanın daha düşük olması nedeni ile bu değerler, incelenen reaksiyonların kinetik ve termodinamik özelliklerini bulmak için esas olarak alınmışlardır.

5.3 Tioller

Bu çalışmada incelenmiş olan tüm olefin + HSH reaksiyonlarında, CC çifte bağına HSH katılması sonucu tiol molekülleri meydana gelmektedir (Patai, 1974). Reaksiyonlarda olefindeki C=C ve HSH bağı kırılırken, aynı zamanda C-S ve C-H bağları oluşmaktadır. HSH ın asimetrik olan olefinlere katılması sonucu, iki farklı tiol molekülü oluşabilmektedir.

HSH asimetrik bir olefine katıldığında incelenmesi gereken iki ayrı reaksiyon yolu mevcuttur. Bu yollardan biri Markovnikov katılması, diğeri ise anti-Markovnikov katılmasıdır. Markovnikov kuralına göre çifte bağa katılan reaktanın pozitif yüklü kısmı çifte bağın en fazla sayıda hidrojene bağlı olan tarafına takılır. Bu şekilde, reaksiyon sonucunda en dayanıklı karbokatyon oluşur. En dayanıklı karbokatyon en düşük enerjili karbokatyondur (March, 1985). Hammond postulatına göre bu karbokatyonun oluşumu en düşük enerjili geçiş konumu sonucu meydana gelir (Hehre vd., 1986). Elektron verici gruplar içeren olefinler Markovnikov kuralına uymazlar. Bunun sonucu olarak incelenmiş olan asimetrik olefinler için Markovnikov kuralına uyan ve uymayan iki ayrı reaksiyon yolu için hesaplamalar yapılmış, öncelikle ürünlere karşı gelen alkan molekülleri için elde edilen optimum geometrik parametreler Çizelge 5.25-5.35 de sunulmuştur.

Çizelge 5.25 Etanın optimum geometrik parametreleri

	AM1			PM3		
Bağ Uzunlukları (Å)						
C ₁ H	1.117	1.117	1.117	1.098	1.098	1.098
C ₂ H	1.117	1.117	1.117	1.098	1.098	1.098
C ₁ C ₂	1.506			1.504		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.2	108.2	108.2	107.2	107.2	107.2
HC ₁ C ₂	110.7	110.7	110.7	111.6	111.6	111.6
HC ₂ H	108.2	108.2	108.2	107.2	107.2	107.2
HC ₂ C ₁	110.7	110.7	110.7	111.6	111.6	111.6

Çizelge 5.26 Propanın optimum geometrik parametreleri

	AM1			PM3		
Bağ Uzunlukları (Å)						
C ₁ H	1.117	1.117	1.117	1.097	1.097	1.097
C ₂ H	1.122	1.122		1.108	1.108	
C ₃ H	1.117	1.117	1.117	1.097	1.097	1.097
C ₁ C ₂	1.507			1.512		
C ₂ C ₃	1.507			1.512		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.2	108.4	108.4	107.2	107.4	107.4
HC ₁ C ₂	110.6	110.6	110.4	111.5	111.5	111.4
HC ₂ H	107.0			105.5		
H C ₂ C ₁	109.4	109.4		109.8	109.8	
HC ₂ C ₃	109.4	109.4		109.8	109.8	
HC ₃ H	108.2	108.4	108.4	107.2	107.4	107.4
HC ₃ C ₂	110.6	110.6	110.4	111.5	111.5	111.4
C ₁ C ₂ C ₃	111.8			111.6		

Çizelge 5.27 Butanın optimum geometrik parametreleri

	AM1			PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.116	1.116	1.116	1.098	1.098	1.097
C ₂ H	1.122	1.122		1.108	1.108	
C ₃ H	1.122	1.122		1.108	1.108	
C ₄ H	1.116	1.116	1.116	1.097	1.097	1.097
C ₁ C ₂	1.506			1.512		
C ₂ C ₃	1.514			1.521		
C ₃ C ₄	1.506			1.512		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.2	108.4	108.4	107.2	107.3	107.3
HC ₁ C ₂	110.6	110.6	110.3	111.6	111.6	111.3
HC ₂ H	107.0			105.5		
HC ₂ C ₁	109.6	109.6		110.0	110.0	
HC ₂ C ₃	109.3	109.3		109.8	109.8	
HC ₃ H	107.0			105.5		
HC ₃ C ₂	109.3	109.3		109.8	109.8	
HC ₃ C ₄	109.6	109.6		110.0	110.0	
HC ₄ H	108.4	108.4	108.2	107.3	107.3	107.2
HC ₄ C ₃	110.3	110.6	110.6	111.3	111.6	111.6
C ₁ C ₂ C ₃	111.6			111.5		
C ₂ C ₃ C ₄	111.6			111.5		

Çizelge 5.28 İzobutanın optimum geometrik parametreleri

	AM1			PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.117	1.116	1.116	1.098	1.098	1.098
C ₂ H	1.127			1.117		
C ₃ H	1.116	1.117	1.116	1.098	1.098	1.098
C ₄ H	1.117	1.116	1.116	1.098	1.098	1.098
C ₁ C ₂	1.514			1.520		
C ₂ C ₃	1.514			1.520		
C ₂ C ₄	1.514			1.520		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.4	108.4	108.6	107.4	107.4	107.5
HC ₁ C ₂	110.5	110.3	110.3	111.5	111.3	111.3
HC ₂ C ₁	108.3			108.4		
HC ₂ C ₃	108.3			108.4		
HC ₂ C ₄	108.3			108.4		
HC ₃ H	108.4	108.6	108.4	107.4	107.5	107.4
HC ₃ C ₂	110.3	110.5	110.3	111.3	111.5	111.3
HC ₄ H	108.4	108.4	108.6	107.4	107.4	107.5
HC ₄ C ₂	110.5	110.3	110.3	111.5	111.3	111.3
C ₁ C ₂ C ₃	110.6			110.5		
C ₁ C ₂ C ₄	110.6			110.5		
C ₃ C ₂ C ₄	110.6			110.5		

Çizelge 5.29 2-Metilbutanın optimum geometrik parametreleri

	AM1			PM3		
Bağ Uzunlukları (Å)						
C ₁ H	1.117	1.116	1.117	1.098	1.098	1.098
C ₂ H	1.127			1.118		
C ₃ H	1.123	1.122		1.109	1.108	
C ₄ H	1.117	1.117	1.117	1.098	1.099	1.098
C ₅ H	1.117	1.116	1.117	1.098	1.098	1.098
C ₁ C ₂	1.515			1.521		
C ₂ C ₃	1.522			1.530		
C ₃ C ₄	1.507			1.512		
C ₂ C ₅	1.514			1.520		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.4	108.4	108.5	107.4	107.4	107.4
HC ₁ C ₂	110.5	110.5	110.3	111.5	111.5	111.2
HC ₂ C ₁	108.3			108.4		
HC ₂ C ₃	108.3			108.4		
HC ₂ C ₅	108.3			108.5		
HC ₃ H	107.1			105.5		

Çizelge 5.29 un devamı

	AM1			PM3		
Bağ Açıları (°)						
HC ₃ C ₂	108.9	109.2		109.3	109.7	
HC ₃ C ₄	109.0	109.7		109.3	110.0	
HC ₄ H	108.2	108.3	108.2	107.3	107.3	107.2
HC ₄ C ₃	110.1	110.9	110.7	111.1	111.8	111.7
HC ₅ H	108.4	108.4	108.4	107.4	107.3	107.4
HC ₅ C ₂	110.5	110.2	110.5	111.6	111.2	111.4
C ₁ C ₂ C ₃	110.1			110.1		
C ₁ C ₂ C ₅	110.1			109.9		
C ₂ C ₃ C ₄	112.6			112.5		
C ₃ C ₂ C ₅	111.4			111.2		

Çizelge 5.30 2,3-Dimetilbutanın optimum geometrik parametreleri

	AM1			PM3		
Bağ Uzunlukları (Å)						
C ₁ H	1.117	1.117	1.117	1.103	1.097	1.097
C ₂ H	1.129			1.118		
C ₃ H	1.129			1.118		
C ₄ H	1.117	1.117	1.117	1.097	1.103	1.097
C ₅ H	1.117	1.117	1.116	1.098	1.097	1.103
C ₆ H	1.116	1.117	1.117	1.103	1.098	1.097
C ₁ C ₂	1.515			1.520		
C ₂ C ₃	1.530			1.541		
C ₃ C ₄	1.515			1.520		
C ₂ C ₅	1.514			1.520		
C ₃ C ₆	1.514			1.520		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.4	108.3	108.5	107.3	107.9	107.7
HC ₁ C ₂	110.8	110.5	110.1	110.6	111.5	111.5
HC ₂ C ₁	107.7			108.5		
HC ₂ C ₃	107.1			107.2		
HC ₂ C ₅	107.9			107.9		
HC ₃ C ₂	107.1			107.2		
HC ₃ C ₄	107.7			107.9		
HC ₃ C ₆	107.9			107.9		
HC ₄ H	108.3	108.5	108.4	107.9	107.7	107.3
HC ₄ C ₃	110.1	110.8	110.5	111.5	110.6	111.5
HC ₅ H	108.2	108.5	108.5	107.4	107.4	108.1
HC ₅ C ₂	110.7	110.0	110.6	111.8	111.4	110.3
HC ₆ H	108.5	108.5	108.2	107.4	108.1	107.4
HC ₆ C ₃	110.6	110.7	110.0	110.3	111.8	111.4

Çizelge 5.30 un devamı

AM1		PM3
Bağ Açıları (°)		
C ₁ C ₂ C ₃	110.9	110.4
C ₁ C ₂ C ₅	110.1	110.6
C ₂ C ₃ C ₄	110.9	110.4
C ₂ C ₃ C ₆	112.7	111.9
C ₃ C ₂ C ₅	112.7	111.9
C ₄ C ₃ C ₆	110.1	110.6

Çizelge 5.31 Pentanın optimum geometrik parametreleri

AM1				PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.117	1.117	1.117	1.098	1.098	1.097
C ₂ H	1.122	1.122		1.108	1.108	
C ₃ H	1.122	1.122		1.109	1.109	
C ₄ H	1.122	1.122		1.108	1.108	
C ₅ H	1.117	1.117	1.117	1.098	1.098	1.097
C ₁ C ₂	1.507			1.512		
C ₂ C ₃	1.514			1.520		
C ₃ C ₄	1.514			1.520		
C ₄ C ₅	1.507			1.512		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.2	108.4	108.4	107.2	107.3	107.3
HC ₁ C ₂	110.6	110.6	110.3	111.6	111.6	111.3
HC ₂ H	107.0			105.5		
HC ₂ C ₁	109.6	109.6		109.9	109.9	
HC ₂ C ₃	109.4	109.4		109.8	109.8	
HC ₃ H	107.1			105.4		
HC ₃ C ₂	109.5	109.5		109.9	109.9	
HC ₃ C ₄	109.5	109.5		109.9	109.9	
HC ₄ H	107.0			105.5		
HC ₄ C ₃	109.4	109.4		109.8	109.8	
HC ₄ C ₅	109.6	109.6		109.9	109.9	
HC ₅ H	108.2	108.4	108.4	107.2	107.3	107.3
HC ₅ C ₄	110.6	110.6	110.3	111.6	111.6	111.3
C ₁ C ₂ C ₃	111.5			111.4		
C ₂ C ₃ C ₄	111.4			111.5		
C ₃ C ₄ C ₅	111.5			111.4		

Çizelge 5.32 Hekzanın optimum geometrik parametreleri

AM1				PM3		
Bağ Uzunlukları (Å)						
C ₁ H	1.117	1.117	1.117	1.098	1.098	1.097
C ₂ H	1.122	1.122		1.108	1.108	
C ₃ H	1.122	1.122		1.109	1.109	
C ₄ H	1.122	1.122		1.109	1.109	
C ₅ H	1.122	1.122		1.108	1.108	
C ₆ H	1.117	1.117	1.117	1.097	1.098	1.098
C ₁ C ₂	1.507			1.512		
C ₂ C ₃	1.514			1.520		
C ₃ C ₄	1.513			1.520		
C ₄ C ₅	1.514			1.520		
C ₅ C ₆	1.507			1.512		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.2	108.4	108.4	107.2	107.3	107.3
HC ₁ C ₂	110.6	110.6	110.3	111.6	111.6	111.3
HC ₂ H	107.0			105.5		
HC ₂ C ₁	109.6	109.6		109.9	109.9	
HC ₂ C ₃	109.4	109.4		109.9	109.9	
HC ₃ H	107.1			105.4		
HC ₃ C ₂	109.5	109.5		109.9	109.9	
HC ₃ C ₄	109.6	109.6		110.0	110.0	
HC ₄ H	107.1			105.4		
HC ₄ C ₃	109.6	109.6		110.0	110.0	
HC ₄ C ₅	109.5	109.5		109.8	109.8	
HC ₅ H	107.0			105.5		
HC ₅ C ₄	109.4	109.4		109.8	109.8	
HC ₅ C ₆	109.6	109.6		109.9	109.9	
HC ₆ H	108.4	108.4	108.2	107.3	107.3	107.2
HC ₆ C ₅	110.3	110.6	110.6	111.3	111.6	111.6
C ₁ C ₂ C ₃	111.5			111.5		
C ₂ C ₃ C ₄	111.3			111.5		
C ₃ C ₄ C ₅	111.3			111.4		
C ₄ C ₅ C ₆	111.5			111.4		

Çizelge 5.33 2-Metilpentanın optimum geometrik parametreleri

			AM1		PM3	
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.117	1.117	1.117	1.098	1.098	1.098
C ₂ H	1.127			1.118		
C ₃ H	1.123	1.122		1.108	1.109	

Çizelge 5.33 ün devamı

AM1				PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C4H	1.122	1.122		1.114	1.108	
C5H	1.117	1.117	1.117	1.098	1.098	1.097
C6H	1.117	1.117	1.116	1.098	1.097	1.103
C1C2	1.516			1.519		
C2C3	1.522			1.530		
C3C4	1.514			1.521		
C4C5	1.507			1.511		
C2C6	1.514			1.521		
Bağ Açıları (°)						
HC1H	108.4	108.4	108.5	107.4	107.4	107.5
HC1C2	110.5	110.5	110.3	111.6	111.4	111.1
HC2C1	108.3			108.5		
HC2C6	108.3			108.4		
HC2C3	108.4			108.2		
HC3H	107.1			105.6		
HC3C2	109.0	109.4		109.8	109.7	
HC3C4	108.9	109.6		109.9	110.0	
HC4H	107.0			105.4		
HC4C3	109.6	109.5		108.8	109.9	
HC4C5	109.5	109.5		110.6	110.1	
HC5H	108.2	108.4	108.4	107.2	107.4	107.3
HC5C4	110.7	110.6	110.3	111.5	111.6	111.2
HC6H	108.4	108.4	108.4	107.5	107.3	108.1
HC6C2	110.5	110.2	110.6	111.7	111.6	110.2
C1C2C3	110.1			110.4		
C1C2C6	110.1			110.5		
C2C3C4	112.4			111.5		
C3C4C5	111.3			111.7		
C3C2C6	111.4			110.5		

Çizelge 5.34 3-Metilpentanın optimum geometrik parametreleri

AM1				PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.117	1.117	1.117	1.094	1.094	1.095
C ₂ H	1.122	1.123		1.097	1.097	
C ₃ H	1.127			1.098		
C ₄ H	1.122	1.123		1.097	1.097	
C ₅ H	1.117	1.117	1.117	1.094	1.094	1.095
C ₆ H	1.117	1.117	1.117	1.094	1.095	1.094

Çizelge 5.34 ün devamı

		AM1			PM3		
Bağ Uzunlukları (Å)							
C ₁ C ₂	1.507				1.522		
C ₂ C ₃	1.524				1.543		
C ₃ C ₄	1.524				1.543		
C ₄ C ₅	1.507				1.522		
C ₃ C ₆	1.514				1.532		
Bağ Açıları (°)							
HC ₁ H	108.2	108.2	108.3	108.6	107.4	107.9	
HC ₁ C ₂	111.0	110.7	110.1	111.6	111.0	109.9	
HC ₂ H	107.1			106.6			
HC ₂ C ₁	109.7	108.8		109.1	107.8		
HC ₂ C ₃	109.2	109.0		110.0	109.0		
HC ₃ C ₂	108.3			108.2			
HC ₃ C ₄	108.3			108.2			
HC ₃ C ₆	108.5			108.1			
HC ₄ H	107.1			106.6			
HC ₄ C ₃	109.2	109.0		110.0	109.0		
HC ₄ C ₅	109.7	108.8		109.1	107.8		
HC ₅ H	108.2	108.3	108.2	108.6	107.9	107.4	
HC ₅ C ₄	110.7	111.0	110.1	111.0	111.6	109.9	
HC ₆ H	108.4	108.3	108.4	108.1	106.4	108.1	
HC ₆ C ₃	110.4	110.6	110.4	111.4	111.1	111.4	
C ₁ C ₂ C ₃	112.6			113.8			
C ₂ C ₃ C ₄	109.8			109.0			
C ₂ C ₃ C ₆	110.9			111.5			
C ₃ C ₄ C ₅	112.6			113.8			
C ₄ C ₃ C ₆	110.9			111.5			

Çizelge 5.35 4-Metilpentanın optimum geometrik parametreleri

	AM1			PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.117	1.117	1.117	1.098	1.098	1.097
C ₂ H	1.122	1.122		1.114	1.108	
C ₃ H	1.123	1.122		1.108	1.109	
C ₄ H	1.127			1.118		
C ₅ H	1.117	1.116	1.117	1.098	1.103	1.097
C ₆ H	1.117	1.117	1.117	1.098	1.098	1.098
C ₁ C ₂	1.507			1.511		
C ₂ C ₃	1.514			1.521		
C ₃ C ₄	1.522			1.530		
C ₄ C ₅	1.514			1.521		
C ₄ C ₆	1.516			1.519		

Çizelge 5.35 in devamı

		AM1			PM3		
Bağ Açıları (°)							
HC ₁ H	108.2	108.4	108.4	107.2	107.3	107.4	
HC ₁ C ₂	110.6	110.7	110.3	111.6	111.5	111.2	
HC ₂ H	107.0			105.4			
HC ₂ C ₁	109.5	109.5		110.6	110.1		
HC ₂ C ₃	109.6	109.5		108.8	109.9		
HC ₃ H	107.1			105.6			
HC ₃ C ₂	108.9	109.6		109.9	110.0		
HC ₃ C ₄	109.0	109.4		109.8	109.7		
HC ₄ C ₃	108.4			108.2			
HC ₄ C ₅	108.3			108.4			
HC ₄ C ₆	108.3			108.5			
HC ₅ H	108.4	108.4	108.4	107.3	107.5	108.1	
HC ₅ C ₄	110.5	110.6	110.2	111.7	110.2	111.6	
HC ₆ H	108.4	108.5	108.4	107.4	107.5	107.4	
HC ₆ C ₄	110.5	110.5	110.3	111.4	111.6	111.1	
C ₁ C ₂ C ₃	111.3			111.7			
C ₂ C ₃ C ₄	112.4			111.5			
C ₃ C ₄ C ₅	111.4			110.5			
C ₃ C ₄ C ₆	110.1			110.4			
C ₅ C ₄ C ₆	110.1			110.5			

Alkanlara ait sonuçlar incelendiğinde PM3 yöntemi ile bağ uzunluklarının, AM1 yöntemi ile ise bağ açılarının gerçek değerlerine daha yakın olduğu görülmektedir.

Etan molekülünde C-C bağ uzunluğu 1.543 Å⁰, C-H bağ uzunluğu 1.102 Å⁰, CCH açısı 109.37° ve HCH açısı 109.19° dir (Sverdlov vd., 1970). Ancak Çizelge 5.25 de PM3 sonuçlarına göre HCH açısının gerçek değerinden daha küçük 107.2°, CCH açısının ise tam tersine gerçek değerinden biraz daha büyük 111.6° olduğu görülmektedir. AM1 sonuçları ise bağ açılarını görüldüğü gibi gerçek değerlerine daha yakın olarak vermektedir. Aynı farklılıklar Çizelge 5.26-5.35 de sunulmuş olan alkan moleküllerinin tümünde görülmektedir.

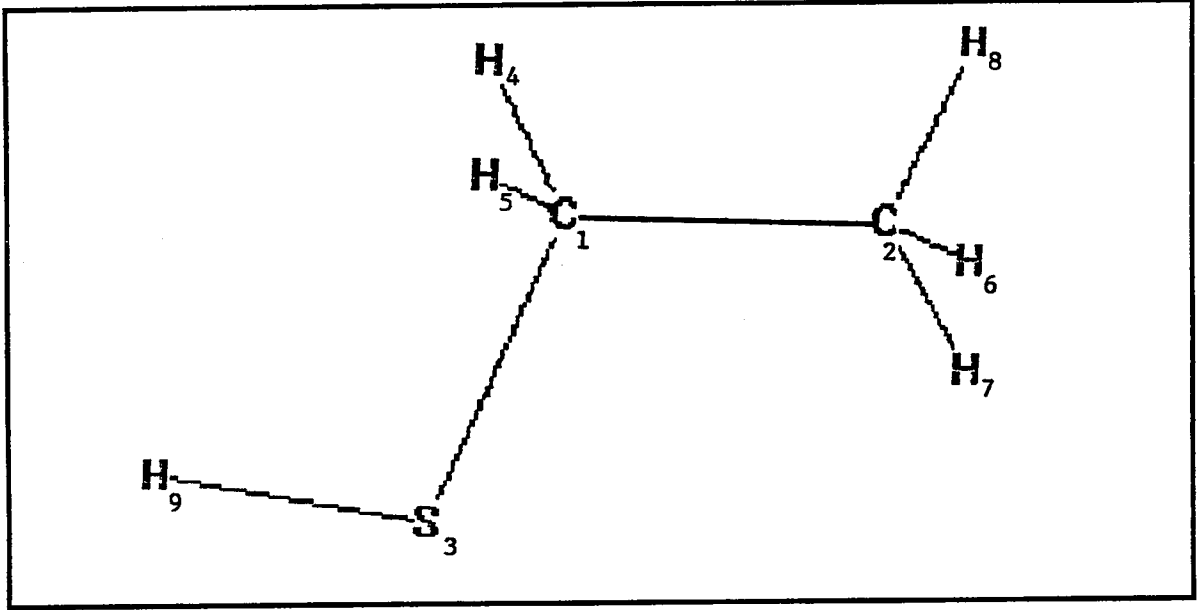
Etilen molekülüne HSH katılması sonucu ürün olarak etantiol, C₂H₅SH meydana gelir. Etantiol'ün Ek 3.1 de bulunan geometrik model ve Z-matrisi kullanılarak AM1 ve PM3

yöntemleri ile moleküler orbital hesaplamaları yapılmış, geometrileri optimize edilmiş ve optimum özellikleri hesaplanmıştır. Hesaplama sonuçları Çizelge 5.36 da listelenmiş ve etantiol için optimum geometrik yapı Şekil 5.21 de sunulmuştur.

Propen molekülüne Markovnikov kuralına göre, HSH katılması sonucu ürün olarak propan-2-tiol, $\text{CH}_3\text{CHSHCH}_3$ meydana gelir. Aynı olefine anti-Markovnikov katılması sonucunda ise ürün olarak propantiol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ meydana gelir. Bu ürünlerin Ek 3.2 ve 3.3 de gösterilmiş olan geometrik modelleri ve Z-matrisleri kullanılarak yapılmış olan moleküler orbital hesaplama sonuçları Çizelge 5.37 ve 5.38 de gösterilmiştir. Propan-2-tiol ve propantiol moleküllerine ait olan optimum geometrik yapılar ise Şekil 5.22 ve 5.23 de sunulmuştur.

Çizelge 5.36 Etantiol için optimum geometrik parametreler ve enerji değerleri

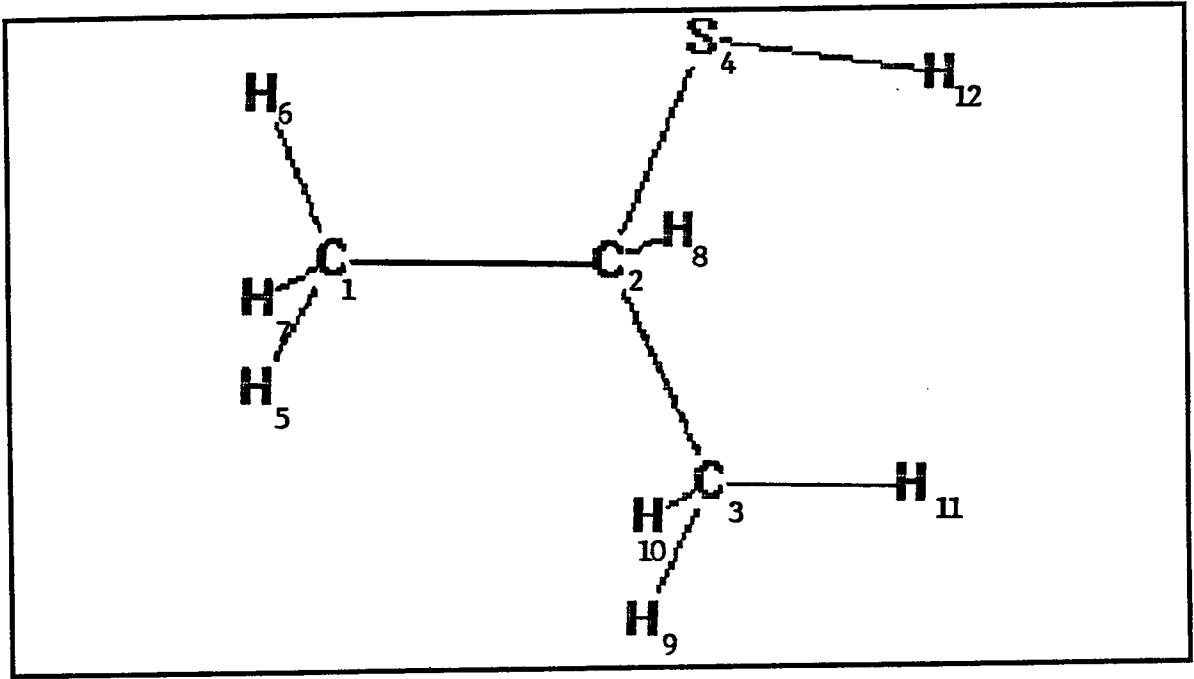
	AM1			PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.116	1.116		1.104	1.104	
C ₂ H	1.117	1.117	1.118	1.098	1.098	1.098
C ₁ C ₂	1.500			1.507		
C ₁ S ₃	1.773			1.826		
S ₃ H ₉	1.320			1.306		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	107.8			106.0		
HC ₁ C ₂	110.6	110.6		110.4	110.4	
HC ₂ H	108.3	108.3	108.3	107.4	107.4	107.4
HC ₂ C ₁	110.8	110.8	110.8	111.8	111.8	111.8
C ₂ C ₁ S ₃	107.3			108.9		
HC ₁ S ₃	110.1	110.1		110.4	110.4	
C ₁ S ₃ H ₉	99.1			99.2		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)		-10.604			-8.722	
E (eV)		-533.45			-515.98	



Şekil 5.21 Etantol için optimum geometrik yapı

Çizelge 5.37 Propan-2-tiol için optimum geometrik parametreler ve enerji değerleri

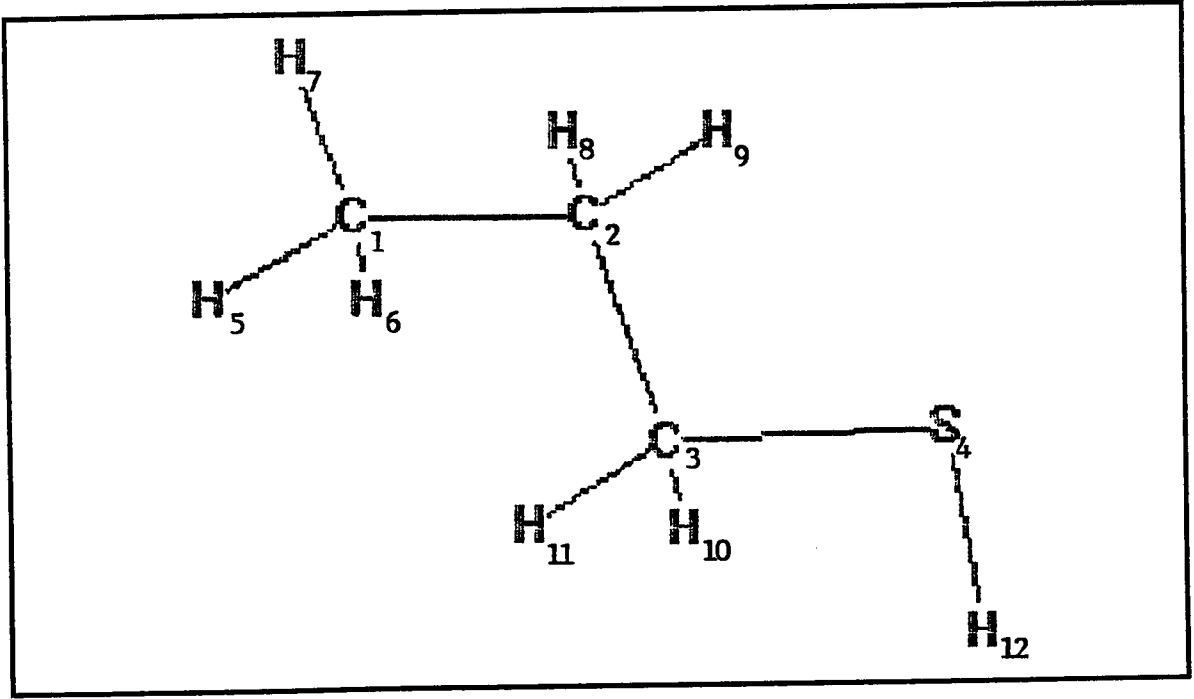
	AM1			PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.117	1.117	1.117	1.098	1.098	1.098
C ₂ H	1.121			1.114		
C ₃ H	1.118	1.117	1.117	1.098	1.098	1.098
S ₄ H ₁₂	1.300			1.307		
C ₁ C ₂	1.506			1.515		
C ₂ C ₃	1.505			1.514		
C ₂ S ₄	1.787			1.842		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.5	108.4	108.6	107.5	107.3	107.6
HC ₁ C ₂	109.9	110.5	110.7	110.7	110.5	110.7
HC ₂ C ₁	109.5			109.1		
HC ₂ C ₃	109.2			108.8		
HC ₂ S ₄	108.1			107.6		
HC ₃ H	108.2	108.2	108.5	107.2	107.3	107.6
HC ₃ C ₂	110.0	110.8	110.7	110.7	111.9	111.7
H ₁₂ S ₄ C ₂	99.3			99.5		
C ₁ C ₂ C ₃	111.9			111.0		
C ₁ C ₂ S ₄	105.6			107.0		
C ₃ C ₂ S ₄	112.1			113.0		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)		-15.604			-13.296	
E (eV)		-689.21			-665.49	



Şekil 5.22 Propan-2-tiol için optimum geometrik yapı

Çizelge 5.38 Propantiol için optimum geometrik parametreler ve enerji değerleri

AM1				PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.116	1.116	1.116	1.098	1.098	1.097
C ₂ H	1.122	1.122		1.108	1.108	
C ₃ H	1.116	1.116		1.105	1.105	
S ₄ H ₁₂	1.320			1.306		
C ₁ C ₂	1.508			1.513		
C ₂ C ₃	1.507			1.516		
C ₃ S ₄	1.772			1.825		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.3	108.4	108.4	107.3	107.3	107.3
HC ₁ C ₂	110.7	110.7	110.0	111.7	111.7	111.0
HC ₂ H	107.2			105.7		
HC ₂ C ₁	109.6	109.6		110.0	110.0	
HC ₂ C ₃	109.5	109.5		109.9	109.9	
HC ₃ H	107.9			105.9		
HC ₃ C ₂	110.4	110.4		110.3	110.3	
HC ₃ S ₄	110.3	110.3		110.6	110.6	
HS ₄ C ₃	99.0			99.1		
C ₁ C ₂ C ₃	111.1			111.0		
C ₂ C ₃ S ₄	107.2			108.8		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)		-17.370			-14.069	
E (eV)		-689.28			-665.52	



Şekil 5.23 Propantiol için optimum geometrik yapı

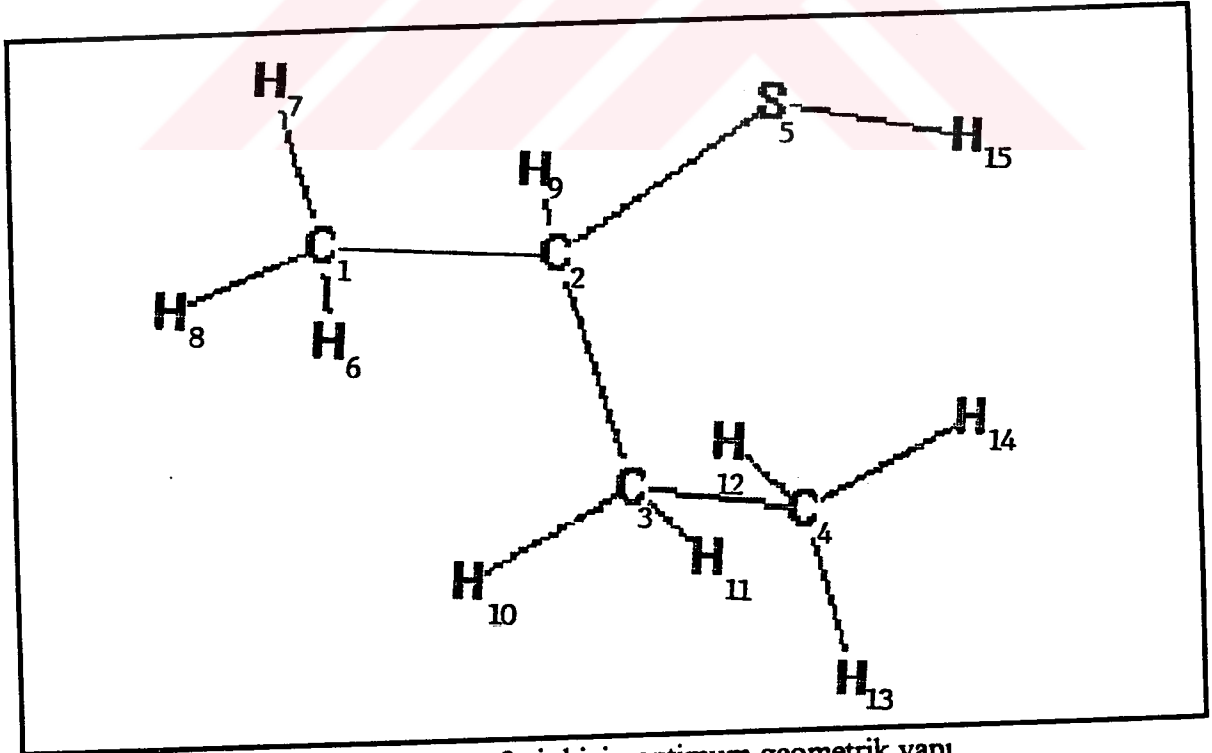
1-Büten molekülüne Markovnikov kuralına göre HSH katılması sonucu ürün olarak bütan-2-tiol, $\text{CH}_3\text{CHSHCH}_2\text{CH}_3$ meydana gelir. Aynı olefine anti-Markovnikov katılması sonucu ürün olarak bütantiol, $\text{CH}_2\text{SHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ oluşur. Bu ürünlerin Ek 3.4 ve 3.5 de gösterilmiş olan geometrik modelleri ve Z-matrisleri kullanılarak yapılmış olan moleküler orbital hesaplama sonuçları Çizelge 5.39 ve 5.40 da gösterilmiştir. Bütan-2-tiol ve bütantiol moleküllerine ait olan optimum geometrik yapılar ise Şekil 5.24 ve 5.25 de sunulmuştur.

Çizelge 5.39 Bütan-2-tiol için optimum geometrik parametreler ve enerji değerleri

AM1				PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.117	1.117	1.117	1.098	1.098	1.098
C ₂ H	1.121			1.114		
C ₃ H	1.124	1.122		1.109	1.108	
C ₄ H	1.117	1.117	1.116	1.098	1.097	1.098
S ₅ H ₁₅	1.320			1.308		
C ₁ C ₂	1.507			1.516		
C ₂ C ₃	1.513			1.526		
C ₃ C ₄	1.507			1.512		
C ₂ S ₅	1.788			1.843		

Çizelge 5.39 un devamı

	AM1			PM3		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.6	108.4	108.4	107.6	107.4	107.4
HC ₁ C ₂	110.7	110.4	110.0	111.7	111.4	110.9
HC ₂ C ₁	109.6			109.1		
HC ₂ S ₅	108.1			107.8		
HC ₂ C ₃	109.3			108.9		
HC ₃ H	107.0			105.4		
HC ₃ C ₂	108.6	109.4		108.9	109.9	
HC ₃ C ₄	108.8	109.9		108.9	110.3	
HC ₄ H	108.3	108.1	108.3	107.3	107.1	107.2
HC ₄ C ₃	110.8	109.9	111.1	111.8	110.9	112.1
C ₁ C ₂ C ₃	111.5			110.7		
C ₁ C ₂ S ₅	104.7			106.0		
C ₂ C ₃ C ₄	112.8			112.8		
C ₂ S ₅ H ₁₅	99.7			99.9		
C ₃ C ₂ S ₅	113.1			113.9		
Enerji						
ΔH_f (kcal/mol)		-21.732			-17.797	
E (eV)		-845.01			-814.99	

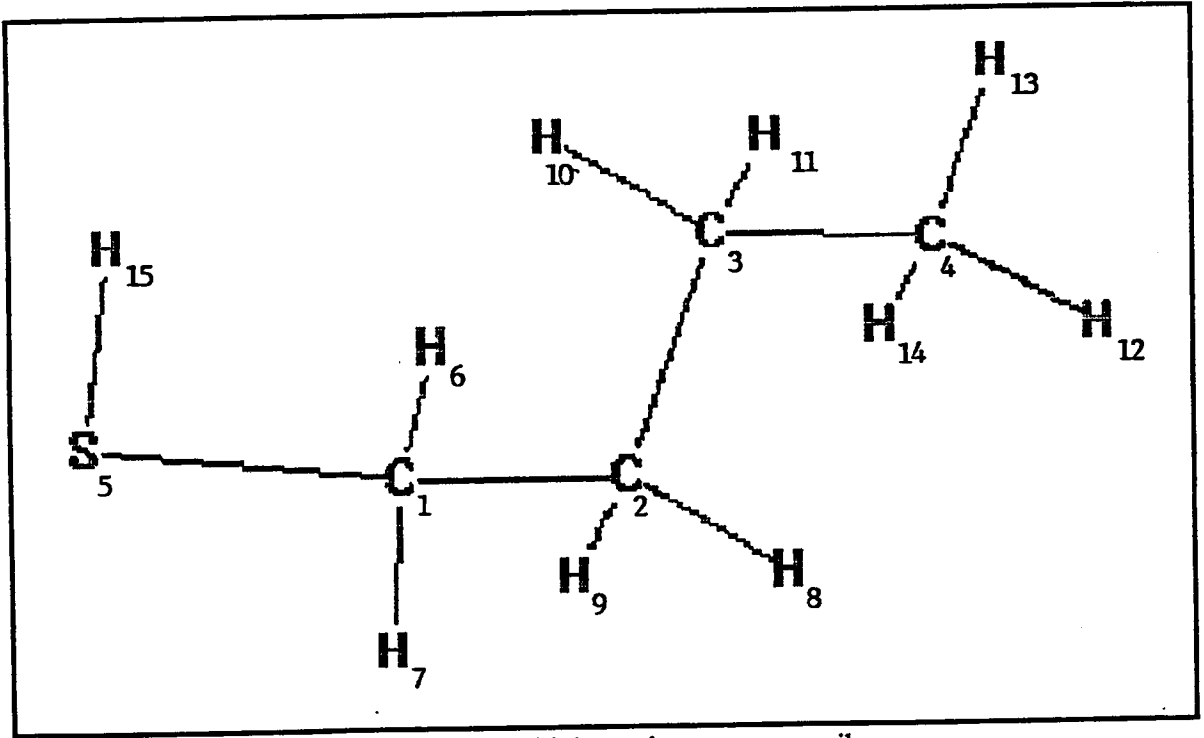


Şekil 5.24 Butan-2-tiol için optimum geometrik yapı

Çizelge 5.40 Bütantiol için optimum geometrik parametreler ve enerji değerleri

		AM1		PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.115	1.118		1.105	1.107	
C ₂ H	1.123	1.122		1.109	1.109	
C ₃ H	1.122	1.122		1.108	1.108	
C ₄ H	1.116	1.116	1.116	1.098	1.097	1.098
S ₅ H ₁₅	1.319			1.308		
C ₁ C ₂	1.507			1.517		
C ₂ C ₃	1.514			1.521		
C ₃ C ₄	1.506			1.511		
C ₁ S ₅	1.776			1.820		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	107.9			106.0		
HC ₁ C ₂	110.7	109.7		110.1	109.8	
HC ₁ S ₅	110.7	106.8		110.3	103.7	
HC ₂ H	107.1			105.4		
HC ₂ C ₁	108.8	109.6		108.9	110.1	
HC ₂ C ₃	109.0	109.5		109.0	110.1	
HC ₃ H	107.3			105.5		
HC ₃ C ₂	109.2	109.5		110.0	110.0	
HC ₃ C ₄	109.7	109.5		109.8	109.9	
HC ₄ H	108.4	108.4	108.2	107.4	107.4	107.2
HC ₄ C ₃	110.7	110.2	110.6	111.6	111.2	111.6
H ₁₅ S ₅ C ₁	99.8			100.5		
C ₁ C ₂ C ₃	112.4			112.7		
C ₂ C ₃ C ₄	111.3			111.2		
C ₂ C ₁ S ₅	110.5			116.0		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)		-23.020		-20.024		
E (eV)		-845.07		-815.08		

trans-2-Büten molekülüne HSH katıldığında ürün olarak *trans*-bütan-2-tiol, CH₃CHSHCH₂CH₃ meydana gelir. Ek 3.6 da gösterilmiş olan geometrik modeli ve Z-matrisi kullanılarak yapılmış olan moleküler orbital hesaplama sonuçları Çizelge 5.41 de, optimum geometrik yapısı ise Şekil 5.26 da sunulmuştur.



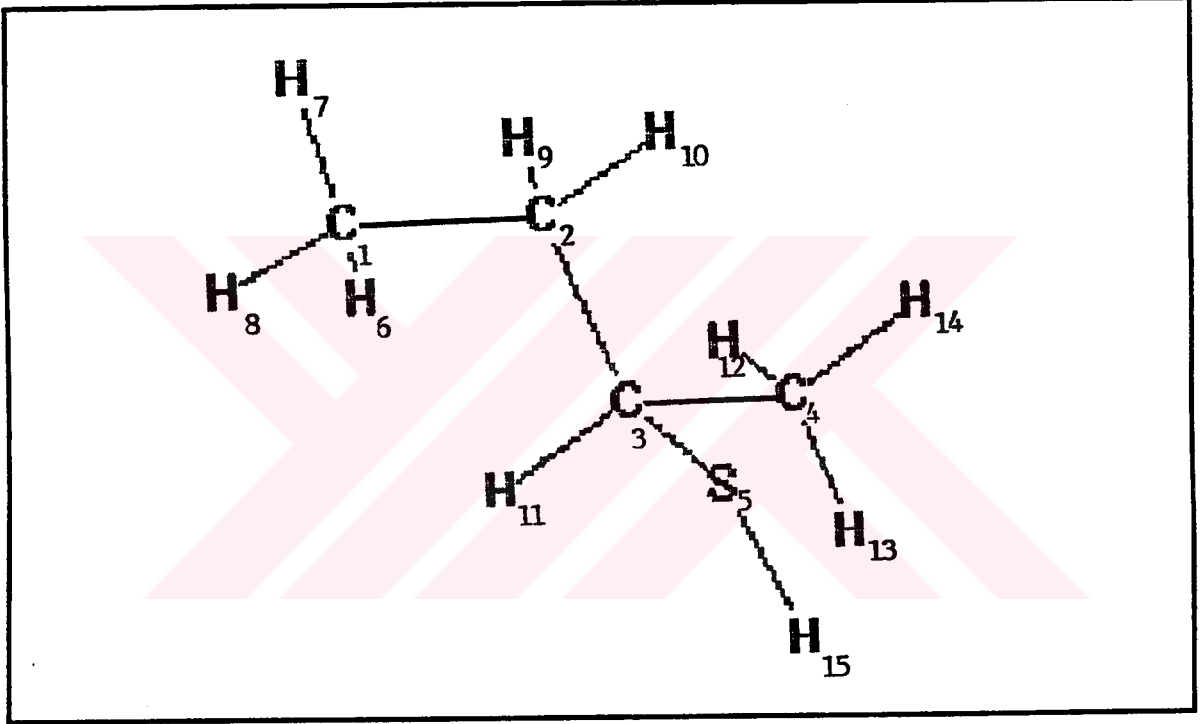
Şekil 5.25 Butantiol için optimum geometrik yapı

Çizelge 5.41 *trans*-Bütan-2-tiol için optimum geometrik parametreler ve enerji değerleri

AM1				PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.117	1.116	1.116	1.098	1.097	1.098
C ₂ H	1.123	1.123		1.109	1.109	
C ₃ H	1.121			1.114		
C ₄ H	1.118	1.117	1.117	1.098	1.098	1.098
S ₅ H ₁₅	1.320			1.307		
C ₁ C ₂	1.507			1.513		
C ₂ C ₃	1.515			1.526		
C ₃ C ₄	1.505			1.516		
C ₃ S ₅	1.789			1.845		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.6	108.3	108.4	107.5	107.4	107.3
HC ₁ C ₂	110.5	110.0	110.7	111.6	110.9	111.7
HC ₂ H	107.1			105.5		
HC ₂ C ₁	109.4	109.7		109.4	110.2	
HC ₂ C ₃	108.7	109.3		109.1	109.7	
HC ₃ C ₂	109.5			109.3		
HC ₃ C ₄	109.3			108.8		
HC ₃ S ₅	108.2			108.0		
HC ₄ H	108.1	108.5	108.3	107.1	107.5	107.3
HC ₄ C ₃	110.2	110.7	110.7	111.0	111.6	111.8
H ₁₅ S ₅ C ₃	99.1			99.3		

Çizelge 5.41 in devamı

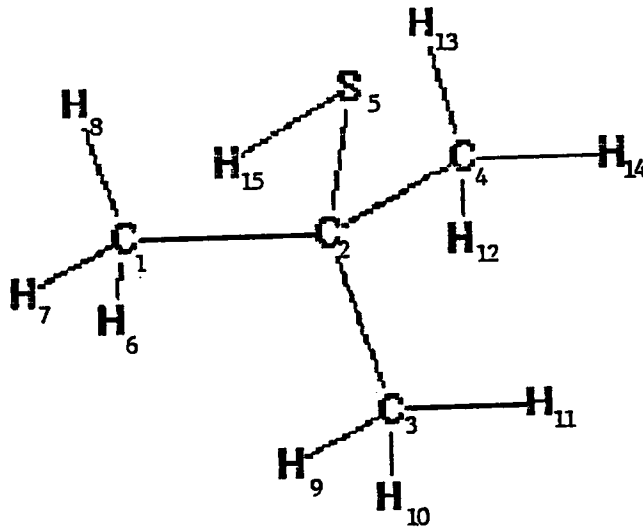
	AM1	PM3
Bağ Açıları (°)		
C ₁ C ₂ C ₃	112.2	112.5
C ₂ C ₃ C ₄	111.6	110.9
C ₂ C ₃ S ₅	106.3	107.6
C ₄ C ₃ S ₅	111.5	112.0
Enerji		
ΔH_f (kcal/mol)	-21.532	-17.416
E (eV)	-845.00	-814.97

Şekil 5.26 *trans*-Butan-2-ol için optimum geometrik yapı

İzobüten molekülüne Markovnikov kuralına göre HSH katılması sonucu ürün olarak 2-metilpropan-2-ol, $(CH_3)_3CSH$ meydana gelir. Aynı olefine anti-Markovnikov katılması sonucu ürün olarak 2-metilpropantiol, $(H_3C)_2CHCH_2SH$ oluşur. Bu iki ürünün Ek 3.7 ve 3.8 deki Z-matrisleri kullanılarak elde edilen optimum özellikleri Çizelge 5.42 ve 5.43 de gösterilmiş, optimum geometrik yapıları ise Şekil 5.27 ve 5.28 de sunulmuştur.

Çizelge 5.42 2-Metilpropan-2-tiol için optimum geometrik parametreler ve enerji değerleri

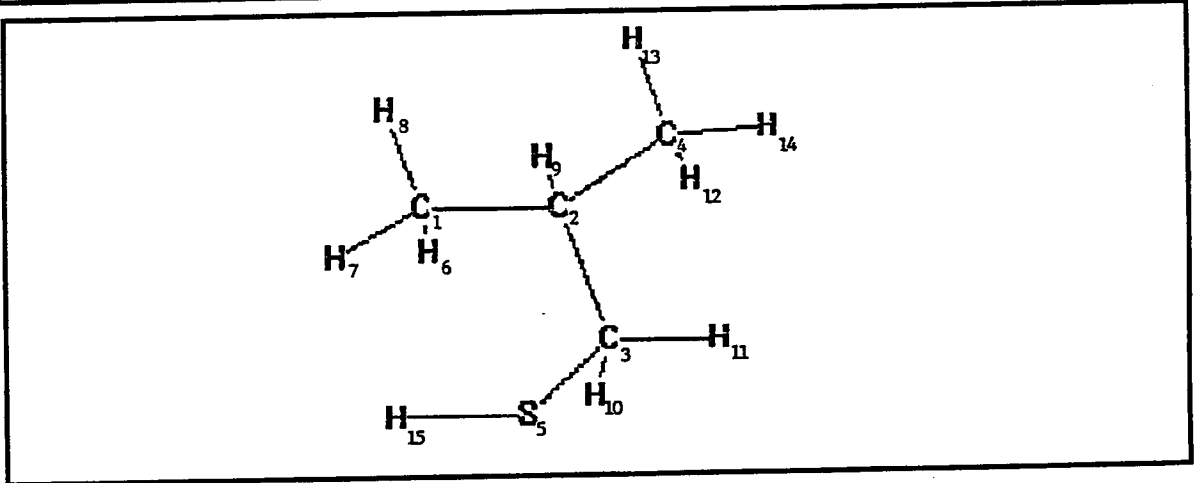
	AM1			PM3		
Bağ Uzunlukları (Å)						
C ₁ H	1.117	1.116	1.116	1.098	1.098	1.098
C ₃ H	1.116	1.117	1.116	1.098	1.098	1.098
C ₄ H	1.117	1.117	1.117	1.098	1.098	1.098
S ₅ H ₁₅	1.319			1.308		
C ₁ C ₂	1.511			1.522		
C ₂ C ₃	1.511			1.522		
C ₂ C ₄	1.513			1.552		
C ₂ S ₅	1.800			1.857		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.3	108.5	108.7	107.3	107.4	107.7
HC ₁ C ₂	110.0	110.6	110.4	110.8	111.6	111.5
HC ₃ H	108.3	108.7	108.5	107.3	107.7	107.4
HC ₃ C ₂	110.6	110.0	110.5	111.6	110.8	111.5
HC ₄ H	108.5	108.7	108.5	107.5	107.7	107.5
HC ₄ C ₂	109.9	110.4	110.4	110.7	111.5	111.5
C ₄ C ₂ S ₅	104.0			105.2		
H ₁₅ S ₅ C ₂	99.4			99.6		
C ₁ C ₂ C ₃	110.5			109.7		
C ₁ C ₂ S ₅	110.1			110.7		
C ₃ C ₂ C ₄	110.9			110.1		
C ₃ C ₂ S ₅	110.1			110.7		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)		-18.661			-17.865	
E (eV)		-844.88			-814.99	



Şekil 5.27 2-Metilpropan-2-tiol için optimum geometrik yapı

Çizelge 5.43 2-Metilpropaniol için optimum geometrik parametreler ve enerji değerleri

AM1				PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.116	1.117	1.116	1.098	1.098	1.097
C ₂ H	1.128			1.118		
C ₃ H	1.116	1.116		1.107	1.106	
C ₄ H	1.116	1.116	1.116	1.098	1.097	1.097
S ₅ H ₁₅	1.320			1.308		
C ₁ C ₂	1.514			1.519		
C ₂ C ₃	1.515			1.526		
C ₂ C ₄	1.515			1.521		
C ₃ S ₅	1.774			1.819		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.5	108.4	108.8	107.5	107.4	107.7
HC ₁ C ₂	110.6	110.1	110.0	111.6	111.1	111.1
HC ₂ C ₁	108.4			108.6		
HC ₂ C ₃	108.3			108.5		
HC ₂ C ₄	108.3			108.3		
HC ₃ H	108.0			106.0		
HC ₃ C ₂	110.4	110.1		110.2	109.5	
HC ₃ S ₅	110.3	109.7		109.5	104.5	
HC ₄ H	108.4	108.5	108.5	107.4	107.4	107.4
HC ₄ C ₂	110.5	110.0	110.5	111.5	111.0	111.7
H ₁₅ S ₅ C ₃	98.9			100.1		
C ₁ C ₂ C ₃	111.1			111.3		
C ₁ C ₂ C ₄	110.4			110.1		
C ₂ C ₃ S ₅	108.0			116.0		
C ₃ C ₂ C ₄	109.9			109.8		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)		-21.622			-20.029	
E (eV)		-845.01			-815.08	

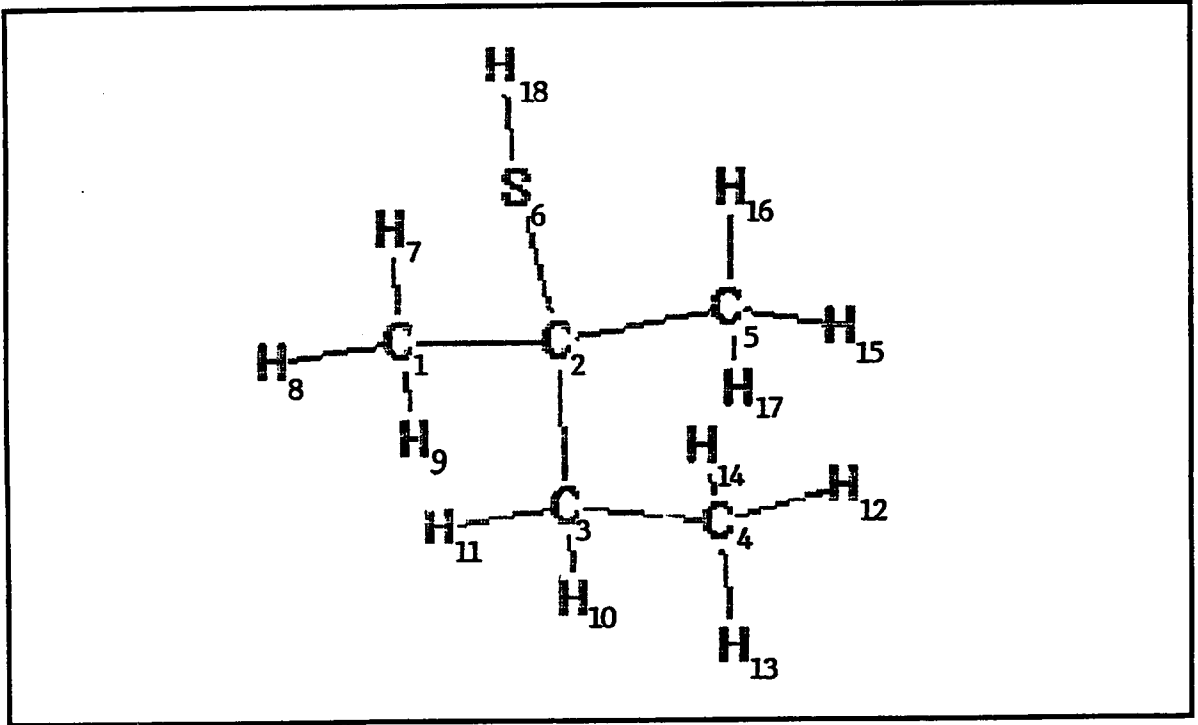


Şekil 5.28 2-Metilpropaniol için optimum geometrik yapı

2-Metil-2-büten molekülüne Markovnikov kuralına göre HSH katılması sonucu ürün olarak 2-metilbütan-2-tiol, $(\text{CH}_3)_2\text{CSHCH}_2\text{CH}_3$ meydana gelir. Aynı olefine anti-Markovnikov katılması sonucunda ürün olarak 3-metilbütan-2-tiol, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHSHCH}_3$ oluşur. Bu iki molekülün Ek 3.9 ve 3.10 daki Z-matrisleri kullanılarak elde edilen optimum özellikleri Çizelge 5.44 ve 5.45 de gösterilmiş, optimum geometrik yapıları ise Şekil 5.29 ve 5.30 da sunulmuştur.

Çizelge 5.44 2-Metilbütan-2-tiol için optimum geometrik parametreler ve enerji değerleri

	AM1			PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.116	1.116	1.117	1.098	1.098	1.099
C ₃ H	1.123	1.123		1.109	1.108	
C ₄ H	1.116	1.117	1.118	1.102	1.096	1.098
C ₅ H	1.117	1.117	1.117	1.103	1.097	1.098
S ₆ H ₁₈	1.320			1.309		
C ₁ C ₂	1.514			1.525		
C ₂ C ₃	1.522			1.536		
C ₃ C ₄	1.507			1.513		
C ₂ C ₅	1.511			1.523		
C ₂ S ₆	1.803			1.861		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.7	108.2	108.5	107.7	107.2	107.4
HC ₁ C ₂	110.6	110.5	110.0	111.4	111.6	111.1
HC ₃ H	107.2			105.7		
HC ₃ C ₂	108.2	108.4		108.1	109.3	
HC ₃ C ₄	109.4	109.3		109.5	110.0	
HC ₄ H	108.3	108.6	108.4	108.0	107.7	107.1
HC ₄ C ₃	110.9	109.8	110.6	111.0	111.1	111.6
HC ₅ H	108.5	108.5	108.3	108.2	107.1	107.5
HC ₅ C ₂	110.6	110.5	110.1	110.7	111.9	110.9
H ₁₈ S ₆ C ₂	99.0			99.2		
C ₁ C ₂ C ₃	109.7			109.2		
C ₁ C ₂ C ₅	110.1			109.4		
C ₁ C ₂ S ₆	109.5			109.7		
C ₂ C ₃ C ₄	113.8			113.7		
C ₃ C ₂ C ₅	111.9			110.5		
C ₃ C ₂ S ₆	105.3			106.9		
C ₅ C ₂ S ₆	110.0			110.9		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)	-23.495			-20.881		
E (eV)	-1000.62			-964.43		



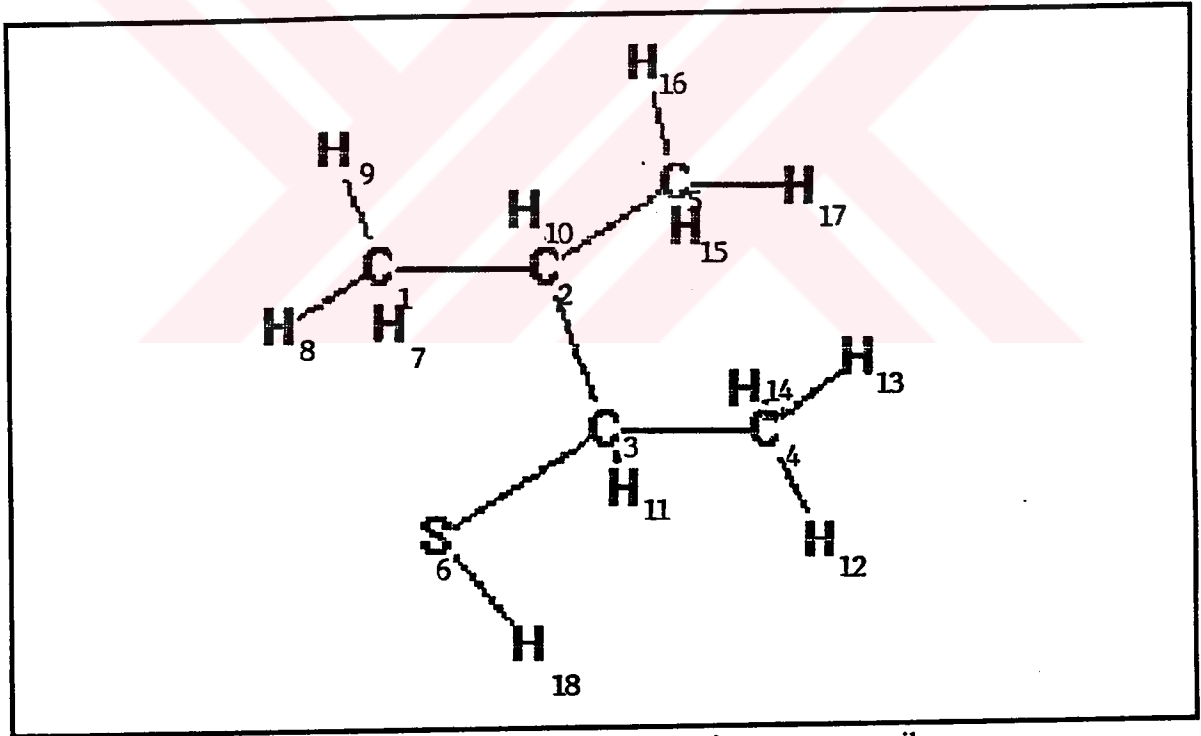
Şekil 5.29 2-Metilbutan-2-tiol için optimum geometrik yapı

Çizelge 5.45 3-Metilbütan-2-tiol için optimum geometrik parametreler ve enerji değerleri

	AM1			PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.116	1.118	1.116	1.098	1.099	1.097
C ₂ H	1.127			1.118		
C ₃ H	1.121			1.115		
C ₄ H	1.117	1.118	1.117	1.097	1.103	1.098
C ₅ H	1.116	1.117	1.116	1.098	1.097	1.102
S ₆ H ₁₈	1.320			1.308		
C ₁ C ₂	1.516			1.521		
C ₂ C ₃	1.523			1.537		
C ₃ C ₄	1.505			1.516		
C ₂ C ₅	1.515			1.523		
C ₃ S ₆	1.793			1.849		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.5	108.5	108.5	107.5	107.4	107.6
HC ₁ C ₂	110.5	110.5	109.9	111.7	111.4	110.8
HC ₂ C ₁	108.5			108.8		
HC ₂ C ₃	108.1			108.0		
HC ₂ C ₅	108.4			108.7		
HC ₃ C ₂	109.0			108.3		
HC ₃ C ₄	109.4			109.2		
HC ₃ S ₆	107.7			107.2		

Çizelge 5.45 in devamı

	AM1			PM3		
Bağ Açıları (°)						
HC ₄ H	107.8	108.3	108.6	107.5	106.9	107.8
HC ₄ C ₃	110.7	110.3	110.8	111.8	110.4	111.9
HC ₅ H	108.4	108.6	108.3	107.5	107.2	107.8
HC ₅ C ₂	110.7	109.9	110.7	111.7	111.0	111.1
H ₁₈ S ₆ C ₃	99.2			99.0		
C ₁ C ₂ C ₃	110.6			111.5		
C ₁ C ₂ C ₅	109.8			109.3		
C ₂ C ₃ C ₄	112.7			111.7		
C ₂ C ₃ S ₆	106.4			109.3		
C ₃ C ₂ C ₅	111.0			110.3		
Enerji						
ΔH_f (kcal/mol)		-25.257			-21.837	
E (eV)		-1000.70			-964.47	

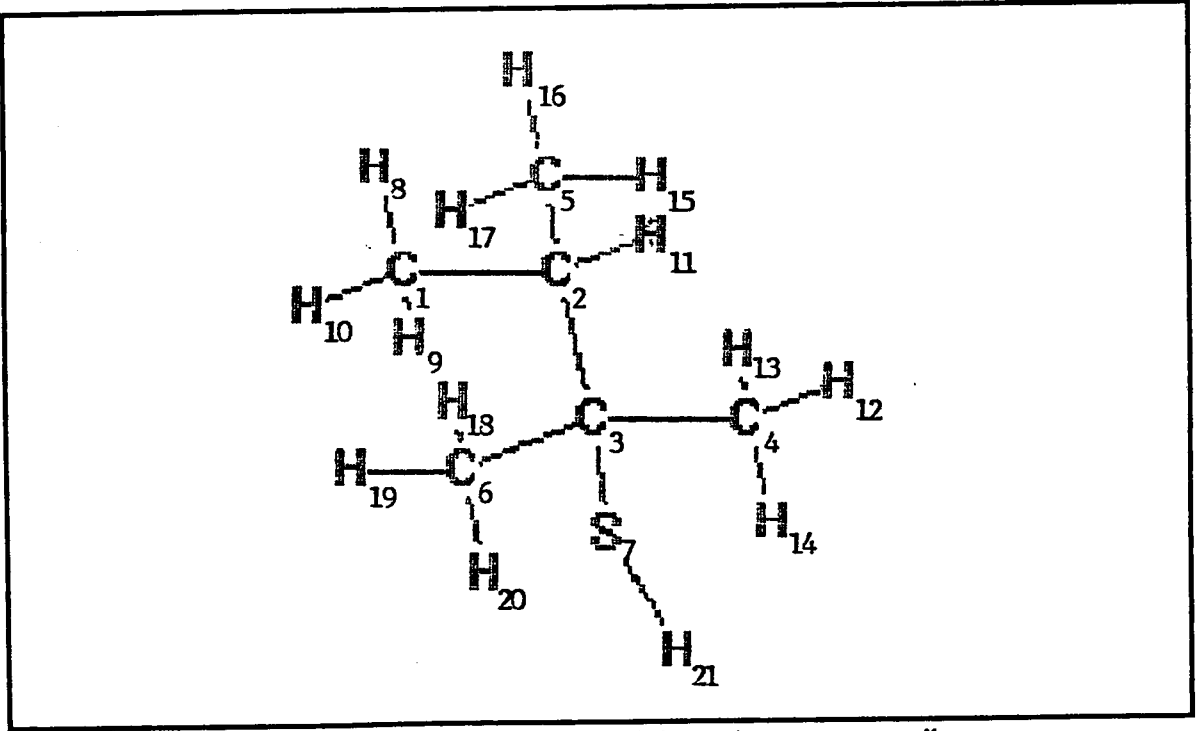


Şekil 5.30 3-Metilbutan-2-tiol için optimum geometrik yapı

2,3-Dimetil-2-büten molekülüne HSH katılması sonucu ürün olarak 2,3-dimetilbütan-2-tiol, (CH₃)₂CHCSH(CH₃)₂ oluşur. Ek 3.11 deki Z-matrisi kullanılarak elde edilen optimum özellikleri Çizelge 5.46 da, optimum geometrik yapıları ise Şekil 5.31 de sunulmuştur.

Çizelge 5.46 2,3-Dimetilbütan-2-tiol için optimum geometrik parametreler ve enerji değerleri

	AM1			PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.116	1.118	1.116	1.096	1.099	1.103
C ₂ H	1.130			1.119		
C ₄ H	1.116	1.118	1.117	1.098	1.103	1.097
C ₅ H	1.116	1.117	1.116	1.102	1.097	1.098
C ₆ H	1.117	1.117	1.117	1.099	1.103	1.097
S ₇ H ₂₁	1.319			1.308		
C ₁ C ₂	1.516			1.522		
C ₂ C ₃	1.530			1.549		
C ₃ C ₄	1.513			1.524		
C ₂ C ₅	1.515			1.523		
C ₃ C ₆	1.511			1.522		
C ₃ S ₇	1.810			1.867		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.7	108.3	108.7	107.8	108.0	107.3
HC ₁ C ₂	109.7	110.4	110.7	111.2	111.4	110.8
HC ₂ C ₁	108.0			108.7		
HC ₂ C ₃	106.7			106.9		
HC ₂ C ₅	107.7			108.1		
HC ₄ H	108.6	108.0	108.6	107.1	107.6	107.9
HC ₄ C ₃	110.6	110.2	110.4	111.6	110.5	111.6
HC ₅ H	108.3	108.6	108.3	107.8	107.3	107.4
HC ₅ C ₂	110.7	109.6	110.9	111.2	110.9	111.8
HC ₆ H	108.5	108.2	108.5	107.3	107.4	108.2
HC ₆ C ₃	110.3	110.7	110.3	111.0	110.6	111.9
H ₂₁ S ₇ C ₃	99.1			99.0		
C ₁ C ₂ C ₃	111.9			111.7		
C ₂ C ₃ C ₄	111.3			110.2		
C ₂ C ₃ S ₇	103.7			106.2		
C ₄ C ₃ C ₆	110.1			109.7		
C ₄ C ₃ S ₇	108.7			108.9		
C ₅ C ₂ C ₁	109.8			109.4		
C ₅ C ₂ C ₃	112.2			111.6		
C ₆ C ₃ C ₂	113.1			111.2		
C ₆ C ₃ S ₇	109.4			110.2		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)		-26.493			-24.927	
E (eV)		-1156.29			-1113.91	



Şekil 5.31 2,3-Dimetilbutan-2-tiol için optimum geometrik yapı

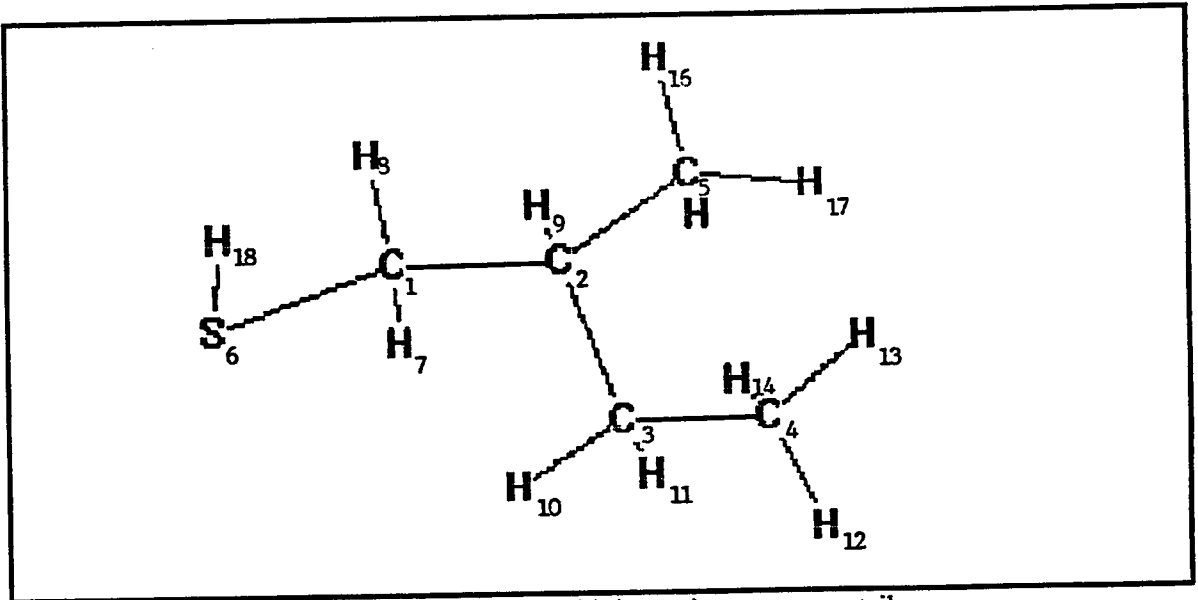
2-Metil-1-büten molekülüne Markovnikov kuralına göre HSH katıldığında 2-metil-2-büten molekülüne Markovnikov katılması sonucu oluşan 2-metilbütan-2-tiol, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ ürünü meydana gelir. Elde edilen optimum özellikler Çizelge 5.44, optimum geometrik yapısı ise Şekil 5.29 daki gibidir. Aynı olefine anti-Markovnikov katılması sonucunda ürün olarak, 2-metilbütantiol, $\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ oluşur. Ek 3.12 deki Z-matrisi kullanılarak elde edilen optimum özellikleri Çizelge 5.47 de, optimum geometrik yapıları ise Şekil 5.32 de sunulmuştur.

Çizelge 5.47 2-Metilbütantiol için optimum geometrik parametreler ve enerji değerleri

	AM1			PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.116	1.116		1.107	1.106	
C ₂ H	1.128			1.118		
C ₃ H	1.124	1.121		1.109	1.108	
C ₄ H	1.117	1.116	1.116	1.096	1.103	1.097
C ₅ H	1.116	1.116	1.116	1.097	1.096	1.103
S ₆ H ₁₈	1.320			1.308		
C ₁ C ₂	1.517			1.525		
C ₂ C ₃	1.523			1.530		
C ₃ C ₄	1.506			1.512		

Çizelge 5.47 nin devamı

AM1				PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₅ C ₂	1.515			1.522		
C ₁ S ₆	1.775			1.819		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.0			106.0		
HC ₁ C ₂	110.3	110.1		110.3	109.3	
HC ₂ C ₁	108.4			108.6		
HC ₂ C ₃	108.4			108.3		
HC ₂ C ₅	108.5			108.4		
HC ₃ H	107.3			105.8		
HC ₃ C ₂	108.6	109.3		109.4	109.5	
HC ₃ C ₄	109.1	109.7		110.4	110.0	
HC ₄ H	108.2	108.3	108.3	107.9	107.2	107.5
HC ₄ C ₃	110.0	111.0	110.7	111.5	110.5	111.8
HC ₅ H	108.5	108.5	108.4	107.6	107.4	108.0
HC ₅ C ₂	110.5	110.4	110.1	111.7	111.8	109.8
HC ₁ S ₆	110.2	109.7		104.8	109.6	
H ₁₈ S ₆ C ₁	98.8			100.1		
C ₁ C ₂ C ₃	110.6			111.3		
C ₁ C ₂ C ₅	109.4			109.7		
C ₂ C ₃ C ₄	112.4			111.3		
C ₂ C ₁ S ₆	108.2			116.0		
C ₅ C ₂ C ₃	111.2			110.1		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)		-27.683			-25.051	
E (eV)		-1000.81			-964.61	

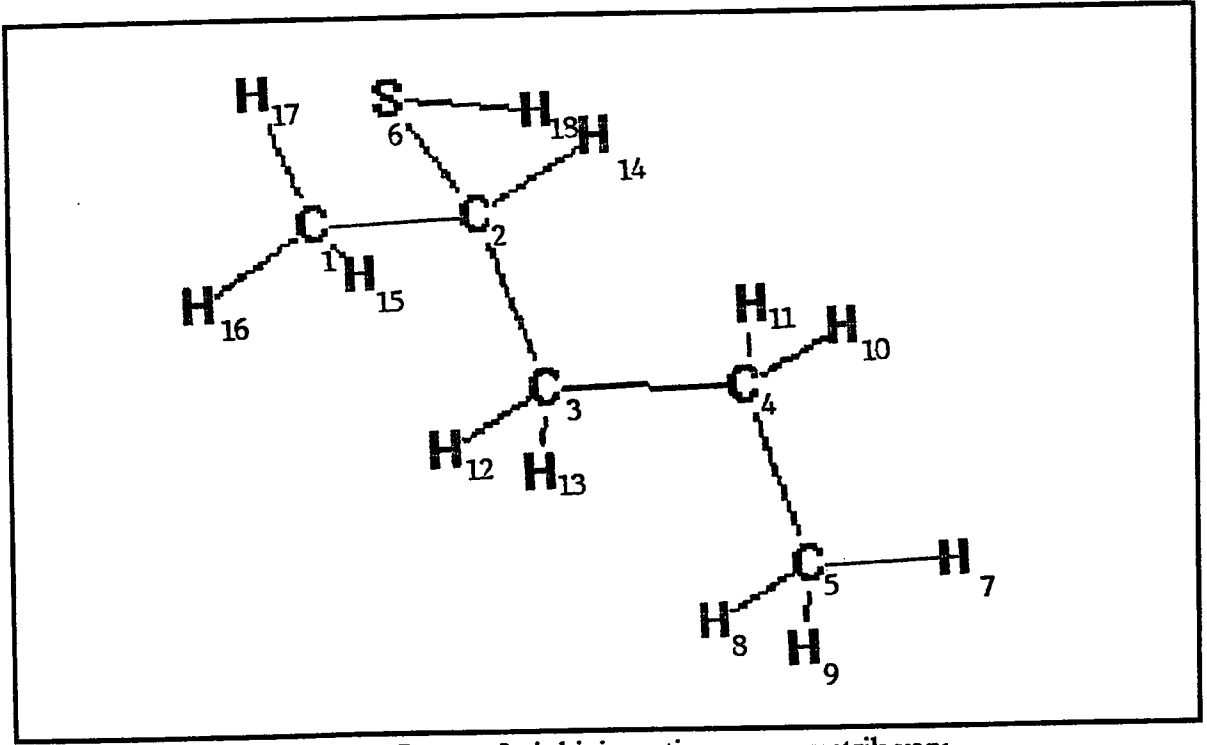


Şekil 5.32 2-Metilbutan-2-ol için optimum geometrik yapı

1-Penten molekülüne Markovnikov kuralına göre HSH katılması sonucu ürün olarak pentan-2-tiol, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ oluşur. Aynı olefine anti-Markovnikov katılması sonucunda ise ürün olarak pentantiol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ oluşur. Bu iki molekülün Ek 3.13 ve 3.14 deki Z-matrisleri kullanılarak elde edilen optimum özellikleri Çizelge 5.48 ve 5.49 da, optimum geometrik yapıları ise Şekil 5.33 ve 5.34 de sunulmuştur.

Çizelge 5.48 Pentan-2-tiol için optimum geometrik parametreler ve enerji değerleri

AM1				PM3		
Bağ Uzunlukları (Å)						
C ₁ H	1.117	1.117	1.117	1.098	1.098	1.098
C ₂ H	1.121			1.115		
C ₃ H	1.122	1.124		1.109	1.109	
C ₄ H	1.122	1.122		1.107	1.115	
C ₅ H	1.116	1.116	1.116	1.097	1.098	1.098
S ₆ H ₁₈	1.320			1.329		
C ₁ C ₂	1.508			1.515		
C ₂ C ₃	1.513			1.525		
C ₃ C ₄	1.514			1.521		
C ₄ C ₅	1.507			1.510		
C ₂ S ₆	1.788			1.845		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.4	108.4	108.6	107.4	107.4	107.5
HC ₁ C ₂	110.0	110.7	110.4	110.9	111.8	111.4
HC ₂ C ₁	109.6			109.1		
HC ₂ C ₃	109.4			108.7		
HC ₂ S ₆	108.1			107.1		
H ₁₈ S ₆ C ₂	99.7			98.2		
HC ₃ H	107.0			105.4		
HC ₃ C ₂	109.6	108.8		110.0	109.0	
HC ₃ C ₄	109.8	108.7		110.1	109.5	
HC ₄ H	107.1			105.5		
HC ₄ C ₃	109.5	109.8		110.0	109.0	
HC ₄ C ₅	109.5	109.4		111.7	111.5	
HC ₅ H	108.4	108.4	108.2	107.4	107.4	107.2
HC ₅ C ₄	110.2	110.6	110.6	111.1	111.7	111.5
C ₁ C ₂ C ₃	111.5			110.7		
C ₁ C ₂ S ₆	104.7			107.2		
C ₂ C ₃ C ₄	112.6			112.3		
C ₃ C ₄ C ₅	111.2			111.5		
C ₃ C ₂ S ₆	113.2			113.5		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)		-28.528			-23.218	
E (eV)		-1000.84			-964.53	



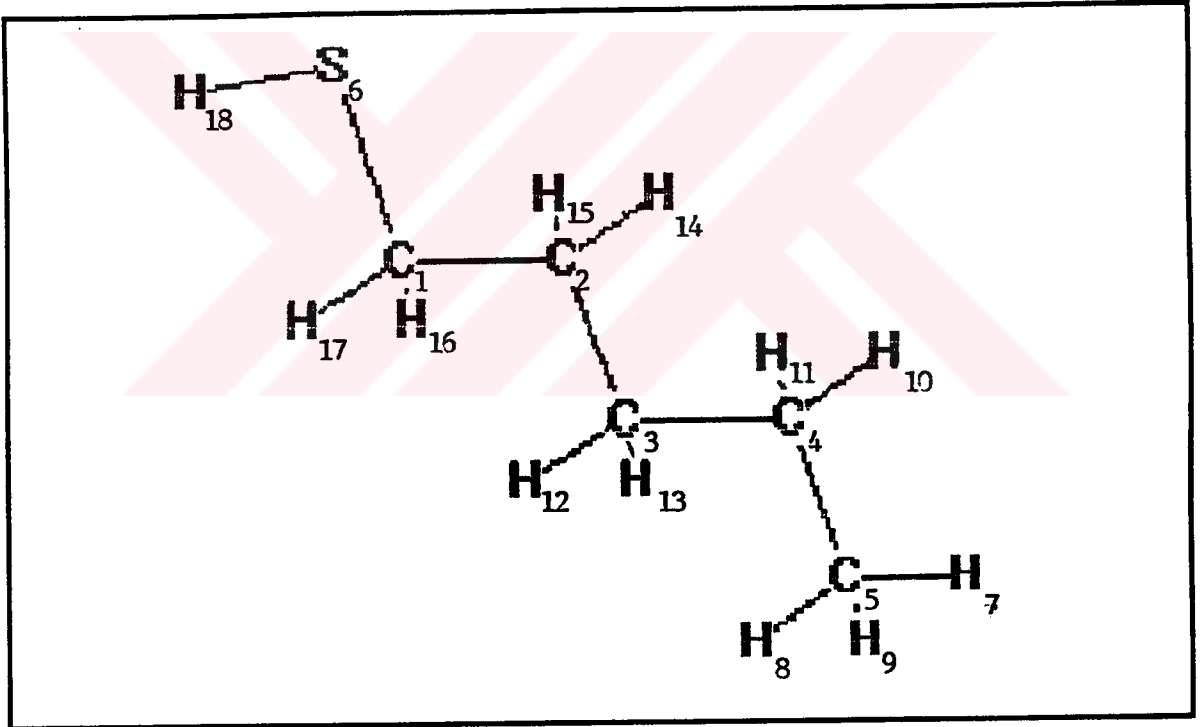
Şekil 5.33 Pentan-2-tiol için optimum geometrik yapı

Çizelge 5.49 Pentantiol için optimum geometrik parametreler ve enerji değerleri

AM1			PM3			
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.116	1.116		1.105	1.105	
C ₂ H	1.122	1.122		1.109	1.109	
C ₃ H	1.121	1.121		1.108	1.108	
C ₄ H	1.122	1.122		1.108	1.108	
C ₅ H	1.116	1.116	1.116	1.097	1.098	1.098
S ₆ H ₁₈	1.320			1.306		
C ₁ C ₂	1.507			1.516		
C ₂ C ₃	1.515			1.521		
C ₃ C ₄	1.514			1.520		
C ₄ C ₅	1.506			1.511		
C ₁ S ₆	1.772			1.825		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	107.9			106.0		
HC ₁ C ₂	110.5	110.5		110.4	110.4	
HC ₂ H	107.2			105.7		
HC ₂ C ₁	109.7	109.7		110.0	110.0	
HC ₂ C ₃	109.5	109.5		109.9	109.9	
HC ₃ H	107.2			105.5		
HC ₃ C ₂	109.6	109.6		110.0	110.0	
HC ₃ C ₄	109.5	109.5		109.8	109.8	
HC ₄ H	107.0			105.5		

Çizelge 5.49 un devamı

AM1				PM3		
Bağ Açıları (°)						
HC ₄ C ₃	109.4	109.4		109.8	109.8	
HC ₄ C ₅	109.6	109.6		109.9	109.9	
HC ₅ H	108.4	108.4	108.2	107.3	107.3	107.2
HC ₅ C ₄	110.3	110.6	110.6	111.1	111.6	111.6
HC ₁ S ₆	110.3	110.3		110.6	110.6	
H ₁₈ S ₆ C ₁	99.0			99.1		
C ₁ C ₂ C ₃	110.9			110.8		
C ₂ C ₃ C ₄	111.1			111.1		
C ₂ C ₁ S ₆	107.2			108.7		
C ₃ C ₄ C ₅	111.4			111.4		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)		-31.053			-24.875	
E (eV)		-1000.95			-964.60	

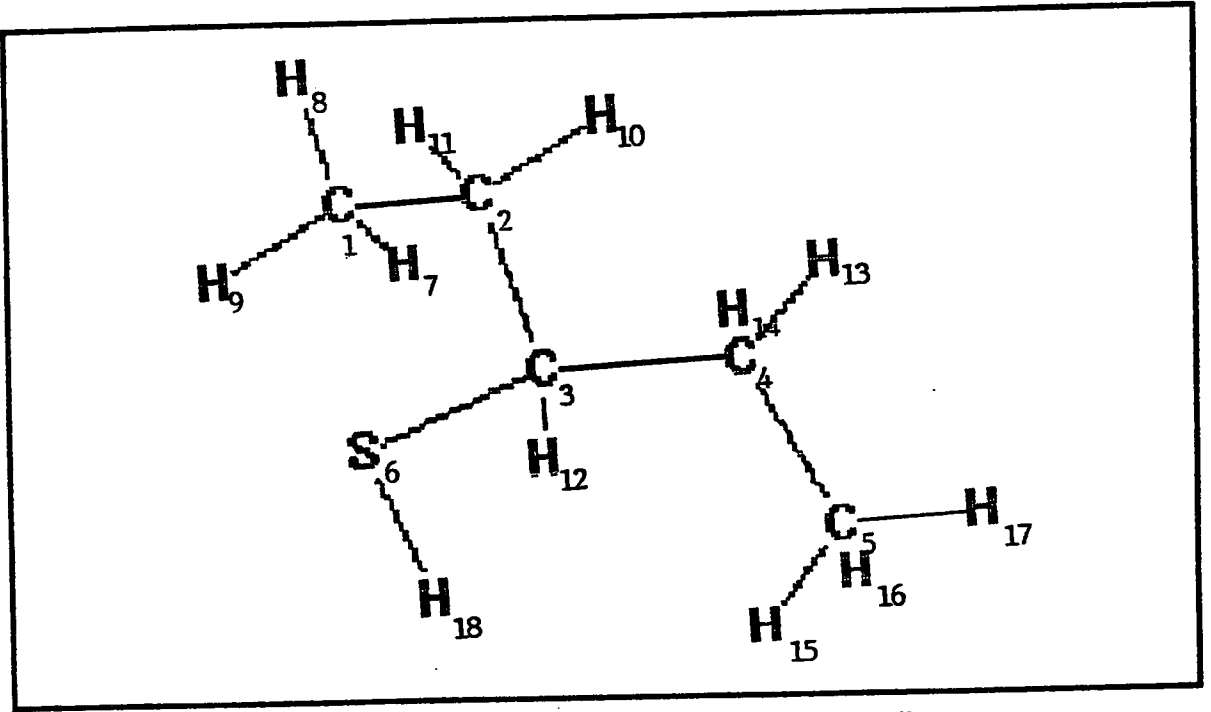


Şekil 5.34 Pentantiole için optimum geometrik yapı

trans-2-Penten molekülüne HSH katılması sonucu ürün olarak, *trans*-pentan-3-tiol, CH₃CH₂CH(SH)CH₂CH₃ oluşur. Ek 3.15 deki Z-matrisi kullanılarak elde edilen optimum özellikleri Çizelge 5.50 de, optimum geometrik yapıları ise Şekil 5.35 de sunulmuştur.

Çizelge 5.50 *trans*-Pentan-3-tiol için optimum geometrik parametreler ve enerji değerleri

AM1				PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.116	1.116	1.118	1.098	1.097	1.098
C ₂ H	1.123	1.122		1.110	1.109	
C ₃ H	1.120			1.115		
C ₄ H	1.124	1.122		1.110	1.108	
C ₅ H	1.116	1.117	1.117	1.098	1.098	1.097
S ₆ H ₁₈	1.320			1.309		
C ₁ C ₂	1.507			1.513		
C ₂ C ₃	1.516			1.528		
C ₃ C ₄	1.514			1.527		
C ₄ C ₅	1.507			1.512		
C ₃ S ₆	1.791			1.845		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.4	108.3	108.6	107.3	107.4	107.5
HC ₁ C ₂	110.7	110.0	110.5	111.7	110.9	111.6
HC ₂ H	107.1			105.5		
HC ₂ C ₁	109.2	109.8		109.4	110.1	
HC ₂ C ₃	108.9	109.3		109.1	109.8	
HC ₃ C ₂	109.5			109.2		
HC ₃ C ₄	109.4			108.8		
HC ₃ S ₆	108.2			108.2		
HC ₄ H	106.9			105.4		
HC ₄ C ₃	108.9	109.4		108.8	109.9	
HC ₄ C ₅	108.6	109.9		109.1	110.3	
HC ₅ H	108.2	108.1	108.3	107.2	107.1	107.3
HC ₅ C ₄	111.2	110.8	109.9	112.0	111.8	110.9
H ₁₈ S ₆ C ₃	99.5			99.7		
C ₁ C ₂ C ₃	112.2			112.4		
C ₂ C ₃ C ₄	111.4			110.6		
C ₂ C ₃ S ₆	105.5			106.7		
C ₃ C ₄ C ₅	112.7			112.8		
C ₄ C ₃ S ₆	112.4			112.9		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)	-27.477			-21.731		
E (eV)	-1000.80			-964.46		



Şekil 5.35 *trans*-Pentan-3-tiol için optimum geometrik yapı

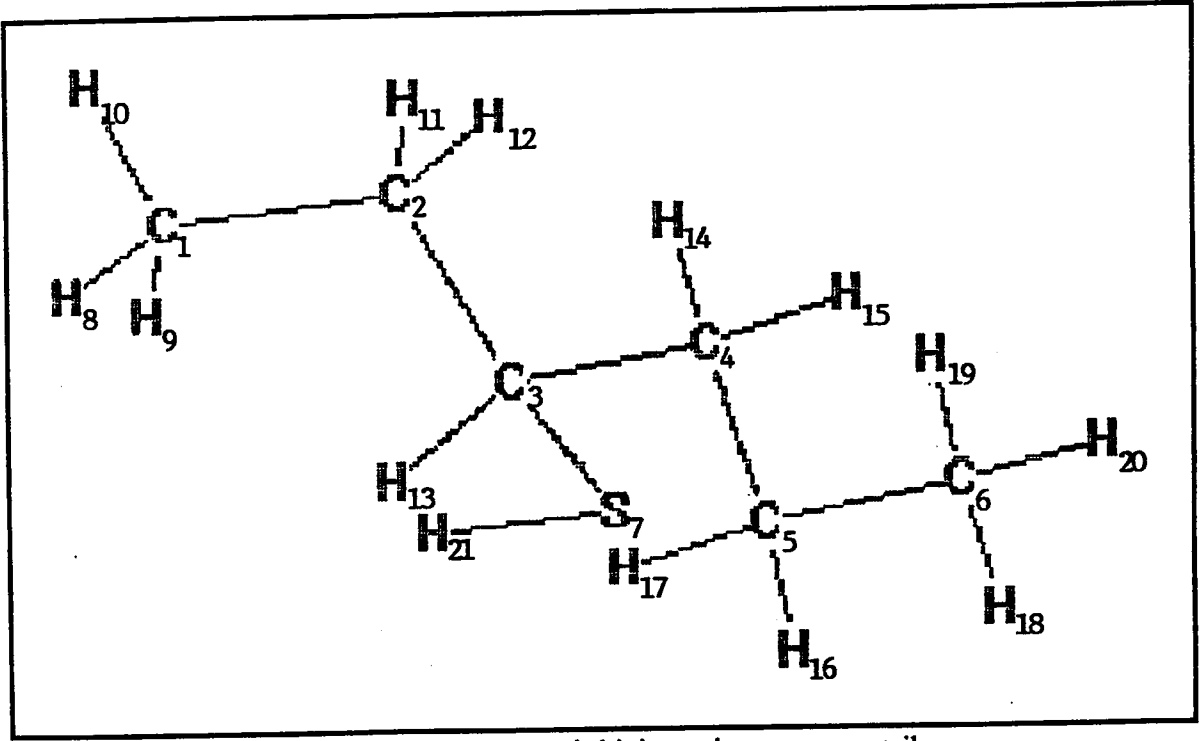
trans-2-Hekzen ve *trans*-3-hekzen moleküllerine HSH katılması sonucu ürün olarak, *trans*-hekzan-3-tiol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{SH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 2-metil-1-penten ve 2-metil-2-penten moleküllerine HSH katılması sonucu ürün olarak, 2-metilpentan-2-tiol, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 3-metil-1-penten molekülüne HSH katılması sonucu ürün olarak, 3-metilpentan-2-tiol, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$, 4-metil-1-penten molekülüne HSH katılması sonucu ürün olarak, 4-metilpentan-2-tiol, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 1-hekzen molekülüne HSH katılması sonucu ürün olarak, hekzan-2-tiol, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 3-metil-2-penten molekülüne HSH katılması sonucu ürün olarak, 3-metilpentan-3-tiol, $\text{H}_3\text{CCH}_2(\text{CH}_3)\text{C}(\text{SH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ ve *trans*-4-metil-2-penten molekülüne HSH katılması sonucu ürün olarak *trans*-2-metilpentan-3-tiol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{SH})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ meydana gelir. Adı geçen moleküllerin Ek 3.16-3.22 deki Z-matrisleri kullanılarak elde edilen optimum özellikleri Çizelge 5.51-5.57, optimum geometrik yapıları ise Şekil 5.36-5.42 de sunulmuştur.

Çizelge 5.51 *trans*-Hekzan-3-tiol için optimum geometrik parametreler ve enerji değerleri

	AM1			PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.116	1.118	1.116	1.098	1.098	1.097
C ₂ H	1.123	1.122		1.109	1.109	

Çizelge 5.51 in devamı

AM1				PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₃ H	1.121			1.115		
C ₄ H	1.124	1.122		1.109	1.109	
C ₅ H	1.122	1.122		1.115	1.108	
C ₆ H	1.116	1.116	1.116	1.097	1.098	1.098
S ₇ H ₂₁	1.320			1.329		
C ₁ C ₂	1.507			1.513		
C ₂ C ₃	1.516			1.526		
C ₃ C ₄	1.514			1.526		
C ₄ C ₅	1.515			1.521		
C ₅ C ₆	1.507			1.510		
C ₃ S ₇	1.791			1.848		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.3	108.4	108.6	107.3	107.3	107.5
HC ₁ C ₂	110.7	110.5	110.0	111.7	111.6	110.9
HC ₂ H	107.1			105.6		
HC ₂ C ₁	109.2	109.8		109.3	110.2	
HC ₂ C ₃	108.8	109.3		109.2	109.7	
HC ₃ C ₂	109.4			108.8		
HC ₃ C ₄	109.5			108.7		
HC ₃ S ₇	108.1			107.3		
HC ₄ H	108.5			105.4		
HC ₄ C ₃	109.1	109.6		109.3	110.0	
HC ₄ C ₅	108.5	109.8		109.2	110.2	
HC ₅ H	107.0			105.5		
HC ₅ C ₄	109.9	109.5		109.1	110.0	
HC ₅ C ₆	109.4	109.5		110.3	110.1	
HC ₆ H	108.4	108.4	108.2	107.4	107.4	107.2
HC ₆ C ₅	110.2	110.6	110.7	111.1	111.5	111.7
H ₂₁ S ₇ C ₃	99.5			98.1		
C ₁ C ₂ C ₃	112.2			112.4		
C ₂ C ₃ C ₄	111.4			110.6		
C ₂ C ₃ S ₇	105.7			108.0		
C ₃ C ₄ C ₅	112.5			112.3		
C ₄ C ₅ C ₆	111.2			111.4		
C ₄ C ₃ S ₇	112.4			112.7		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)		-34.274			-27.205	
E (eV)		-1156.63			-1114.01	



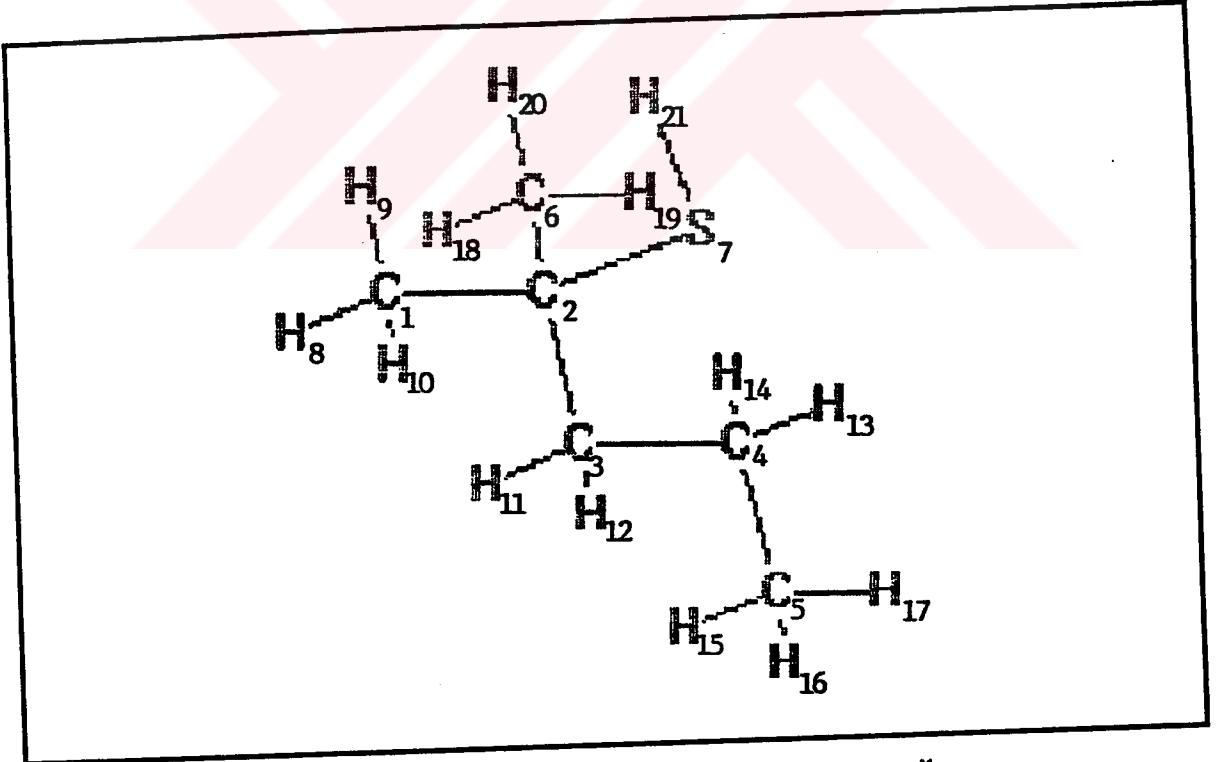
Şekil 5.36 *trans*-Hekzan-3-tiol için optimum geometrik yapı

Çizelge 5.52 2-Metilpentan-2-tiol için optimum geometrik parametreler ve enerji değerleri

AM1				PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.117	1.116	1.116	1.099	1.098	1.098
C ₃ H	1.122	1.123		1.109	1.110	
C ₄ H	1.122	1.123		1.113	1.109	
C ₅ H	1.116	1.116	1.116	1.098	1.098	1.097
C ₆ H	1.117	1.117	1.117	1.098	1.098	1.103
S ₇ H ₂₁	1.319			1.308		
C ₁ C ₂	1.514			1.525		
C ₂ C ₃	1.520			1.535		
C ₃ C ₄	1.513			1.521		
C ₄ C ₅	1.506			1.510		
C ₂ C ₆	1.513			1.523		
C ₂ S ₇	1.802			1.860		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.3	108.4	108.7	107.2	107.4	107.7
HC ₁ C ₂	110.0	110.6	110.4	111.2	111.6	111.3
HC ₃ H	107.0			105.5		
HC ₃ C ₂	108.8	108.4		109.6	108.2	
HC ₃ C ₄	109.3	109.1		109.8	109.3	
HC ₄ H	107.2			105.2		
HC ₄ C ₃	109.4	109.2		109.1	109.7	
HC ₄ C ₅	109.5	110.0		110.6	110.4	

Çizelge 5.52 nin devamı

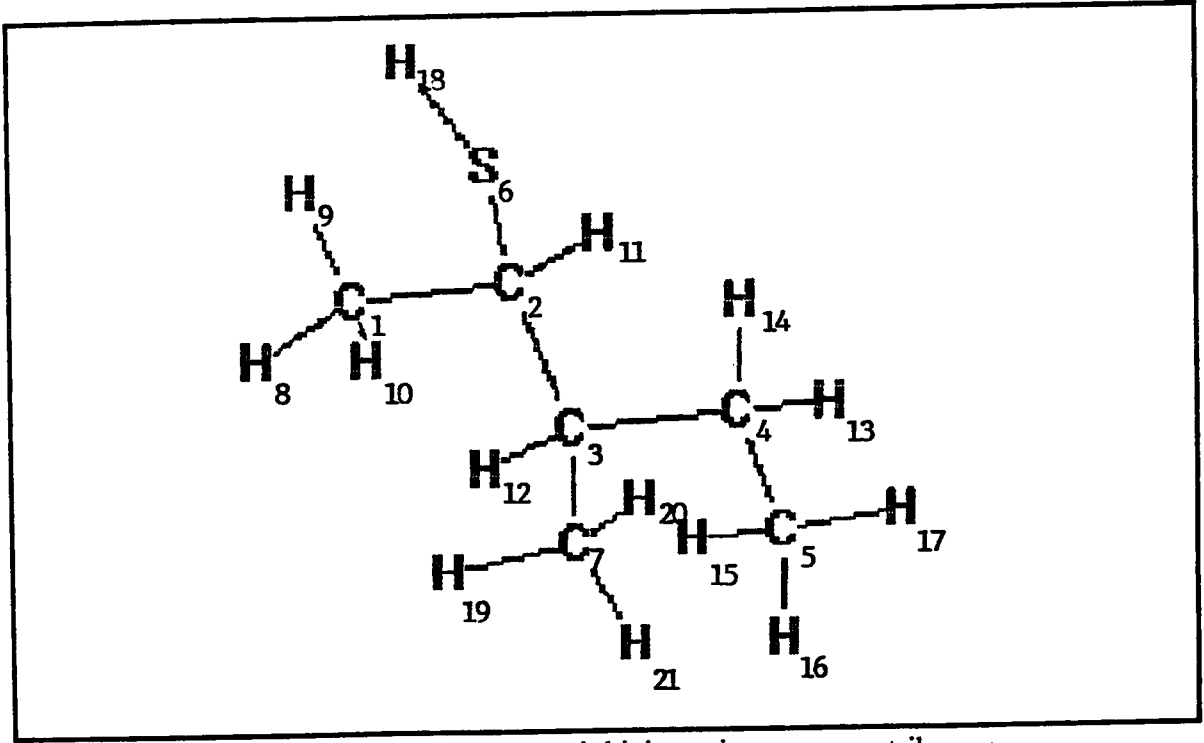
	AM1			PM3		
Bağ Açıları (°)						
HC ₅ H	108.2	108.3	108.4	107.2	107.4	107.3
HC ₅ C ₄	110.7	110.7	110.1	111.6	111.7	111.1
HC ₆ H	108.6	108.5	108.6	107.6	107.2	108.2
HC ₆ C ₂	109.9	110.4	110.5	110.9	111.7	110.8
H ₂₁ S ₇ C ₂	99.4			99.7		
C ₁ C ₂ C ₃	109.3			108.8		
C ₁ C ₂ C ₆	110.5			109.7		
C ₁ C ₂ S ₇	109.3			109.3		
C ₂ C ₃ C ₄	113.7			113.8		
C ₃ C ₄ C ₅	111.2			111.4		
C ₃ C ₂ C ₆	112.0			110.7		
C ₃ C ₂ S ₇	111.5			112.6		
C ₆ C ₂ S ₇	103.9			105.3		
Enerji						
ΔH_f (kcal/mol)		-30.367			-26.738	
E (eV)		-1156.46			-1113.99	



Şekil 5.37 2-Metilpentan-2-tiol için optimum geometrik yapı

Çizelge 5.53 3-Metilpentan-2-tiol için optimum geometrik parametreler ve enerji değerleri

	AM1			PM3		
Bağ Uzunlukları (Å)						
C ₁ H	1.117	1.118	1.117	1.099	1.097	1.103
C ₂ H	1.121			1.114		
C ₃ H	1.127			1.118		
C ₄ H	1.122	1.122		1.108	1.114	
C ₅ H	1.117	1.116	1.117	1.098	1.098	1.097
S ₆ H ₁₈	1.318			1.323		
C ₇ H	1.116	1.116	1.117	1.097	1.102	1.098
C ₁ C ₂	1.507			1.517		
C ₂ C ₃	1.522			1.539		
C ₃ C ₄	1.526			1.532		
C ₄ C ₅	1.507			1.511		
C ₂ S ₆	1.791			1.846		
C ₃ C ₇	1.516			1.523		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.5	108.5	108.2	107.7	107.1	107.7
HC ₁ C ₂	110.8	110.2	110.3	111.7	111.5	110.7
HC ₂ C ₁	109.5			109.5		
HC ₂ C ₃	108.9			108.0		
HC ₂ S ₆	108.3			107.7		
HC ₃ C ₄	108.8			108.8		
HC ₃ C ₂	108.0			108.0		
HC ₄ H	106.8			105.4		
HC ₄ C ₃	109.2	109.8		109.9	109.4	
HC ₄ C ₅	109.7	108.8		110.1	109.2	
HC ₅ H	108.2	108.3	108.3	107.2	107.4	107.3
HC ₅ C ₄	110.7	110.9	110.1	111.7	111.8	110.0
H ₁₈ S ₆ C ₂	100.6			99.5		
HC ₇ H	108.6	108.2	108.4	107.7	107.5	107.1
HC ₇ C ₃	110.6	110.6	110.0	111.2	111.1	111.7
C ₁ C ₂ C ₃	113.4			111.5		
C ₂ C ₃ C ₄	110.6			111.5		
C ₂ C ₁ S ₆	103.3			104.7		
C ₂ C ₃ C ₇	111.1			109.9		
C ₃ C ₄ C ₅	112.2			112.3		
C ₃ C ₂ S ₆	112.9			115.0		
C ₄ C ₃ C ₇	109.7			109.6		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)		-31.056			-27.103	
E (eV)		-1156.49			-1114.00	



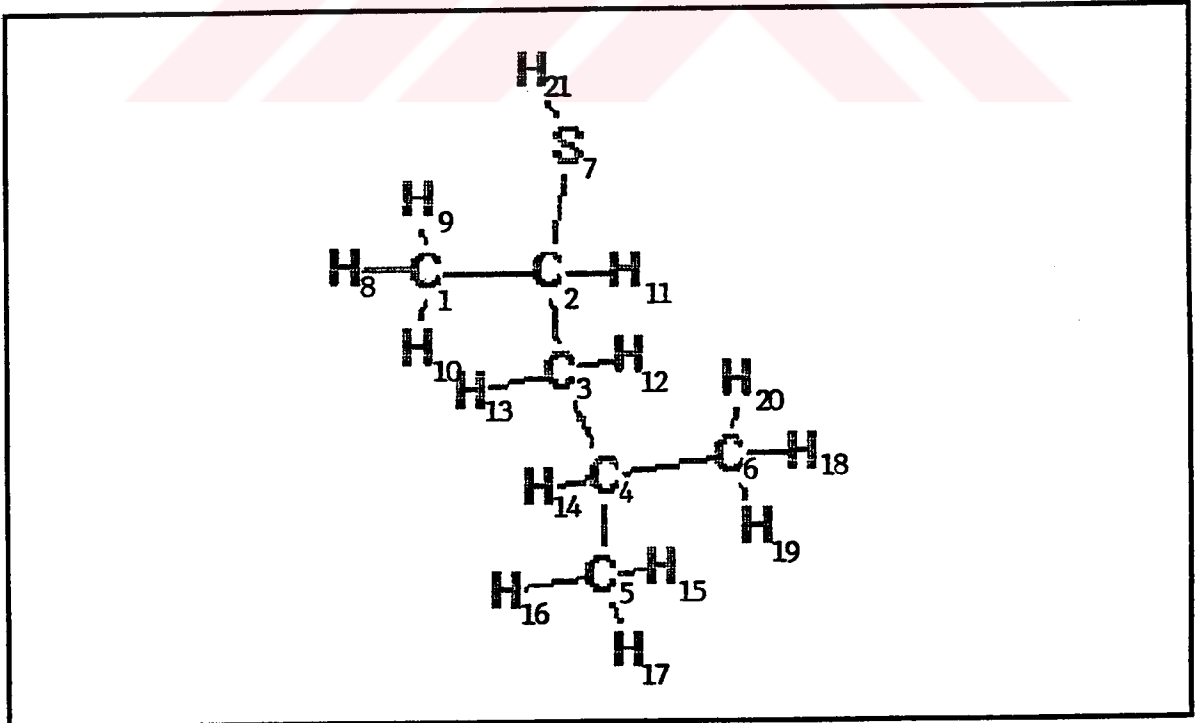
Şekil 5.38 3-Metilpentan-2-tiol için optimum geometrik yapı

Çizelge 5.54 4-Metilpentan-2-tiol için optimum geometrik parametreler ve enerji değerleri

AM1				PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.117	1.117	1.118	1.098	1.098	1.098
C ₂ H	1.121			1.122		
C ₃ H	1.123	1.124		1.110	1.109	
C ₄ H	1.127			1.118		
C ₅ H	1.116	1.116	1.116	1.098	1.097	1.097
C ₆ H	1.116	1.116	1.119	1.098	1.096	1.102
S ₇ H ₂₁	1.320			1.307		
C ₁ C ₂	1.506			1.514		
C ₂ C ₃	1.516			1.526		
C ₃ C ₄	1.523			1.531		
C ₄ C ₅	1.515			1.519		
C ₄ C ₆	1.514			1.520		
C ₂ S ₇	1.790			1.842		
Bağ Açılırları (°)						
HC ₁ H	108.6	108.2	108.1	107.6	107.2	107.2
HC ₁ C ₂	110.7	110.7	110.2	112.0	111.6	110.8
HC ₂ C ₁	109.1			109.2		
HC ₂ S ₇	107.8			107.8		
HC ₂ C ₃	110.1			108.0		
HC ₃ H	107.0			105.8		
HC ₃ C ₂	109.6	108.6		109.7	110.0	

Çizelge 5.54 ün devamı

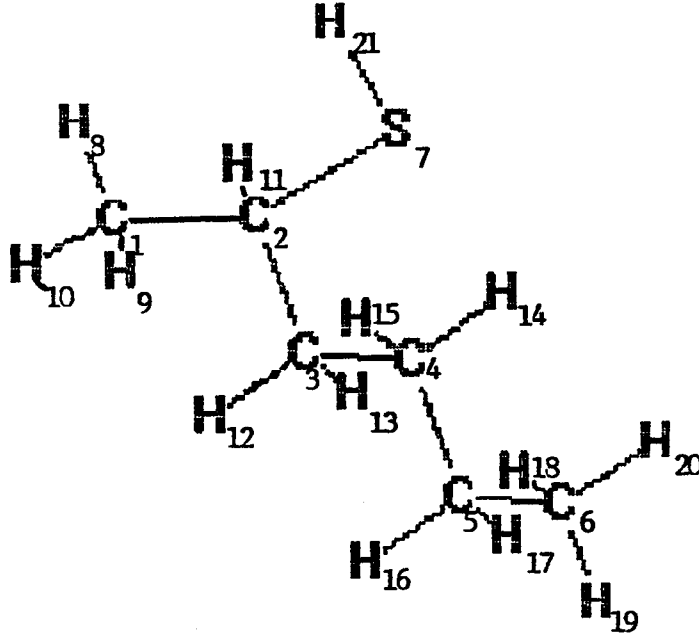
AM1				PM3		
Bağ Açıları (°)						
HC ₃ C ₄	109.3	108.5		109.3	109.6	
HC ₄ C ₃	108.6			108.3		
HC ₄ C ₅	108.1			108.4		
HC ₄ C ₆	108.5			108.4		
HC ₅ H	108.5	108.4	108.5	107.4	107.4	107.5
HC ₅ C ₄	110.5	110.6	110.1	111.6	111.5	111.1
HC ₆ H	108.4	108.3	108.9	107.6	107.4	107.9
HC ₆ C ₄	110.5	110.2	110.2	111.7	111.5	110.4
H ₂₁ S ₇ C ₂	99.4			99.7		
C ₁ C ₂ C ₃	111.6			111.9		
C ₁ C ₂ S ₇	111.1			112.9		
C ₂ C ₃ C ₄	113.4			112.0		
C ₃ C ₄ C ₅	109.8			110.0		
C ₃ C ₄ C ₆	111.3			110.9		
C ₃ C ₂ S ₇	106.8			106.6		
C ₅ C ₄ C ₆	110.2			110.4		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)		-32.171			-29.330	
E (eV)		-1156.54			-1114.10	



Şekil 5.39 4-Metilpentan-2-tiol için optimum geometrik yapı

Çizelge 5.55 Hekzan-2-tiol için optimum geometrik parametreler ve enerji değerleri

AM1				PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.117	1.117	1.118	1.098	1.098	1.098
C ₂ H	1.121			1.114		
C ₃ H	1.123	1.122		1.109	1.110	
C ₄ H	1.123	1.121		1.109	1.108	
C ₅ H	1.122	1.122		1.108	1.108	
C ₆ H	1.116	1.116	1.116	1.098	1.097	1.098
S ₇ H ₂₁	1.320			1.308		
C ₁ C ₂	1.505			1.516		
C ₂ C ₃	1.514			1.525		
C ₃ C ₄	1.514			1.521		
C ₄ C ₅	1.513			1.520		
C ₅ C ₆	1.506			1.511		
C ₂ S ₇	1.789			1.845		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.5	108.1	108.3	107.5	107.1	107.3
HC ₁ C ₂	110.7	110.7	110.2	111.6	111.8	111.0
HC ₂ C ₁	109.3			108.7		
HC ₂ C ₃	109.6			109.3		
HC ₃ H	107.1			105.5		
HC ₃ C ₂	108.8	109.5		109.2	109.8	
HC ₃ C ₄	109.3	109.7		109.4	110.2	
HC ₄ H	109.7			105.6		
HC ₄ C ₃	109.4	109.6		109.8	110.1	
HC ₄ C ₅	109.7	109.5		110.0	109.8	
HC ₅ H	107.1			105.5		
HC ₅ C ₄	109.5	109.4		109.9	109.8	
HC ₅ C ₆	109.6	109.6		109.9	109.9	
HC ₆ H	108.4	108.2	108.4	107.3	107.2	107.4
HC ₆ C ₅	110.6	110.3	110.6	111.6	111.2	111.6
H ₁₁ C ₂ S ₇	108.1			107.9		
H ₂₁ S ₇ C ₂	99.1			99.3		
C ₁ C ₂ C ₃	111.5			110.7		
C ₁ C ₂ S ₇	111.5			112.0		
C ₂ C ₃ C ₄	112.0			112.3		
C ₃ C ₄ C ₅	111.1			111.1		
C ₃ C ₂ S ₇	106.4			107.8		
C ₄ C ₅ C ₆	111.4			111.3		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)	-35.222			-28.240		
E (eV)	-1156.67			-1114.05		



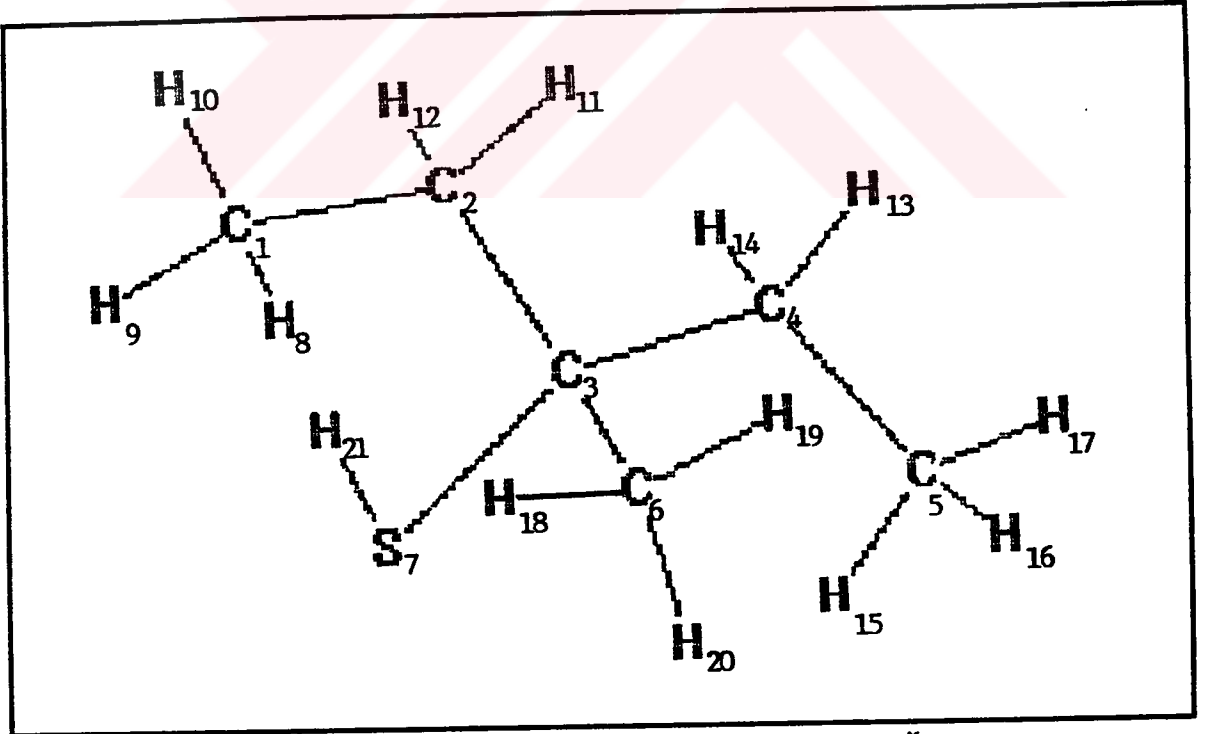
Şekil 5.40 Hekzan-2-tiol için optimum geometrik yapı

Çizelge 5.56 3-Metilpentan-3-tiol için optimum geometrik parametreler ve enerji değerleri

	AM1			PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.116	1.118	1.116	1.103	1.098	1.096
C ₂ H	1.123	1.123		1.109	1.108	
C ₄ H	1.123	1.123		1.109	1.109	
C ₅ H	1.118	1.116	1.116	1.099	1.098	1.097
C ₆ H	1.117	1.117	1.117	1.103	1.098	1.098
S ₇ H ₂₁	1.319			1.308		
C ₁ C ₂	1.506			1.512		
C ₂ C ₃	1.524			1.539		
C ₃ C ₄	1.524			1.539		
C ₄ C ₅	1.506			1.512		
C ₃ C ₆	1.512			1.523		
C ₃ S ₇	1.804			1.862		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.4	108.2	108.8	107.0	107.9	107.8
HC ₁ C ₂	110.8	110.5	109.9	110.8	111.7	111.1
HC ₂ H	107.0			105.5		
HC ₂ C ₁	109.1	109.3		109.1	109.8	
HC ₂ C ₃	108.3	108.5		108.2	109.4	
HC ₄ H	107.0			105.5		
HC ₄ C ₃	108.3	108.5		108.7	108.9	

Çizelge 5.56 nın devamı

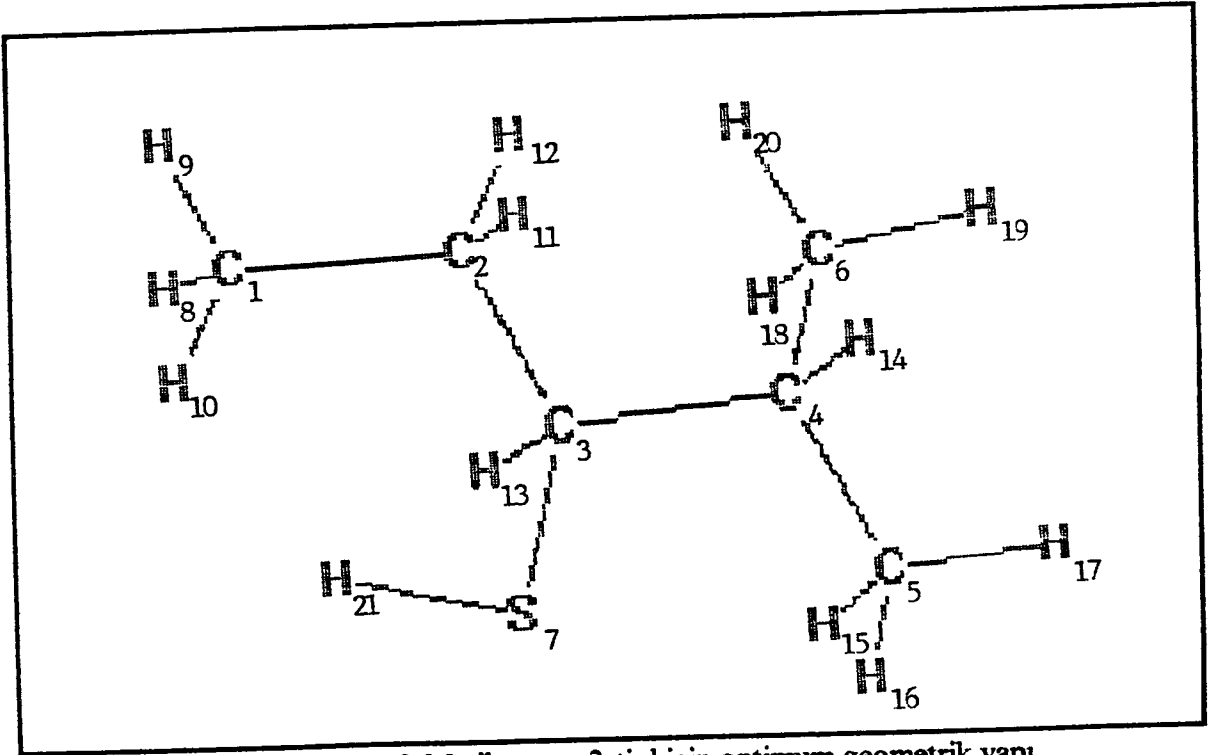
	AM1			PM3		
Bağ Açıları (°)						
HC ₄ C ₅	109.1	109.3		109.1	109.5	
HC ₅ H	108.4	108.8	108.2	107.3	107.8	107.3
HC ₅ C ₄	110.5	110.8	109.9	111.4	111.7	110.8
HC ₆ H	108.6	108.4	108.6	107.4	107.9	107.6
HC ₆ C ₃	110.5	109.8	110.5	110.8	110.9	111.8
H ₂₁ S ₇ C ₃	99.3			99.6		
C ₁ C ₂ C ₃	114.2			114.1		
C ₂ C ₃ C ₄	108.2			107.6		
C ₂ C ₃ C ₆	111.5			110.1		
C ₂ C ₃ S ₇	110.7			111.7		
C ₃ C ₄ C ₅	114.1			114.5		
C ₄ C ₃ C ₆	111.5			111.0		
C ₄ C ₃ S ₇	110.7			110.9		
C ₆ C ₃ S ₇	103.9			105.4		
Enerji						
ΔH_f (kcal/mol)		-28.138			-24.074	
E (eV)		-1156.36			-1113.87	



Şekil 5.41 3-Metilpentan-3-tiol için optimum geometrik yapı

Çizelge 5.57 *trans*-2-Metilpentan-3-tiol için optimum geometrik parametreler ve enerji değerleri

	AM1			PM3		
Bağ Uzunlukları (Å)						
C ₁ H	1.117	1.117	1.116	1.097	1.096	1.104
C ₂ H	1.122	1.123		1.108	1.114	
C ₃ H	1.121			1.115		
C ₄ H	1.127			1.118		
C ₅ H	1.116	1.119	1.117	1.098	1.099	1.097
C ₆ H	1.116	1.117	1.115	1.098	1.097	1.102
S ₇ H ₂₁	1.320			1.330		
C ₁ C ₂	1.507			1.512		
C ₂ C ₃	1.515			1.528		
C ₃ C ₄	1.525			1.537		
C ₄ C ₅	1.516			1.521		
C ₄ C ₆	1.517			1.520		
C ₃ S ₇	1.794			1.852		
Bağ Açılı (°)						
HC ₁ H	108.3	108.2	108.1	107.5	107.4	107.6
HC ₁ C ₂	110.7	109.9	111.2	111.9	111.2	110.7
HC ₂ H	106.6			105.3		
HC ₂ C ₁	109.9	108.6		110.3	109.8	
HC ₂ C ₃	109.4	109.3		109.8	108.7	
HC ₃ C ₂	109.6			109.1		
HC ₃ C ₄	108.9			108.5		
HC ₄ C ₃	108.1			108.0		
HC ₄ C ₅	108.4			108.7		
HC ₄ C ₆	108.6			108.7		
HC ₃ S ₇	107.5			107.1		
HC ₅ H	108.6	108.5	108.1	107.5	107.4	107.6
HC ₅ C ₄	110.6	110.9	109.8	111.6	111.5	110.8
HC ₆ H	108.4	108.4	108.3	107.5	107.3	107.7
HC ₆ C ₄	110.5	109.8	111.2	111.7	111.0	111.2
H ₂₁ S ₇ C ₃	99.1			97.6		
C ₁ C ₂ C ₃	112.6			112.4		
C ₂ C ₃ C ₄	112.0			111.0		
C ₂ C ₃ S ₇	111.3			111.4		
C ₃ C ₄ C ₅	111.5			111.5		
C ₃ C ₄ C ₆	110.6			110.5		
C ₄ C ₃ S ₇	107.1			109.3		
C ₅ C ₄ C ₆	109.4			109.1		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)		-30.937			-26.467	
E (eV)		-1156.49			-1113.97	



Şekil 5.42 *trans*-2-Metilpentan-3-tiol için optimum geometrik yapı

Çizelge 5.36 daki etantiol molekülüne ait sonuçlar Çizelge 5.25 deki etan molekülüne ait sonuçlarla kıyaslandığında, bir hidrojen atomu yerine kükürt atomunun girmesi sonucu, kükürt atomunun bağlı olduğu karbon atomundan çıkan bağlarda bir değişim olduğu, molekülün diğer ucunda ise beklenildiği gibi geometrik parametrelerde önemli bir değişim olmadığı görülmektedir. Kükürt atomunun bağlı olduğu karbon atomundan çıkan bağ uzunluklarında bir artış, bu bağlar arasındaki açılarda ise bir küçülme olduğu saptanmıştır. Uzama miktarı C-H bağında daha fazla 0.006 Å^0 , C-C bağında ise daha az 0.003 Å^0 dür. HCH ve HCC açıları ise 1.2° azalmıştır. Bu değişimin nedeni kükürt atomunda paylaşılmamış 2 adet elektron çiftinin varlığıdır.

Çizelge 5.37 deki propan-2-tiol molekülüne ait sonuçlar Çizelge 5.26 daki propan molekülüne ait sonuçlarla kıyaslandığında aynen etantiol molekülündeki gibi bir hidrojen atomu yerine kükürt atomunun girmesi sonucu, kükürt atomunun bağlı olduğu karbon atomundan çıkan bağlarda bir değişim olduğu saptanmıştır. Geometrik parametrelerdeki değişim etantiol ile aynı paraleldedir. Bağlardaki uzama miktarı $C_2\text{-H}$ bağında 0.006 Å^0 , $C_1\text{-C}_2$ bağında 0.003 Å^0 , $C_2\text{-C}_3$ bağında ise 0.002 Å^0 dür. HC_2C_1 açısı 0.007° , HC_2C_3 açısı ise 1.0° küçülmüştür.

Kükürt atomu, üç karbonlu alkan molekülünün. propan-2-tiol den farklı olarak uçtaki karbon atomuna bağlandığında geometrik parametrelerde aynı değişimler olmakta, bunlara ilave olarak kükürt atomuna bağlı olmayan C₁-C₂ bağında 0.001 Å⁰ lük bir uzama olduğu Çizelge 5.38 den görülmektedir.

Çizelge 5.39-5.57 deki değerlere bakıldığında diğer tiol moleküllerinde de aynı geometrik değişimlerin olduğu görülmektedir. Sonuç olarak ; kükürt atomunun etkisi ile bu atomun bağlandığı karbon atomundan çıkan bağların uzadığı, bağ açılarının küçüldüğü, kükürt atomunun etkisinin kendisine komşu olmayan C-C bağlarında da devam ettiğini söyleyebiliriz. Kükürt atomundan uzaklaştıkça bu etkinin azaldığı görülmektedir. Örneğin ; Çizelge 5.57 de kükürt atomuna bağlı olmayan C₁-C₂ ve C₄-C₆ bağlarında uzama miktarı 0.001 Å⁰ e düşerken, C₄-C₅ bağında ise bir değişim olmadığı saptanmıştır. Sonuç olarak, karbon sayısı arttıkça, kükürt atomunun etkisinin kendisine komşu olmayan karbon atomlarına ait C-C bağlarında da görüldüğünü, kükürt atomundan uzaklaştıkça bu etkinin giderek azaldığını söyleyebiliriz.

Çizelge 5.36-5.57 deki enerji değerleri incelendiğinde ; zincirdeki karbon sayısının artması ile birlikte tiollerin dayanıklılıklarının arttığı görülmektedir. Karbon sayısı 2 olan etantiol molekülünün oluşum ısısı PM3 sonuçlarına göre -8.722 kcal/mol ve toplam enerjisi -515.98 eV iken, karbon sayısı 6 olan *trans*-2-metilpentan-3-tiol molekülünde oluşum ısısı 17.745 kcal/mol azalarak -26.467 kcal/mol e, toplam enerji ise 597.99 eV azalarak -1113.97 eV a düşmüştür. Diğer taraftan ; aynı karbon sayısına sahip olan tiollerin dayanıklılıkları ise birbirlerine çok yakındır. Örneğin ; karbon sayısı 3 olan propan-2-tiol molekülünün oluşum ısısı -13.296 kcal/mol ve toplam enerjisi -665.49 eV, propantiol molekülünde ise bu değerler sırası ile -14.069 kcal/mol ve -665.52 eV dur. Oluşum ısılarındaki fark 0.773 kcal/mol, toplam enerjideki fark ise 0.003 eV dur. Aynı şekilde karbon sayısı 4 olan *trans*-bütan-2-tiol molekülünün oluşum ısısı -17.416 kcal/mol ve toplam enerjisi -814.97 eV, 2-metilpropan-2-tiol molekülünde ise bu değerler sırası ile -17.865 kcal/mol ve -814.99 eV dur. Oluşum ısılarındaki fark 0.449 kcal/mol, toplam enerjideki fark ise 0.02 eV dur.

Çizelge 5.58 de ürün konumunda olan tiol moleküllerinin oluşum ısıları listelenmiştir. Çizelge değerlerinden de görüldüğü gibi en düşük oluşum ısısına sahip olan 4-metilpentan-2-tiol molekülünün en dayanıklı ürün, etantiol molekülünün ise en dayanıksız ürün olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 5.58 Olefinlere HSH katılmasındaki ürünlerin teorik ve deneysel oluşum ısıları değerlerinin karşılaştırılması

	AM1	PM3	Deneysel*
Etantiol	-10.604	-8.722	-10.990
Propan-2-tiol	-15.604	-13.296	-18.190
Propantiol	-17.370	-14.069	-16.030
Bütan-2-tiol	-21.732	-17.797	-23.210
Bütantiol	-23.020	-20.024	-21.020
<i>trans</i> -Bütan-2-tiol	-21.532	-17.416	-20.980**
2-Metilpropan-2-tiol	-18.661	-17.865	-26.140**
2-Metilpropantiol	-21.622	-20.029	-23.210
2-Metilbütan-2-tiol	-23.495	-20.881	-30.340
3-Metilbütan-2-tiol	-25.257	-21.837	-30.220
2,3-Dimetilbütan-2-tiol	-26.493	-24.927	-33.840**
2-Metilbütantiol	-27.683	-25.051	-27.410
Pentan-2-tiol	-28.528	-23.218	-----
Pentantiol	-31.053	-24.875	-25.880
<i>trans</i> -Pentan-3-tiol	-27.477	-21.731	-----
<i>trans</i> -Hekzan-3-tiol	-34.274	-27.205	-----
2-Metilpentan-2-tiol	-30.367	-26.738	-----
3-Metilpentan-2-tiol	-31.056	-27.103	-----
4-Metilpentan-2-tiol	-32.171	-29.330	-----
Hekzan-2-tiol	-35.222	-28.240	-----
3-Metilpentan-3-tiol	-28.138	-24.074	-----
<i>trans</i> -2-Metilpentan-3-tiol	-30.937	-26.467	-----

(*) Benson S.W., 1958

(**) Patai, S., 1974

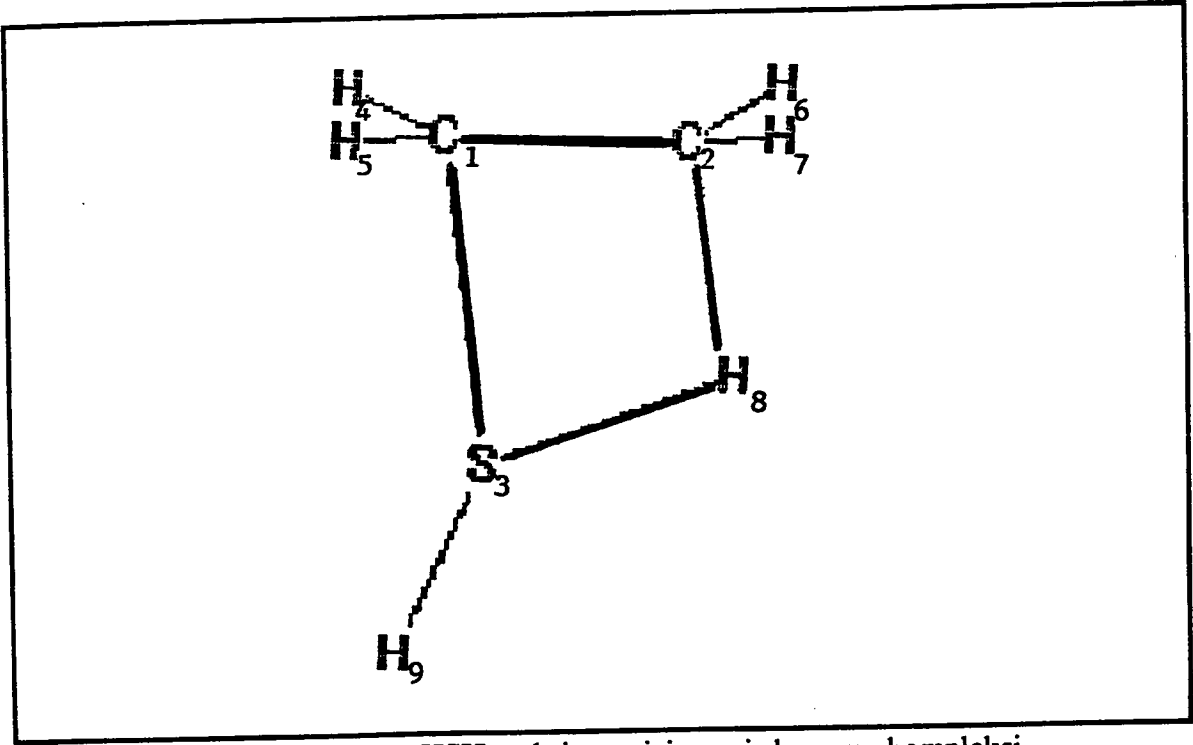
5.4 Geçiş Konumu Kompleksleri

Bu çalışmada incelenmiş ve Şekil 4.2-4.26 da gösterilmiş olan, tüm olefin + HSH reaksiyonlarında toplam 25 adet geçiş konumu kompleksinin varlığı saptanmıştır. Her geçiş konumu kompleksi için yarı-ampirik AM1 ve PM3 yöntemleri kullanılarak moleküler orbital hesaplamaları yapılmış, geometrileri optimize edilmiş ve optimum özellikleri belirlenmiştir. Reaksiyonlarda geçiş konumunu karakterize eden dört merkez bulunmaktadır. İki çift bağın bulunduğu karbon atomları, üçüncüsü kükürt, dördüncüsü ise HSH daki hidrojen atomudur. Reaksiyonda aynı anda değişmekte olan dört ayrı bağ bulunmaktadır. C=C ve HSH bağları kırılırken, C-H ve C-S bağları oluşmaktadır. Bunun sonucunda, geçiş konumunda dört merkezli bir kompleks meydana gelmektedir. Kırılmakta ve oluşmakta olan bu dört bağın incelenmekte olan 25 ayrı geçiş konumundaki

bağ mertebeleri PM3 yöntemi ile hesaplanmış ve Çizelge 5.84 te listelenmiştir. Geçiş konumlarına ait hazırlanmış olan geometrik modeller ve Z-matrisleri Ek 2 de gösterilmiştir. Hesaplama sonuçları Çizelge 5.59-5.83 de ve bu sonuçlara göre DRAW(QCPE No:031) paket programı kullanılarak çizilmiş olan geometrik yapılar ise Şekil 5.43-5.67 de sunulmuştur. Geçiş konumu komplekslerinin geometrik parametreleri Bölüm 5.2 de açıklandığı şekilde gerçek değerlere daha yakın olmalarından dolayı PM3 sonuçlarına göre kıyaslanmıştır.

Çizelge 5.59 Etilen+HSH reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri

AM1				PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.099	1.099		1.092	1.092	
C ₂ H	1.102	1.102	1.538	1.089	1.089	1.715
C ₁ C ₂	1.394			1.386		
C ₁ S ₃	2.150			2.082		
S ₃ H ₈	1.549			1.491		
S ₃ H ₉	1.314			1.286		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	115.8			113.0		
HC ₁ C ₂	121.1	121.1		121.1	121.1	
HC ₂ H	115.0	96.1	96.1	113.6	96.4	96.4
HC ₂ C ₁	119.4	119.4	101.9	121.0	121.0	97.3
C ₂ C ₁ S ₃	82.0			85.5		
C ₂ H ₈ S ₃	101.7			97.1		
HC ₁ S ₃	110.1	110.1		103.3	103.3	
C ₁ S ₃ H ₈	74.1			79.8		
C ₁ C ₂ H ₈	101.9			97.3		
C ₁ S ₃ H ₉	151.5			152.9		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)		40.018			38.514	
E _T (eV)		-531.26			-513.93	
√ (cm ⁻¹)		-1294.32			-883.63	
μ (D)		1.80			1.09	



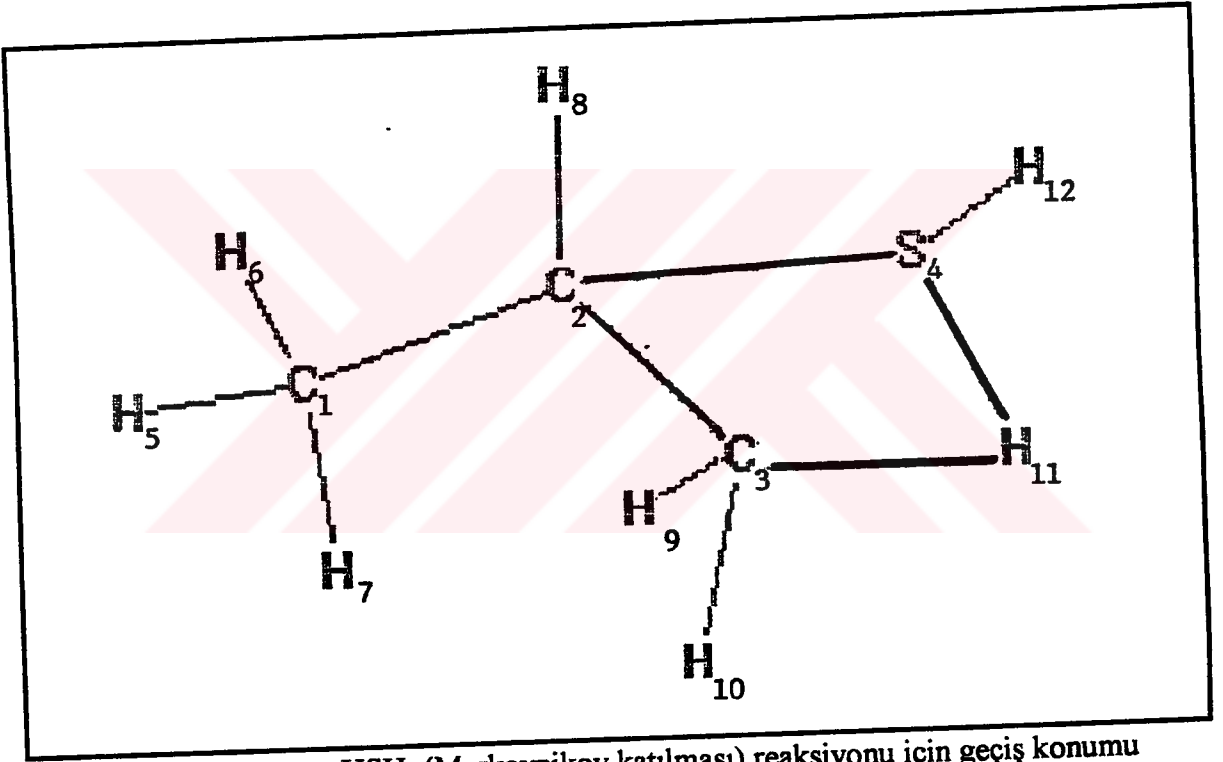
Şekil 5.43 Etilen+HSH reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi

Çizelge 5.60 Propen+HSH (Markovnikov katılması) reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri

	AM1			PM3		
Bağ Uzunlukları (Å^o)						
C ₁ H	1.121	1.117	1.117	1.098	1.097	1.098
C ₂ H	1.104			1.102		
C ₃ H	1.103	1.103	1.495	1.088	1.089	1.658
S ₄ H ₁₁	1.563			1.511		
S ₄ H ₁₂	1.314			1.287		
C ₁ C ₂	1.479			1.494		
C ₂ C ₃	1.399			1.392		
C ₂ S ₄	2.212			2.133		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.2	108.4	108.4	107.5	107.3	107.5
HC ₁ C ₂	109.1	111.0	111.5	110.2	111.7	112.2
HC ₂ C ₁	116.3			115.6		
HC ₂ C ₃	119.8			119.2		
HC ₂ S ₄	96.2			98.3		
HC ₃ H	115.0	96.0	97.1	113.8	93.6	98.9
HC ₃ C ₂	118.7	118.9	103.5	120.7	120.5	99.3
HS ₄ H	133.8			128.2		
H ₁₁ S ₄ C ₂	71.7			77.5		
H ₁₂ S ₄ C ₂	154.0			154.2		
C ₁ C ₂ C ₃	121.9			120.1		

Çizelge 5.60 ın devamı

	AM1	PM3
Bağ Açıları (°)		
C ₁ C ₂ S ₄	107.4	110.3
C ₂ C ₃ H ₁₁	103.5	99.3
C ₃ H ₁₁ S ₄	104.1	99.2
C ₃ C ₂ S ₄	80.4	83.7
Enerji		
ΔH _f (kcal/mol)	32.670	32.716
E _T (eV)	-687.11	-663.49
√ (cm ⁻¹)	-1275.04	-881.48
μ (D)	2.12	1.32



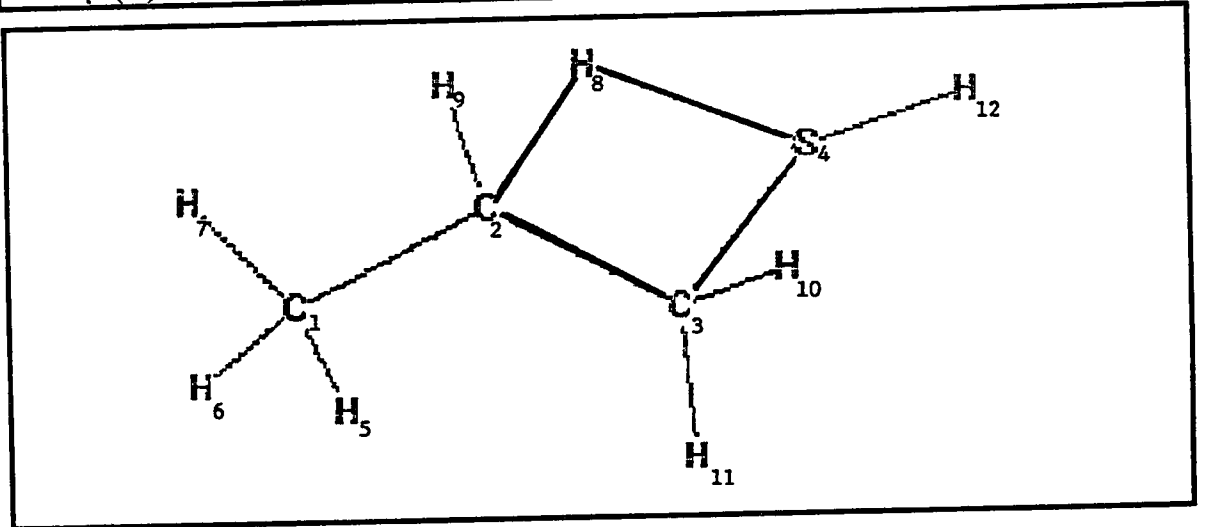
Şekil 5.44 Propen+HSH (Markovnikov katılması) reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi

Çizelge 5.61 Propen+HSH (anti-Markovnikov katılması) reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri

	AM1			PM3		
Bağ Uzunlukları (Å)						
C ₁ H	1.117	1.119	1.117	1.098	1.099	1.097
C ₂ H	1.559	1.107		1.732	1.099	
C ₃ H	1.100	1.100		1.092	1.092	

Çizelge 5.61 in devamı

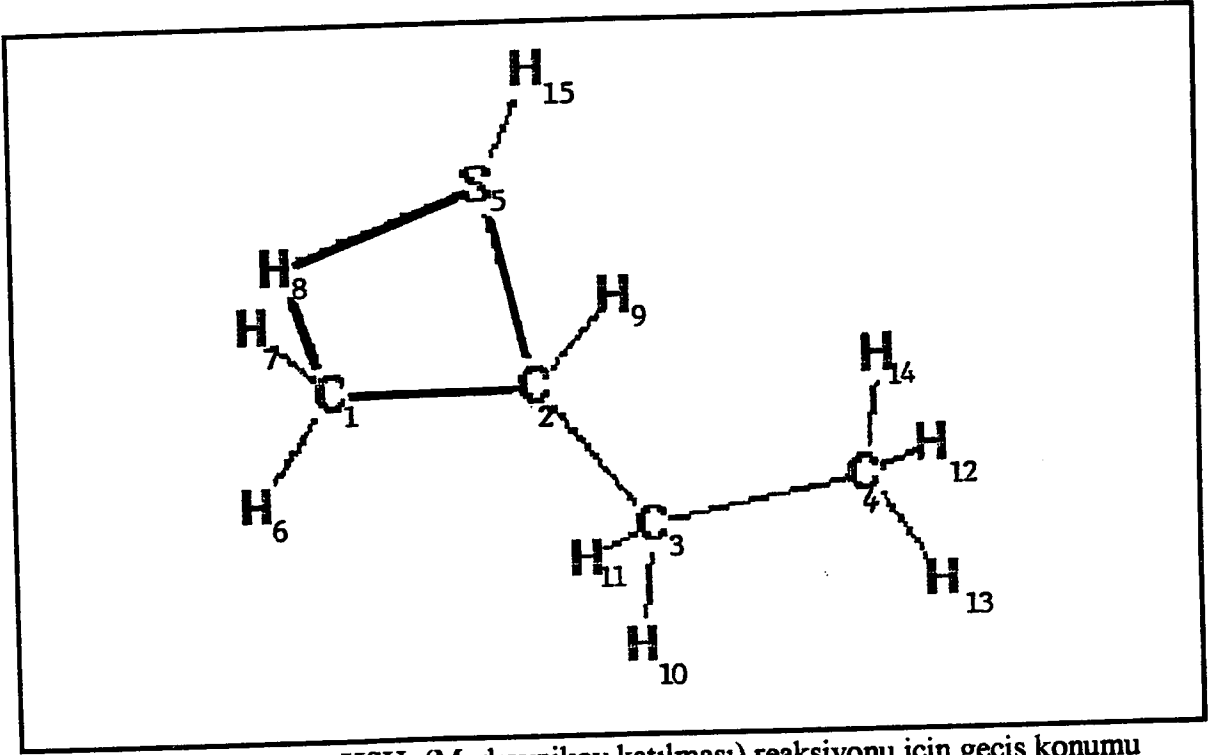
AM1				PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
S ₄ H ₈	1.546			1.489		
S ₄ H ₁₂	1.314			1.286		
C ₁ C ₂	1.486			1.489		
C ₂ C ₃	1.402			1.393		
C ₃ S ₄	2.122			2.064		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.3	108.4	107.9	107.1	107.5	107.3
HC ₁ C ₂	111.2	109.8	110.7	112.2	110.8	111.4
HC ₂ H	94.5			93.8		
HC ₂ C ₁	100.4	115.1		102.0	115.9	
HC ₂ C ₃	100.3	118.0		95.9	118.7	
HC ₃ H	115.9			113.1		
HC ₃ C ₂	120.7	120.7		120.8	120.5	
HC ₃ S ₄	100.1	102.5		102.0	105.4	
HS ₄ H	135.2			127.8		
H ₈ S ₄ C ₃	74.8			80.2		
H ₁₂ S ₄ C ₃	149.7			151.9		
S ₄ H ₈ C ₂	101.4			97.2		
C ₁ C ₂ C ₃	120.4			120.5		
C ₂ C ₃ S ₄	83.3			86.6		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)		32.582			30.759	
E _T (eV)		-687.12			-663.59	
√ (cm ⁻¹)		-1278.38			-867.83	
μ (D)		1.78			1.09	



Şekil 5.45 Propen+HSH (anti-Markovnikov katılması) reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi

Çizelge 5.62 1-Buten+HSH (Markovnikov katılması) reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri

AM1				PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.103	1.103	1.493	1.090	1.088	1.651
C ₂ H	1.104			1.103		
C ₃ H	1.126	1.123		1.109	1.108	
C ₄ H	1.116	1.116	1.117	1.098	1.097	1.098
S ₅ H ₈	1.564			1.513		
S ₅ H ₁₅	1.314			1.288		
C ₁ C ₂	1.399			1.392		
C ₂ C ₃	1.486			1.500		
C ₃ C ₄	1.507			1.512		
C ₂ S ₅	2.217			2.142		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	115.0	97.2	95.9	113.8	98.3	94.0
HC ₁ C ₂	118.9	118.7	103.6	120.5	120.6	99.7
HC ₂ C ₁	120.0			119.7		
HC ₂ S ₅	95.9			98.0		
HC ₂ C ₃	116.4			115.3		
HC ₃ H	107.1			105.7		
HC ₃ C ₂	107.8	109.9		107.6	110.5	
H ₈ S ₅ C ₂	71.5			77.2		
HC ₃ C ₄	109.4	109.6		109.8	110.2	
HC ₄ H	108.4	108.3	108.6	107.4	107.3	107.5
HC ₄ C ₃	110.8	110.0	110.2	111.8	111.0	111.3
C ₁ C ₂ C ₃	121.4			120.1		
C ₂ C ₃ C ₄	112.6			112.5		
C ₂ S ₅ H ₁₅	154.4			154.2		
C ₁ C ₂ S ₅	80.3			83.4		
C ₁ H ₈ S ₅	104.3			99.5		
C ₃ C ₂ S ₅	108.0			110.9		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)	26.281			27.440		
E _T (eV)	-842.93			-813.03		
√ (cm ⁻¹)	-1271.20			-877.03		
μ (D)	2.07			1.32		



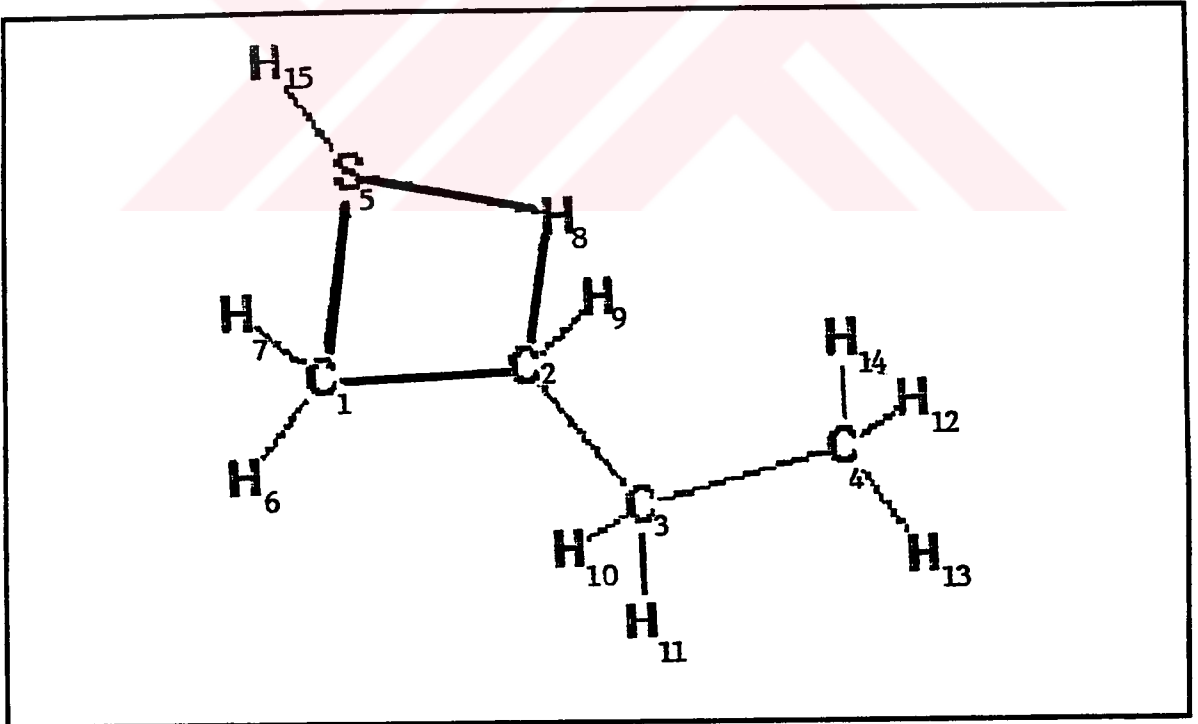
Şekil 5.46 1-Buten+HSH (Markovnikov katılması) reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi

Çizelge 5.63 1-Buten+HSH (anti-Markovnikov katılması) reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri

AM1				PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.100	1.100		1.092	1.093	
C ₂ H	1.560	1.107		1.735	1.100	
C ₃ H	1.122	1.124		1.108	1.108	
C ₄ H	1.116	1.116	1.117	1.098	1.097	1.098
S ₅ H ₈	1.548			1.492		
S ₅ H ₁₅	1.314			1.286		
C ₁ C ₂	1.401			1.393		
C ₂ C ₃	1.493			1.496		
C ₃ C ₄	1.508			1.512		
C ₁ S ₅	2.121			2.060		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	115.9			113.0		
HC ₁ C ₂	120.8	120.7		120.5	120.5	
HC ₁ S ₅	102.7	100.0		106.4	101.0	
HC ₂ H	94.5			95.7		
HC ₂ C ₁	100.4	118.2		95.1	119.0	
HC ₂ C ₃	100.3	115.0		100.6	115.5	
HC ₃ H	107.1			105.3		
HC ₃ C ₂	110.0	108.5		110.2	109.1	

Çizelge 5.63 ün devamı

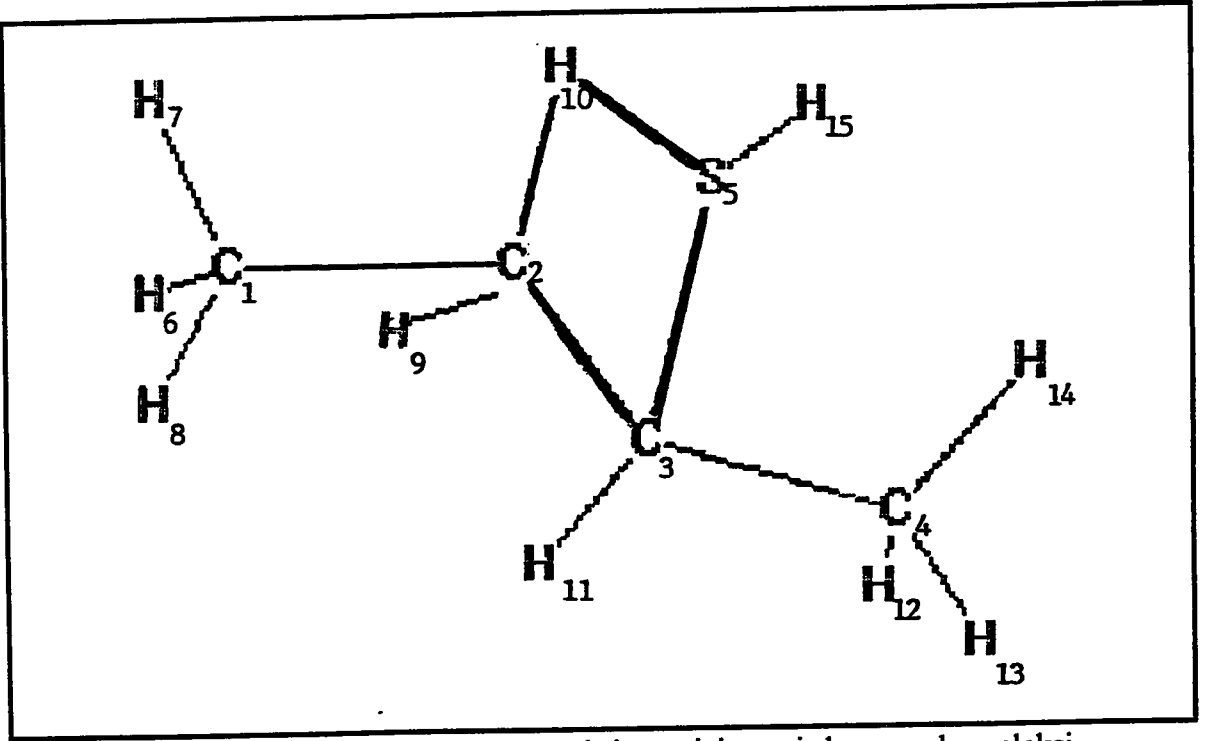
	AM1			PM3		
Bağ Açıları (°)						
HC ₃ C ₄	109.6	109.1		110.0	110.0	
HC ₄ H	108.4	108.2	108.3	107.3	107.2	107.4
HC ₄ C ₃	110.8	110.1	110.7	111.8	111.2	111.4
H ₈ S ₅ C ₁	74.9			79.8		
H ₁₅ S ₅ C ₁	149.7			148.9		
C ₁ C ₂ C ₃	120.2			120.3		
C ₂ C ₃ C ₄	112.1			111.7		
C ₂ C ₁ S ₅	83.3			87.3		
C ₂ H ₈ S ₅	101.2			97.5		
Enerji						
ΔH_f (kcal/mol)		25.762			25.409	
E _T (eV)		-842.95			-813.11	
ν (cm ⁻¹)		-1271.32			-879.23	
μ (D)		1.83			1.06	



Şekil 5.47 1-Buten+HSH (anti-Markovnikov katılması) reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi

Çizelge 5.64 *trans*-2-Buten+HSH reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri

	AM1			PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.117	1.117	1.119	1.098	1.097	1.099
C ₂ H	1.108	1.516		1.100	1.690	
C ₃ H	1.104			1.103		
C ₄ H	1.120	1.117	1.118	1.099	1.097	1.098
S ₅ H ₁₀	1.560			1.503		
S ₅ H ₁₅	1.314			1.287		
C ₁ C ₂	1.488			1.490		
C ₂ C ₃	1.407			1.400		
C ₃ C ₄	1.480			1.494		
C ₃ S ₅	2.188			2.108		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.5	108.2	108.0	107.6	107.3	107.3
HC ₁ C ₂	111.2	110.5	110.0	112.3	111.3	110.4
HC ₂ C ₁	115.1	100.2		115.6	100.8	
HC ₂ C ₃	117.4	101.8		118.3	97.3	
HC ₂ H	95.5			95.5		
HC ₃ C ₂	119.3			118.7		
HC ₃ C ₄	116.7			115.3		
HC ₃ S ₅	98.0			100.7		
HC ₄ H	108.3	108.2	108.4	107.5	107.4	107.6
HC ₄ C ₃	109.4	111.0	111.2	109.7	111.7	112.5
H ₁₀ S ₅ C ₃	72.3			78.3		
H ₁₅ S ₅ C ₃	152.7			153.1		
C ₁ C ₂ C ₃	119.7			120.3		
C ₂ C ₃ C ₄	121.3			119.9		
C ₂ C ₃ S ₅	81.6			85.1		
C ₂ H ₁₀ S ₅	103.8			98.9		
C ₄ C ₃ S ₅	106.2			108.7		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)	25.836			24.846		
E _T (eV)	-842.95			-813.14		
√ (cm ⁻¹)	-1262.57			-814.46		
μ (D)	2.02			1.25		



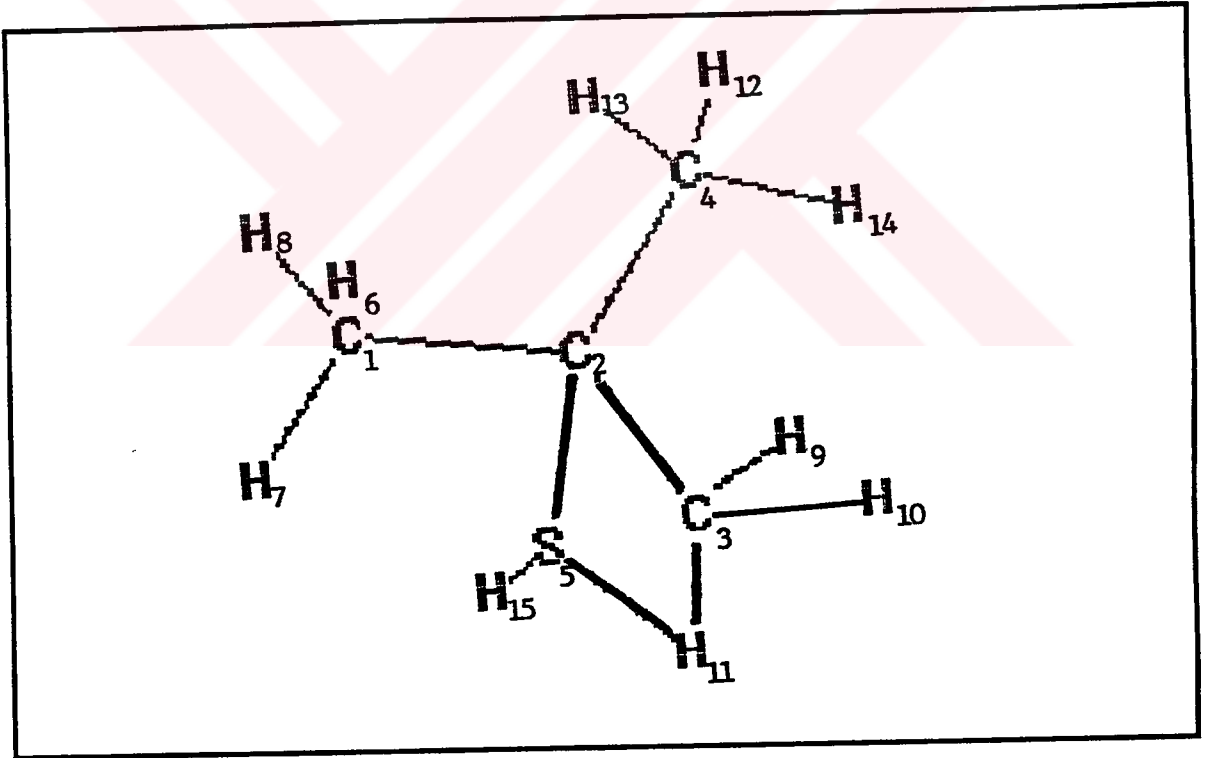
Şekil 5.48 *trans*-2-Buten+HSH reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi

Çizelge 5.65 İzobuten+HSH (Markovnikov katılması) reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri

AM1				PM3		
Bağ Uzunlukları (Å)						
C ₁ H	1.120	1.118	1.117	1.099	1.098	1.097
C ₃ H	1.104	1.104	1.463	1.089	1.089	1.606
C ₄ H	1.120	1.117	1.117	1.099	1.097	1.097
S ₅ H ₁₁	1.572			1.527		
S ₅ H ₁₅	1.314			1.288		
C ₁ C ₂	1.485			1.499		
C ₂ C ₃	1.405			1.398		
C ₂ C ₄	1.485			1.498		
C ₂ S ₅	2.264			2.190		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.5	108.3	108.5	107.5	107.5	107.6
HC ₁ C ₂	109.2	111.0	111.1	109.9	112.0	111.9
HC ₃ H	115.1	96.9	96.9	113.9	96.4	95.5
HC ₃ C ₂	118.3	118.4	104.8	120.0	120.3	101.5
H ₁₁ S ₅ C ₂	70.0			75.3		
H ₁₅ S ₅ C ₂	156.6			155.3		
HC ₄ H	108.2	108.6	108.4	107.4	107.6	107.6
HC ₄ C ₂	109.1	111.0	111.2	109.6	111.9	112.3
C ₁ C ₂ C ₃	120.2			119.3		

Çizelge 5.65 in devamı

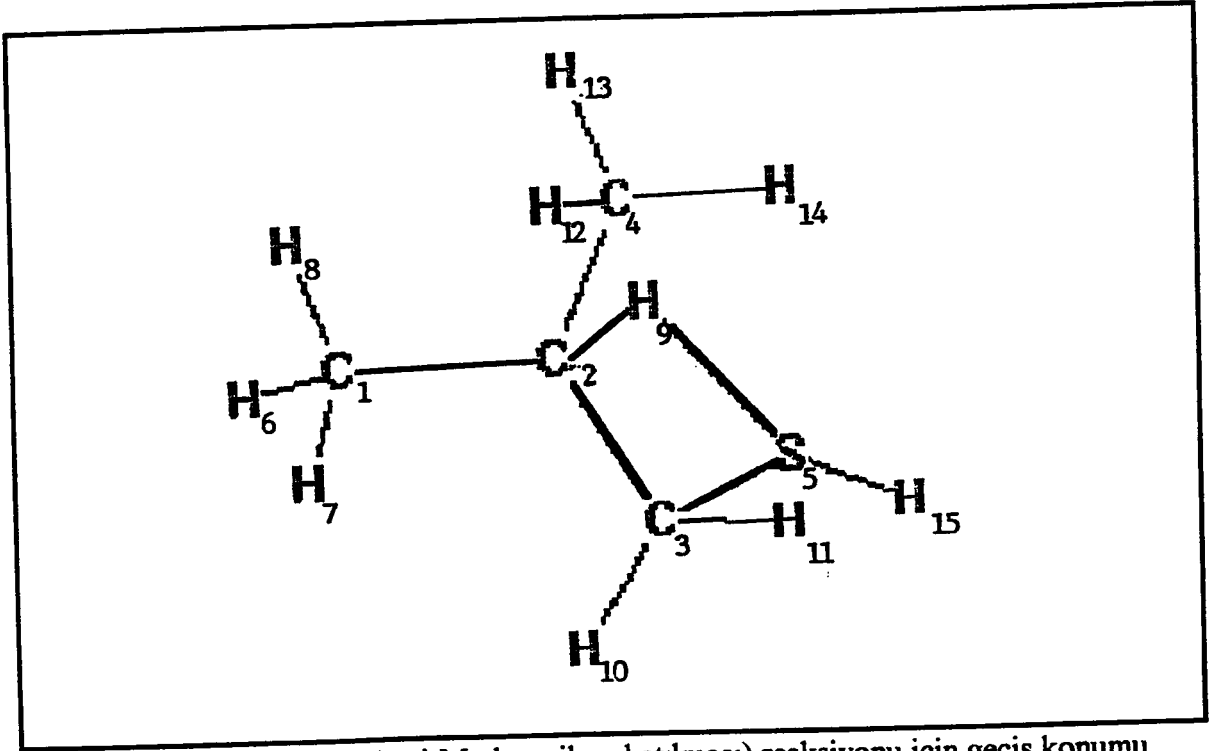
AM1		PM3
Bağ Açıları (°)		
C ₁ C ₂ C ₄	116.6	115.1
C ₁ C ₂ S ₅	103.2	106.3
C ₃ C ₂ C ₄	120.6	119.6
C ₃ C ₂ S ₅	79.0	81.7
C ₃ H ₁₁ S ₅	106.1	101.3
C ₄ C ₂ S ₅	103.6	106.2
Enerji		
ΔH_f (kcal/mol)	27.575	26.859
E _T (eV)	-842.87	-813.05
ν (cm ⁻¹)	-1241.19	-898.52
μ (D)	2.35	1.56



Şekil 5.49 İzobuten+HSH (Markovnikov katılması) reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi

Çizelge 5.66 İzobuten+HSH (anti-Markovnikov katılması) reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri

		AM1			PM3		
Bağ Uzunlukları (Å)							
C ₁ H	1.119	1.117	1.117	1.099	1.097	1.097	
C ₂ H	1.587			1.755			
C ₃ H	1.100	1.100		1.093	1.094		
C ₄ H	1.119	1.117	1.117	1.099	1.098	1.097	
S ₅ H ₉	1.540			1.487			
S ₅ H ₁₅	1.314			1.287			
C ₁ C ₂	1.492			1.494			
C ₂ C ₃	1.410			1.401			
C ₂ C ₄	1.492			1.494			
C ₃ S ₅	2.087			2.040			
Bağ Açılırları (°)							
HC ₁ H	108.4	108.0	108.0	107.4	107.3	107.7	
HC ₁ C ₂	109.8	111.0	110.7	110.5	111.9	111.5	
HC ₂ C ₁	98.6			98.9			
HC ₂ C ₃	98.5			93.6			
HC ₂ C ₄	98.9			100.7			
HC ₃ H	115.9			113.0			
HC ₃ C ₂	120.3	120.3		120.0	120.2		
HC ₃ S ₅	102.0	101.6		105.0	103.0		
HC ₄ H	108.0	108.4	108.6	107.2	107.5	107.7	
HC ₄ C ₂	109.8	110.7	111.0	110.4	111.4	112.1	
H ₁₅ S ₅ H ₉	136.1			127.9			
H ₁₅ S ₅ C ₃	147.8			148.6			
C ₁ C ₂ C ₃	119.0			119.4			
C ₁ C ₂ C ₄	115.1			115.3			
C ₂ C ₃ S ₅	84.7			88.4			
C ₂ H ₉ S ₅	100.7			97.4			
C ₃ C ₂ C ₄	119.0			119.8			
C ₃ S ₅ H ₉	76.0			80.3			
Enerji							
ΔH _f (kcal/mol)		27.138			22.813		
E _T (eV)		-842.89			-813.23		
√ (cm ⁻¹)		-1249.80			-856.51		
μ (D)		1.70			0.98		



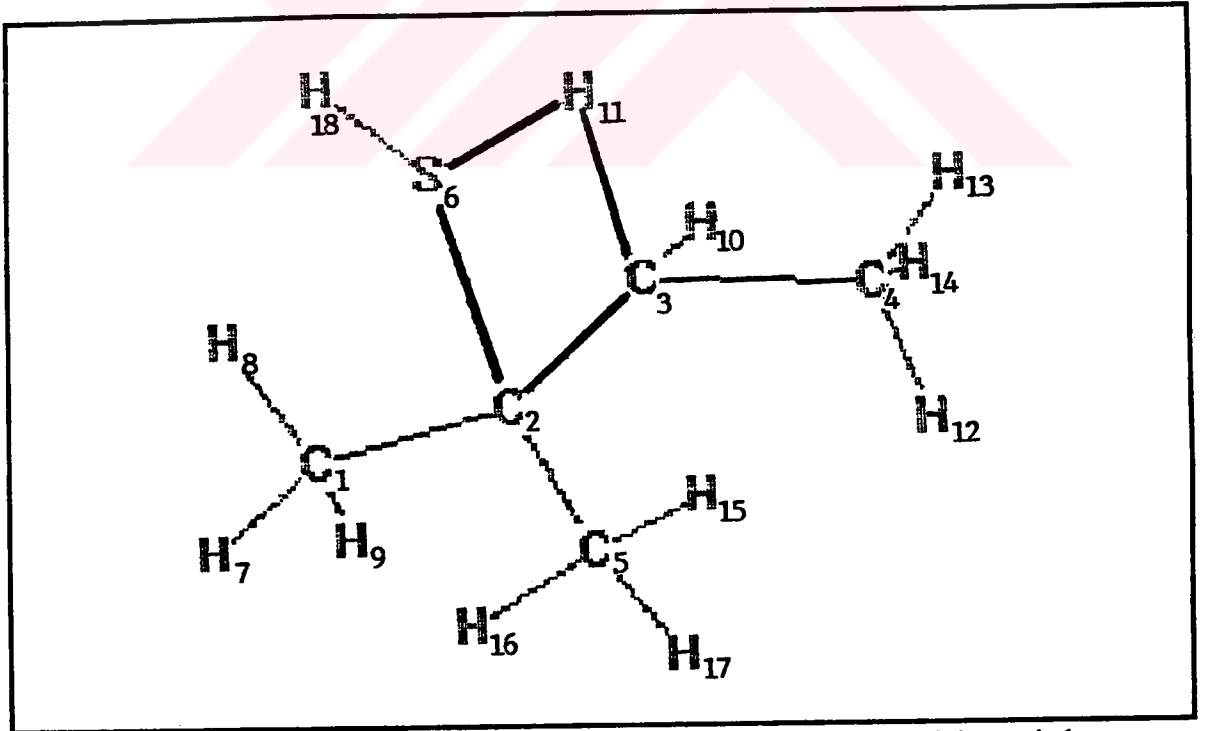
Şekil 5.50 İzobuten+HSH (anti-Markovnikov katılması) reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi

Çizelge 5.67 2-Metil-2-buten+HSH (Markovnikov katılması) reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri

AM1				PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.117	1.119	1.120	1.098	1.098	1.099
C ₃ H	1.109	1.468		1.100	1.633	
C ₄ H	1.119	1.117	1.118	1.100	1.097	1.099
C ₅ H	1.118	1.117	1.121	1.098	1.097	1.100
S ₆ H ₁₁	1.580			1.523		
S ₆ H ₁₈	1.315			1.288		
C ₁ C ₂	1.487			1.502		
C ₂ C ₃	1.414			1.409		
C ₃ C ₄	1.490			1.490		
C ₂ C ₅	1.483			1.498		
C ₂ S ₆	2.252			2.161		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.4	108.4	108.2	107.4	107.4	107.5
HC ₁ C ₂	111.3	110.7	109.6	112.1	112.1	109.8
HC ₃ H	96.1			92.0		
HC ₃ C ₂	116.3	102.6		117.0	99.3	
HC ₃ C ₄	114.9	100.7		115.2	102.8	
HC ₄ H	108.3	107.7	108.5	107.5	107.0	107.5
HC ₄ C ₃	110.3	110.3	111.4	110.7	111.1	112.4

Çizelge 5.67 nin devamı

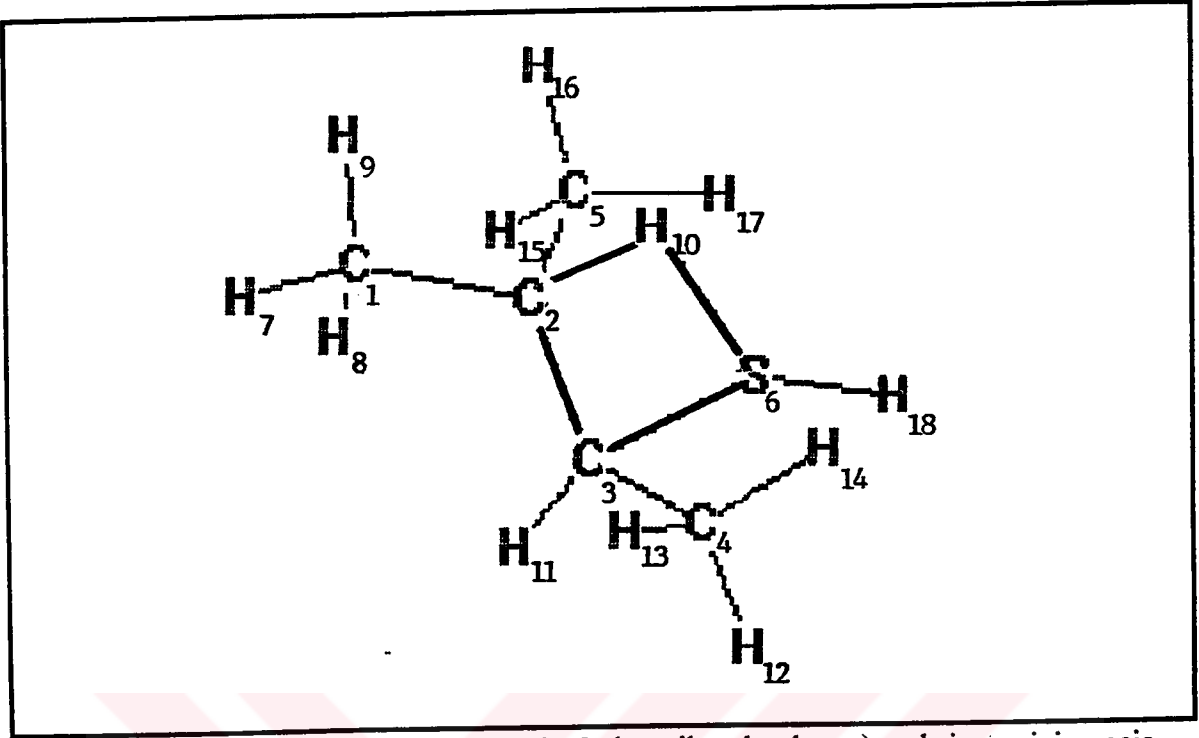
	AM1			PM3		
Bağ Açıları (°)						
HC ₅ H	108.5	108.2	108.5	107.5	107.4	107.6
HC ₅ C ₂	110.8	111.4	109.1	112.1	112.0	109.7
H ₁₈ S ₆ H ₁₁	132.9			129.5		
H ₁₁ S ₆ C ₂	69.4			76.0		
H ₁₈ S ₆ C ₂	153.9			153.5		
C ₁ C ₂ C ₃	119.0			118.0		
C ₁ C ₂ S ₆	100.9			105.3		
C ₂ C ₃ C ₄	120.1			121.6		
C ₃ C ₂ C ₅	120.6			120.4		
C ₃ C ₂ S ₆	80.6			83.3		
C ₃ H ₁₁ S ₆	107.3			101.1		
C ₅ C ₂ S ₆	105.3			107.3		
Enerji						
ΔH_f (kcal/mol)		22.063			20.257	
E _T (eV)		-998.65			-962.64	
ν (cm ⁻¹)		-1240.92			-843.66	
μ (D)		2.30			1.47	



Şekil 5.51 2-Metil-2-buten+HSH (Markovnikov katılması) reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi

Çizelge 5.68 2-Metil-2-buten+HSH (anti-Markovnikov katılması) reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri

AM1				PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.118	1.117	1.117	1.099	1.098	1.097
C ₂ H	1.531			1.705		
C ₃ H	1.105			1.104		
C ₄ H	1.117	1.121	1.118	1.097	1.099	1.099
C ₅ H	1.119	1.117	1.117	1.099	1.098	1.098
S ₆ H ₁₀	1.560			1.501		
S ₆ H ₁₈	1.315			1.287		
C ₁ C ₂	1.496			1.499		
C ₂ C ₃	1.415			1.410		
C ₃ C ₄	1.479			1.494		
C ₂ C ₅	1.494			1.495		
C ₃ S ₆	2.165			2.090		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.6	108.0	108.5	107.3	107.3	107.6
HC ₁ C ₂	109.8	111.0	110.7	110.5	112.0	111.5
HC ₂ C ₁	99.1			99.1		
HC ₂ C ₃	100.2			95.8		
HC ₂ C ₅	99.3			100.9		
HC ₃ C ₂	118.5			117.1		
HC ₃ C ₄	116.1			114.3		
HC ₃ S ₆	96.4			100.3		
HC ₄ H	108.5	108.3	108.1	107.6	107.3	107.3
HC ₄ C ₃	110.9	109.2	111.5	111.4	109.9	112.8
HC ₅ H	108.3	108.1	108.5	107.3	107.4	107.5
HC ₅ C ₂	109.9	110.6	111.2	110.4	111.3	112.4
H ₁₈ S ₆ H ₁₀	135.6			129.1		
H ₁₀ S ₆ C ₃	72.7			78.5		
H ₁₈ S ₆ C ₃	150.2			151.3		
C ₁ C ₂ C ₃	117.8			117.7		
C ₁ C ₂ C ₅	114.6			114.3		
C ₂ C ₃ C ₄	122.3			121.9		
C ₂ C ₃ S ₆	82.8			86.3		
C ₂ H ₁₀ S ₆	103.8			99.2		
C ₄ C ₃ S ₆	107.7			109.2		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)	21.060			18.455		
E _T (eV)	-998.69			-962.72		
√ (cm ⁻¹)	-1240.14			-843.46		
μ (D)	2.00			1.16		



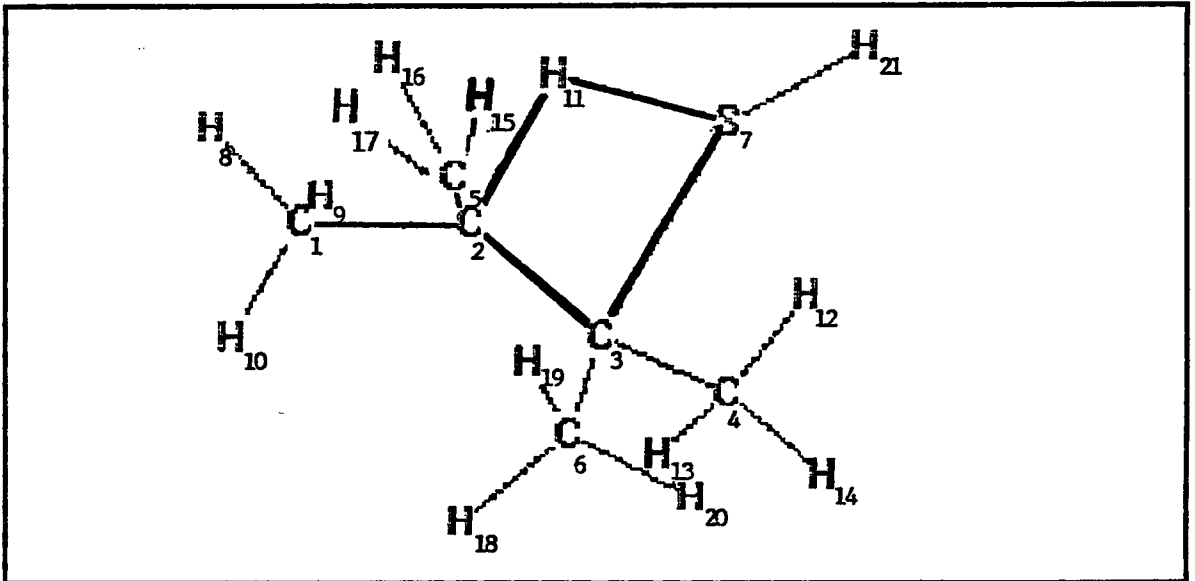
Şekil 5.52 2-Metil-2-buten+HSH (anti-Markovnikov katılması) reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi

Çizelge 5.69 2,3-Dimetil-2-buten+HSH reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri

AM1				PM3		
Bağ Uzunlukları (Å ^o)						
C ₁ H	1.117	1.117	1.119	1.098	1.099	1.099
C ₂ H	1.485			1.664		
C ₄ H	1.118	1.120	1.117	1.099	1.100	1.098
C ₅ H	1.116	1.117	1.119	1.099	1.098	1.099
C ₆ H	1.121	1.118	1.117	1.100	1.099	1.098
S ₇ H ₁₁	1.575			1.515		
S ₇ H ₂₁	1.315			1.288		
C ₁ C ₂	1.498			1.499		
C ₂ C ₃	1.423			1.420		
C ₃ C ₄	1.486			1.502		
C ₂ C ₅	1.498			1.499		
C ₃ C ₆	1.486			1.502		
C ₃ S ₇	2.233			2.131		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.4	108.3	108.1	107.5	107.5	107.2
HC ₁ C ₂	110.4	111.2	110.0	111.5	112.2	110.5

Çizelge 5.69 un devamı

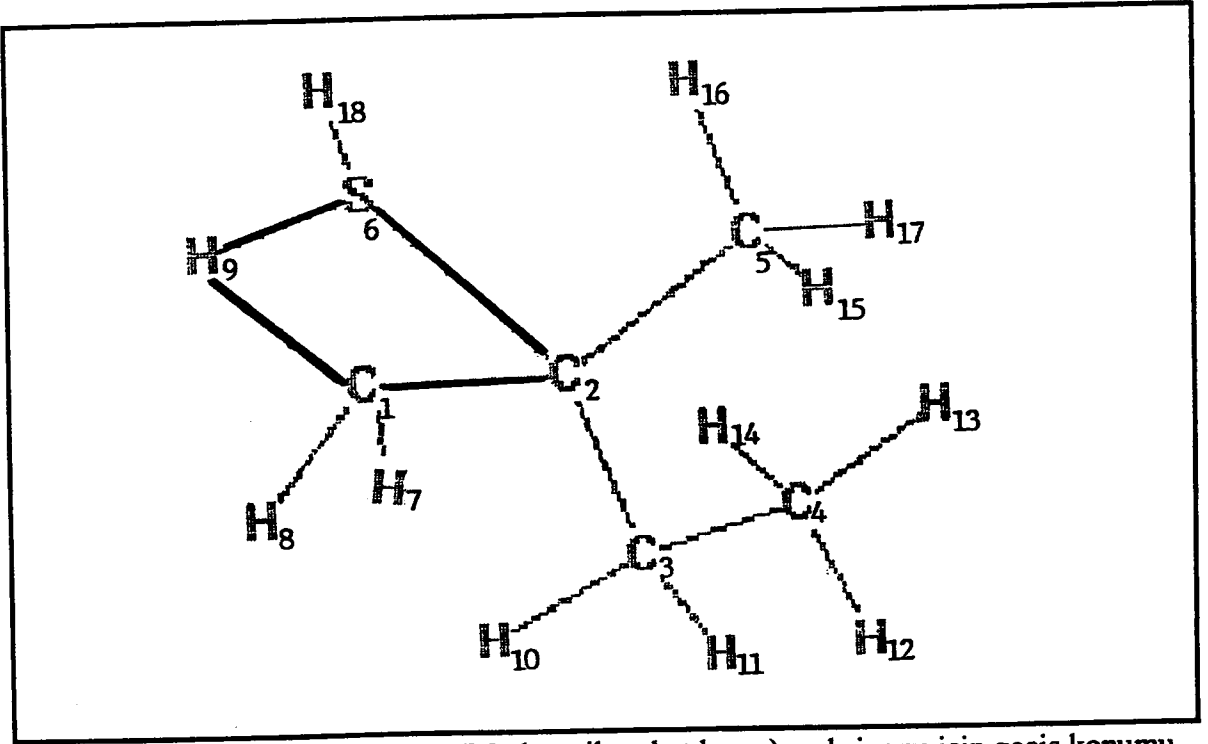
AM1				PM3		
Bağ Açıları (°)						
HC ₂ C ₁	100.6			99.5		
HC ₂ C ₃	101.5			97.4		
HC ₂ C ₅	99.0			99.6		
HC ₄ H	108.3	108.5	108.1	107.3	107.6	107.4
HC ₄ C ₃	111.1	109.2	111.2	112.4	109.7	112.0
HC ₅ H	108.2	108.5	108.1	107.4	107.3	107.5
HC ₅ C ₂	111.6	110.5	109.6	112.2	111.5	110.5
HC ₆ H	108.2	108.6	108.2	107.3	107.6	107.4
HC ₆ C ₃	109.0	111.1	111.3	109.6	112.3	112.0
H ₂₁ S ₇ C ₃	152.9			152.2		
C ₂ H ₁₁ S ₇	106.9			100.7		
C ₁ C ₂ C ₃	117.9			119.5		
C ₁ C ₂ C ₅	113.5			113.8		
C ₂ C ₃ C ₄	120.7			119.5		
C ₂ C ₃ C ₆	119.9			119.5		
C ₃ C ₂ C ₅	118.8			119.5		
C ₂ C ₃ S ₇	81.3			84.7		
C ₃ S ₇ H ₁₁	70.0			77.1		
C ₄ C ₃ C ₆	116.3			113.6		
C ₄ C ₃ S ₇	104.1			106.4		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)	17.794			14.326		
E _T (eV)	-1154.37			-1112.21		
√ (cm ⁻¹)	-1201.30			-796.53		
μ (D)	2.25			1.33		



Şekil 5.53 2,3-Dimetil-2-buten+HSH reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi

Çizelge 5.70 2-Metil-1-buten+HSH (Markovnikov katılması) reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri

	AM1			PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.105	1.104	1.455	1.089	1.089	1.594
C ₃ H	1.123	1.126		1.108	1.109	
C ₄ H	1.116	1.116	1.120	1.096	1.102	1.098
C ₅ H	1.120	1.119	1.116	1.098	1.097	1.103
S ₆ H ₉	1.574			1.531		
S ₆ H ₁₈	1.314			1.289		
C ₁ C ₂	1.406			1.399		
C ₂ C ₃	1.492			1.507		
C ₃ C ₄	1.508			1.513		
C ₂ C ₅	1.486			1.498		
C ₂ S ₆	2.279			2.204		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	114.9	96.6	97.0	113.8	95.7	95.9
HC ₁ C ₂	118.1	118.5	105.2	119.9	120.3	102.2
H ₉ S ₆ C ₂	69.6			74.8		
H ₁₈ S ₆ C ₂	157.1			155.6		
HC ₃ H	107.3			105.8		
HC ₃ C ₂	109.6	107.1		110.2	107.0	
HC ₃ C ₄	108.7	109.2		109.8	109.8	
HC ₄ H	108.3	109.1	108.3	108.0	107.8	107.1
HC ₄ C ₃	109.8	111.5	109.6	111.3	111.0	111.1
HC ₅ H	108.2	108.3	108.5	107.7	107.4	108.1
HC ₅ C ₂	109.4	110.5	111.6	109.8	112.2	111.0
H ₁₈ S ₆ H ₉	133.1			129.4		
C ₁ H ₉ S ₆	106.5			101.6		
C ₁ C ₂ C ₃	119.9			119.2		
C ₁ C ₂ C ₅	119.1			119.1		
C ₁ C ₂ S ₆	78.5			81.2		
C ₂ C ₃ C ₄	114.4			113.5		
C ₃ C ₂ C ₅	118.0			115.6		
C ₃ C ₂ S ₆	104.2			107.0		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)	22.821			22.635		
E _T (eV)	-998.62			-962.54		
√ (cm ⁻¹)	-1227.80			-893.62		
μ (D)	2.26			1.57		



Şekil 5.54 2-Metil-1-buten+HSH (Markovnikov katılması) reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi

Çizelge 5.71 2-Metil-1-buten+HSH (anti-Markovnikov katılması) reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri

AM1			PM3			
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.100	1.099		1.094	1.092	
C ₂ H	1.590			1.761		
C ₃ H	1.124	1.124		1.108	1.109	
C ₄ H	1.117	1.116	1.116	1.096	1.102	1.098
C ₅ H	1.119	1.118	1.116	1.098	1.097	1.102
S ₆ H ₉	1.542			1.489		
S ₆ H ₁₈	1.314			1.287		
C ₁ C ₂	1.411			1.400		
C ₂ C ₃	1.499			1.504		
C ₃ C ₄	1.507			1.513		
C ₂ C ₅	1.492			1.497		
C ₁ S ₆	2.097			2.046		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	116.0			113.0		
HC ₁ C ₂	120.5	120.2		120.4	120.0	
HC ₂ C ₁	98.3			93.5		
HC ₃ H	107.0			105.7		
HC ₃ C ₂	108.7	108.4		110.0	108.3	

Çizelge 5.71 in devamı

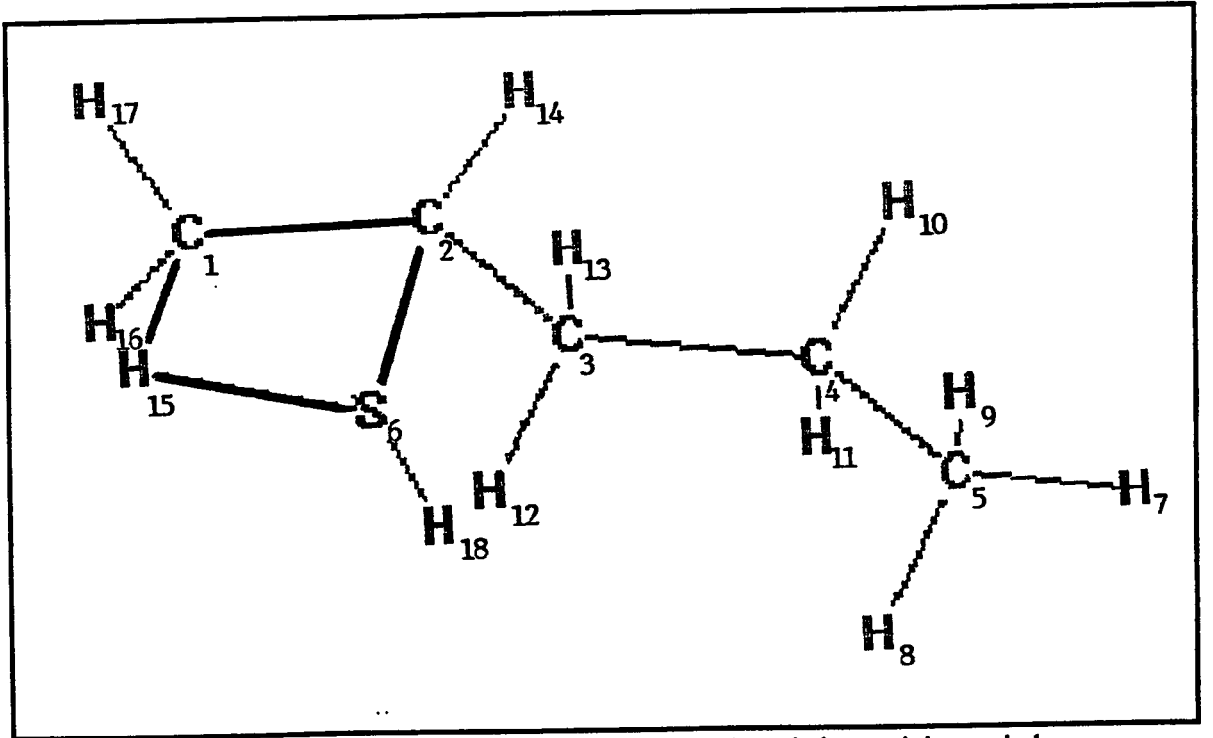
AM1				PM3		
Bağ Açıları (°)						
HC ₂ C ₃	100.1			100.4		
HC ₃ C ₄	108.7	109.1		109.7	109.8	
HC ₄ H	96.6	92.0	107.9	92.3	98.3	107.8
HC ₄ C ₃	109.7	111.3	110.8	111.4	110.8	111.6
HC ₅ H	108.0	108.2	108.2	107.1	107.7	107.5
HC ₅ C ₂	109.9	110.7	111.4	111.2	112.0	110.9
H ₉ S ₆ H ₁₈	133.1			126.6		
H ₉ S ₆ C ₁	75.6			80.2		
H ₁₈ S ₆ C ₁	145.3			147.7		
C ₁ C ₂ C ₃	117.5			119.0		
C ₁ C ₂ C ₅	117.4			118.6		
C ₂ C ₃ C ₄	114.4			112.8		
C ₂ C ₁ S ₆	84.7			88.5		
C ₂ H ₉ S ₆	101.0			97.5		
C ₃ C ₂ C ₅	117.7			116.4		

Enerji		
ΔH _f (kcal/mol)	22.095	18.455
E _T (eV)	-998.65	-962.72
ν (cm ⁻¹)	-1271.09	-858.21
μ (D)	1.63	1.02

Şekil 5.55 2-Metil-1-buten+HSH (anti-Markovnikov katılması) reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi

Çizelge 5.72 1-Penten+HSH (Markovnikov katılması) reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri

AM1				PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.491	1.103	1.104	1.647	1.090	1.088
C ₂ H	1.104			1.103		
C ₃ H	1.123	1.126		1.108	1.110	
C ₄ H	1.121	1.123		1.108	1.109	
C ₅ H	1.116	1.116	1.116	1.097	1.098	1.098
S ₆ H ₁₅	1.565			1.514		
S ₆ H ₁₈	1.314			1.287		
C ₁ C ₂	1.399			1.392		
C ₂ C ₃	1.485			1.499		
C ₃ C ₄	1.515			1.520		
C ₄ C ₅	1.506			1.511		
C ₂ S ₆	2.219			2.144		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	97.3	95.9	115.0	98.4	94.0	113.8
HC ₁ C ₂	103.6	118.9	118.6	99.8	120.5	120.6
HC ₂ C ₁	120.0			119.6		
HC ₂ C ₃	116.3			115.4		
HC ₂ S ₆	95.8			98.0		
HC ₃ H	107.2			105.6		
HC ₃ C ₂	110.3	107.9		110.7	107.7	
HC ₃ C ₄	109.5	109.3		110.1	109.7	
HC ₄ H	107.2			105.6		
HC ₄ C ₃	109.6	108.8		110.0	109.4	
HC ₄ C ₅	109.6	109.9		109.9	110.2	
HC ₅ H	108.3	108.4	108.2	107.3	107.4	107.2
HC ₅ C ₄	110.2	110.7	110.7	111.1	111.6	111.7
H ₁₈ S ₆ H ₁₅	133.8			128.3		
H ₁₅ S ₆ C ₂	71.4			77.0		
H ₁₈ S ₆ C ₂	154.5			154.2		
C ₁ C ₂ C ₃	121.6			118.0		
C ₁ C ₂ S ₆	80.2			83.3		
C ₁ H ₁₅ S ₆	104.4			99.6		
C ₂ C ₃ C ₄	112.3			112.4		
C ₃ C ₄ C ₅	111.3			111.3		
C ₃ C ₂ S ₆	107.9			110.9		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)		19.394			21.979	
E _T (eV)		-998.77			-962.57	
√ (cm ⁻¹)		-1267.91			-876.83	
μ (D)		2.05			1.32	



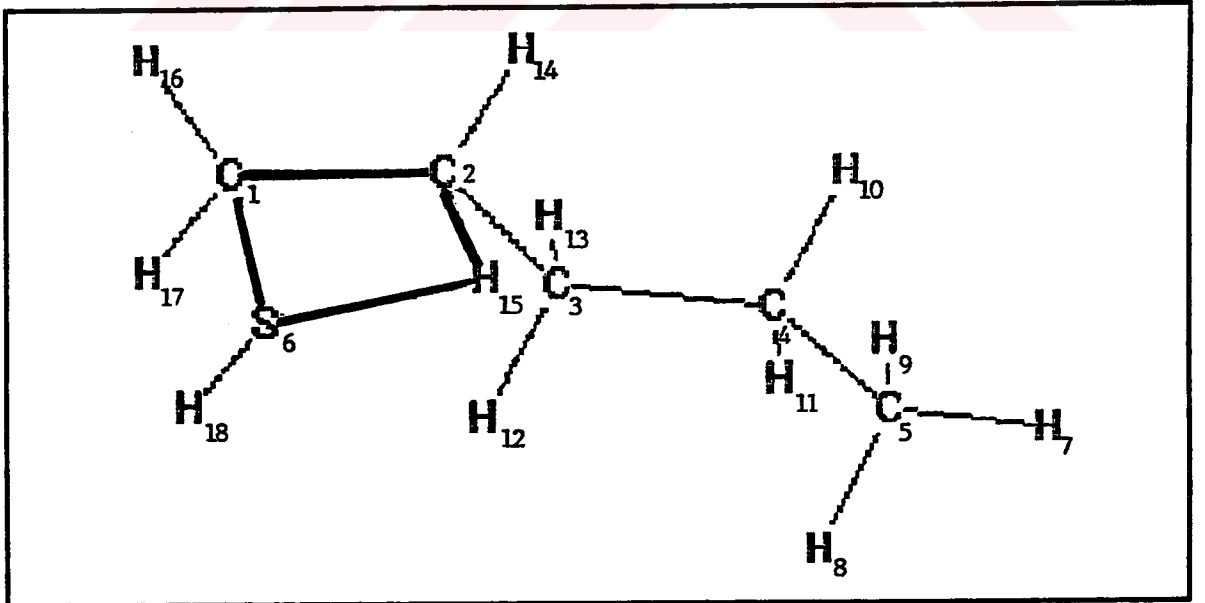
Şekil 5.56 1-Penten+HSH (Markovnikov katılması) reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi

Çizelge 5.73 1-Penten+HSH (anti-Markovnikov katılması) reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri

AM1			PM3			
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.100	1.100		1.092	1.093	
C ₂ H	1.107	1.560		1.100	1.735	
C ₃ H	1.122	1.124		1.108	1.109	
C ₄ H	1.122	1.122		1.108	1.109	
C ₅ H	1.116	1.116	1.116	1.097	1.098	1.098
S ₆ H ₁₅	1.548			1.493		
S ₆ H ₁₈	1.314			1.286		
C ₁ C ₂	1.401			1.393		
C ₂ C ₃	1.493			1.495		
C ₃ C ₄	1.515			1.521		
C ₄ C ₅	1.506			1.511		
C ₁ S ₆	2.122			2.060		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	115.9			113.0		
HC ₁ C ₂	120.7	120.8		120.6	120.6	
HC ₁ S ₆	100.0	102.6		102.4	105.0	
HC ₂ H	94.5			94.1		
HC ₂ C ₁	118.2	100.4		119.1	95.7	

Çizelge 5.73 ün devamı

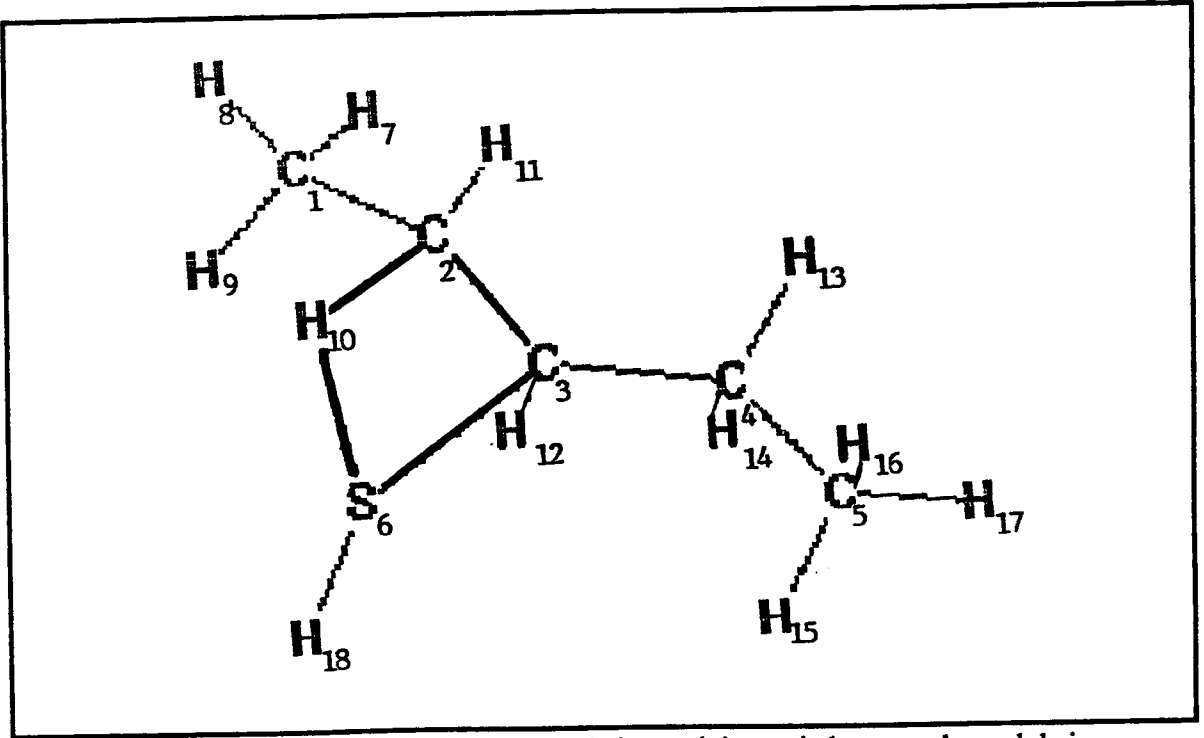
	AM1			PM3		
Bağ Açıları (°)						
HC ₂ C ₃	115.0	100.4		115.5	101.5	
HC ₃ H	107.1			105.6		
HC ₃ C ₂	110.2	108.7		110.7	108.6	
HC ₃ C ₄	109.5	109.0		110.0	109.6	
HC ₄ H	107.1			105.4		
HC ₄ C ₃	109.5	109.5		109.9	109.8	
HC ₄ C ₅	109.6	109.5		109.9	109.9	
HC ₅ H	108.4	108.4	108.2	107.4	107.4	107.2
HC ₅ C ₄	110.2	110.6	110.7	111.2	111.6	111.6
H ₁₈ S ₆ H ₁₅	135.2			128.0		
H ₁₈ S ₆ C ₁	149.7			151.5		
C ₁ C ₂ C ₃	120.2			120.7		
C ₁ S ₆ H ₁₅	74.9			80.2		
C ₂ C ₃ C ₄	111.9			111.8		
C ₂ C ₁ S ₆	83.3			86.9		
C ₂ H ₁₅ S ₆	101.3			97.0		
C ₃ C ₄ C ₅	111.3			111.4		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)		18.924			19.448	
E _T (eV)		-998.79			-962.68	
√ (cm ⁻¹)		-1271.96			-859.55	
μ (D)		1.84			1.17	



Şekil 5.57 1-Penten+HSH (anti-Markovnikov katılması) reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi

Çizelge 5.74 *trans*-2-Penten+HSH reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri

AM1				PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.119	1.117	1.117	1.099	1.097	1.098
C ₂ H	1.511	1.108		1.687	1.100	
C ₃ H	1.104			1.104		
C ₄ H	1.125	1.124		1.109	1.108	
C ₅ H	1.116	1.116	1.116	1.098	1.098	1.097
S ₆ H ₁₀	1.563			1.505		
S ₆ H ₁₈	1.314			1.287		
C ₁ C ₂	1.489			1.490		
C ₂ C ₃	1.407			1.401		
C ₃ C ₄	1.489			1.506		
C ₄ C ₅	1.508			1.512		
C ₃ S ₆	2.193			2.107		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.1	108.2	108.5	107.2	107.4	107.6
HC ₁ C ₂	110.1	110.5	111.2	110.3	111.4	112.4
HC ₂ H	95.5			95.0		
HC ₂ C ₁	100.2	115.1		101.0	115.4	
HC ₂ C ₃	101.9	117.5		97.1	118.6	
HC ₃ C ₂	119.5			118.7		
HC ₃ C ₄	116.7			115.3		
HC ₄ H	106.7			105.4		
HC ₄ C ₃	108.9	109.6		109.1	110.3	
HC ₄ C ₅	109.4	109.6		109.7	110.1	
HC ₅ H	108.3	108.4	108.4	107.3	107.3	107.3
HC ₅ C ₄	110.6	110.8	110.0	111.6	111.7	111.0
H ₁₈ S ₆ H ₁₀	134.8			128.4		
H ₁₀ S ₆ C ₃	72.1			78.1		
H ₁₈ S ₆ C ₃	152.6			151.6		
C ₂ H ₁₀ S ₆	103.9			99.0		
C ₁ C ₂ C ₃	119.6			120.5		
C ₂ C ₃ C ₄	121.1			119.7		
C ₂ C ₃ S ₆	81.4			85.1		
C ₃ C ₄ C ₅	112.1			111.8		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)	19.864			20.489		
E _T (eV)	-998.74			-962.63		
√ (cm ⁻¹)	-1265.60			-854.26		
μ (D)	1.97			1.19		



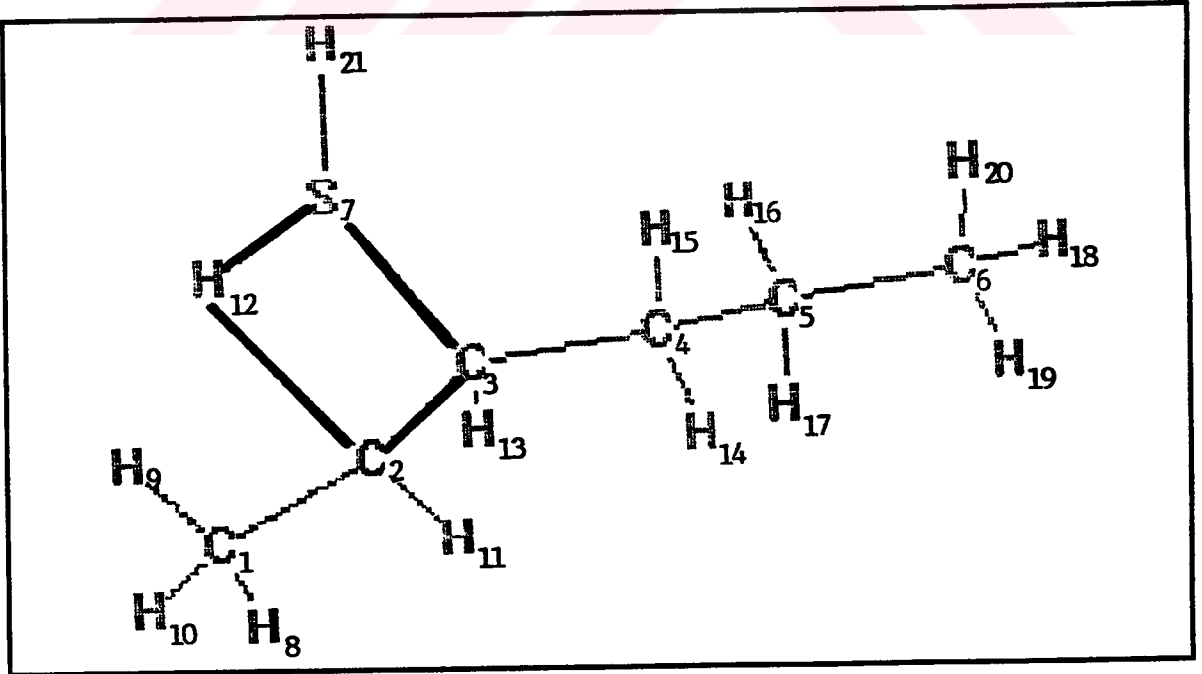
Şekil 5.58 *trans*-2-Penten+HSH reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi

Çizelge 5.75 *trans*-2-Hekzen+HSH reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri

AM1				PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.118	1.117	1.117	1.099	1.098	1.097
C ₂ H	1.108	1.509		1.100	1.680	
C ₃ H	1.104			1.104		
C ₄ H	1.124	1.123		1.110	1.108	
C ₅ H	1.122	1.122		1.108	1.108	
C ₆ H	1.116	1.116	1.116	1.097	1.098	1.098
S ₇ H ₁₂	1.565			1.508		
S ₇ H ₂₁	1.314			1.287		
C ₁ C ₂	1.489			1.490		
C ₂ C ₃	1.407			1.400		
C ₃ C ₄	1.488			1.506		
C ₄ C ₅	1.515			1.522		
C ₅ C ₆	1.506			1.512		
C ₃ S ₇	2.198			2.113		
Bağ Açılırları (°)						
HC ₁ H	108.1	108.1	108.5	107.3	107.3	107.6
HC ₁ C ₂	110.2	111.2	110.4	110.5	112.3	111.3
HC ₂ H	95.3			94.7		
HC ₂ C ₁	115.0	101.1		115.4	101.9	
HC ₂ C ₃	117.4	101.5		118.5	97.2	

Çizelge 5.75 in devamı

AM1				PM3		
Bağ Açıları (°)						
HC ₃ C ₂	119.4			118.5		
HC ₄ H	106.7			105.2		
HC ₄ C ₃	109.3	109.8		109.7	110.7	
HC ₄ C ₅	109.3	109.5		109.6	109.9	
HC ₅ H	107.2			105.5		
HC ₅ C ₄	109.4	109.5		109.9	110.0	
HC ₅ C ₆	109.6	109.6		109.9	109.9	
HC ₆ H	108.4	108.4	108.2	107.3	107.4	107.2
HC ₆ C ₅	110.2	110.7	110.6	111.2	111.7	111.5
H ₁₂ S ₇ C ₃	71.5			77.7		
H ₂₁ S ₇ C ₃	150.4			150.3		
C ₁ C ₂ C ₃	119.6			120.2		
C ₂ C ₃ C ₄	121.2			120.1		
C ₂ C ₃ S ₇	81.5			85.0		
C ₂ H ₁₂ S ₇	104.3			99.2		
C ₃ C ₄ C ₅	111.8			111.3		
C ₄ C ₅ C ₆	111.2			111.3		
C ₄ C ₃ S ₇	107.9			109.8		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)		13.238			15.590	
E _T (eV)		-1154.57			-1112.15	
√ (cm ⁻¹)		-1280.20			-861.36	
μ (D)		1.99			1.19	

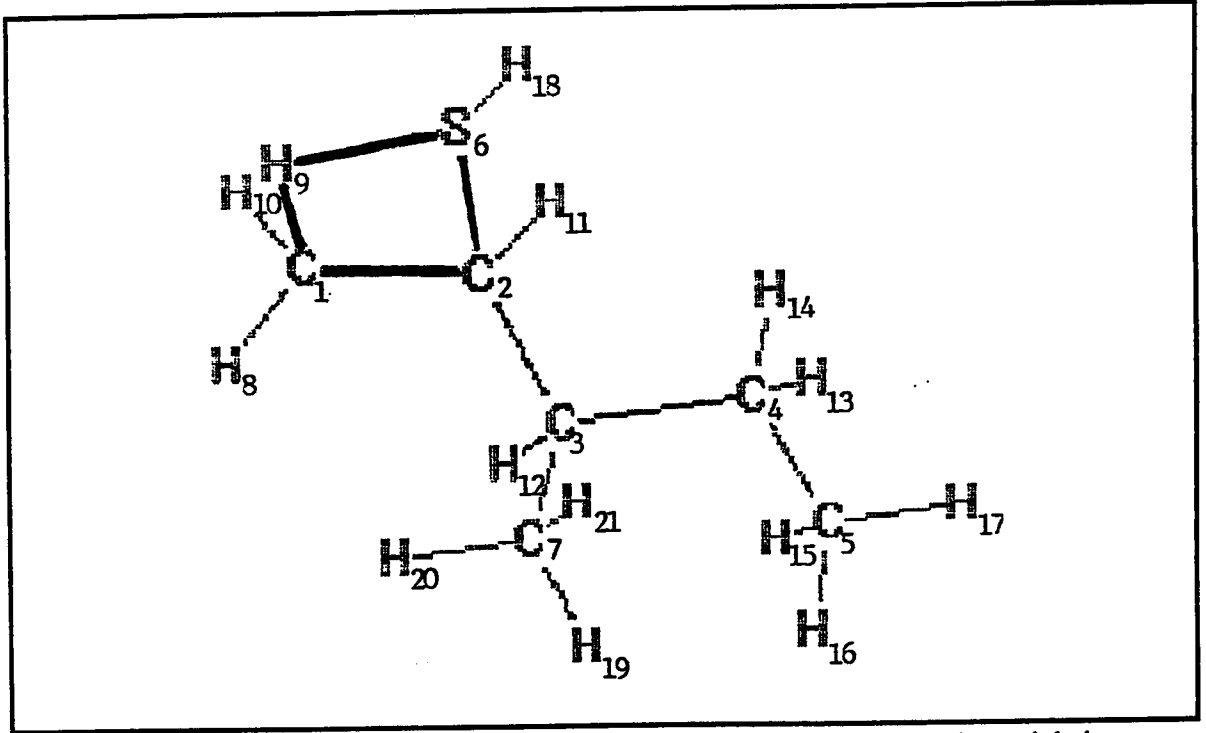
Şekil 5.59 *trans*-2-Hekzen+HSH reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi

Çizelge 5.76 2-Metil-1-penten+HSH reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri

	AM1			PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.105	1.105	1.431	1.098	1.099	1.590
C ₃ H	1.126	1.125		1.110	1.109	
C ₄ H	1.122	1.122		1.109	1.113	
C ₅ H	1.116	1.116	1.116	1.098	1.098	1.097
C ₆ H	1.118	1.119	1.116	1.103	1.097	1.098
S ₇ H ₁₀	1.588			1.533		
S ₇ H ₂₁	1.314			1.289		
C ₁ C ₂	1.410			1.399		
C ₂ C ₃	1.495			1.507		
C ₃ C ₄	1.513			1.521		
C ₄ C ₅	1.508			1.510		
C ₂ C ₆	1.487			1.498		
C ₂ S ₇	2.298			2.206		
Bağ Açılırları (°)						
HC ₁ H	114.5	97.4	97.0	113.8	96.0	95.7
HC ₁ C ₂	118.3	118.1	105.5	120.3	119.9	102.2
HC ₃ H	106.3			105.8		
HC ₃ C ₂	108.4	108.5		107.2	110.4	
HC ₃ C ₄	108.4	108.9		109.8	109.7	
HC ₄ H	107.6			105.3		
HC ₄ C ₃	109.7	110.0		109.1	109.3	
HC ₄ C ₅	109.3	109.3		110.5	110.6	
HC ₅ H	108.2	108.4	108.4	107.3	107.3	107.4
HC ₅ C ₄	110.7	110.6	110.1	111.7	111.5	111.1
HC ₆ H	107.6	108.1	107.8	108.1	107.4	107.7
HC ₆ C ₂	110.4	110.3	112.1	111.0	112.2	109.8
H ₂₁ S ₇ H ₁₀	133.8			129.6		
H ₁₀ S ₇ C ₂	68.3			74.7		
H ₂₁ S ₇ C ₂	157.5			155.6		
C ₁ C ₂ C ₃	118.1			119.2		
C ₁ C ₂ C ₆	118.8			119.1		
C ₁ C ₂ S ₇	78.3			81.1		
C ₁ H ₁₀ S ₇	107.7			101.8		
C ₂ C ₃ C ₄	115.6			113.4		
C ₃ C ₄ C ₅	110.7			111.5		
C ₃ C ₂ C ₆	121.0			115.6		
C ₃ C ₂ S ₇	101.9			107.1		
C ₆ C ₂ S ₇	102.6			105.9		

Çizelge 5.77 nin devamı

AM1				PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₂ C ₃	1.496			1.511		
C ₃ C ₄	1.524			1.531		
C ₄ C ₅	1.506			1.512		
C ₂ S ₆	2.215			2.138		
C ₃ C ₇	1.518			1.523		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	96.9	115.1	96.5	97.6	113.8	95.2
HC ₁ C ₂	118.9	103.0	118.8	120.5	99.2	120.6
HC ₂ C ₁	119.2			119.4		
HC ₂ C ₃	116.1			114.9		
HC ₃ C ₂	108.6			108.8		
HC ₃ C ₄	108.3			108.5		
HC ₄ H	107.4			105.7		
HC ₄ C ₃	109.3	108.7		109.9	108.9	
HC ₄ C ₅	109.7	109.0		110.0	109.5	
HC ₅ H	108.2	108.3	108.3	107.2	107.3	107.3
HC ₅ C ₄	110.6	111.1	110.0	111.7	111.8	111.0
H ₉ S ₆ H ₁₈	132.6			127.2		
H ₉ S ₆ C ₂	71.3			77.1		
H ₁₈ S ₆ C ₂	152.7			152.6		
H ₁₁ C ₂ S ₆	95.3			98.0		
C ₁ C ₂ C ₃	121.7			120.4		
C ₁ C ₂ S ₆	80.6			83.7		
C ₁ H ₉ S ₆	104.5			99.6		
C ₂ C ₃ C ₄	110.6			110.5		
C ₂ C ₃ C ₇	109.3			108.9		
C ₃ C ₄ C ₅	112.2			112.3		
C ₃ C ₂ S ₆	108.5			111.2		
C ₄ C ₃ C ₇	111.0			110.9		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)		16.268			17.729	
E _T (eV)		-1154.44			-1112.06	
√ (cm ⁻¹)		-1285.50			-882.71	
μ (D)		2.07			1.29	



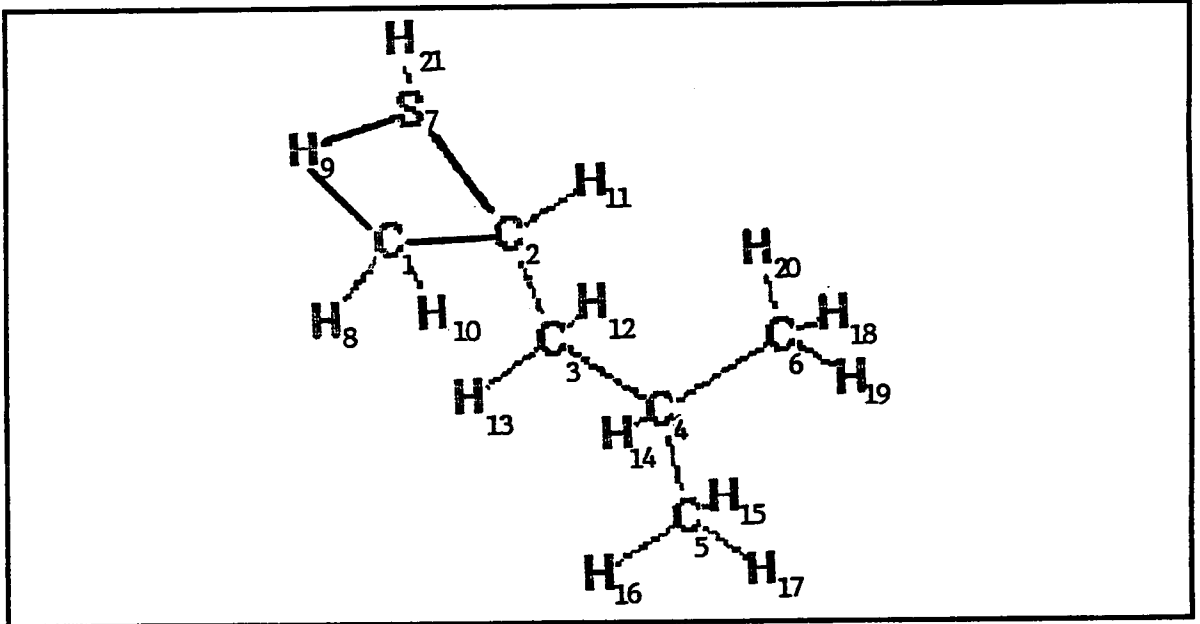
Şekil 5.61 3-Metil-1-penten+HSH reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi

Çizelge 5.78 4-Metil-1-penten+HSH reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri

	AM1			PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.103	1.497	1.103	1.090	1.666	1.088
C ₂ H	1.104			1.109		
C ₃ H	1.122	1.123		1.107	1.108	
C ₄ H	1.127			1.117		
C ₅ H	1.116	1.116	1.116	1.098	1.097	1.097
C ₆ H	1.116	1.116	1.116	1.098	1.096	1.102
S ₇ H ₉	1.562			1.505		
S ₇ H ₂₁	1.314			1.287		
C ₁ C ₂	1.399			1.390		
C ₂ C ₃	1.488			1.503		
C ₃ C ₄	1.527			1.533		
C ₄ C ₅	1.514			1.518		
C ₄ C ₆	1.513			1.520		
C ₂ S ₇	2.209			2.123		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	97.2	115.1	95.7	98.1	113.8	94.1
HC ₁ C ₂	118.9	103.5	118.7	120.7	99.2	120.7
HC ₂ C ₁	119.9			120.1		
HC ₂ C ₃	116.2			113.3		
HC ₃ H	107.3			105.8		

Çizelge 5.78 in devamı

AM1				PM3		
Bağ Açıları (°)						
HC ₃ C ₂	109.8	109.9		110.1	111.0	
HC ₃ C ₄	109.1	109.1		109.7	109.9	
HC ₄ C ₃	108.3			108.2		
HC ₄ C ₅	108.4			108.5		
HC ₄ C ₆	108.5			108.5		
HC ₅ H	108.4	108.5	108.5	107.4	107.4	107.5
HC ₅ C ₄	110.5	110.5	110.1	111.6	111.4	111.1
HC ₆ H	108.4	108.4	108.5	107.5	107.3	108.0
HC ₆ C ₄	110.5	110.2	110.5	111.7	111.5	110.4
H ₉ S ₇ H ₂₁	132.9			127.8		
H ₉ S ₇ C ₂	71.9			78.0		
H ₂₁ S ₇ C ₂	154.0			153.6		
C ₁ C ₂ C ₃	121.9			120.8		
C ₁ C ₂ S ₇	80.4			83.7		
C ₁ H ₉ S ₇	103.9			98.7		
C ₂ C ₃ C ₄	111.3			109.9		
C ₃ C ₄ C ₅	109.8			110.1		
C ₃ C ₄ C ₆	111.2			110.5		
C ₃ C ₂ S ₇	106.6			110.6		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)		15.360			16.782	
E _T (eV)		-1154.48			-1112.10	
√ (cm ⁻¹)		-1275.51			-882.35	
μ (D)		2.13			1.27	



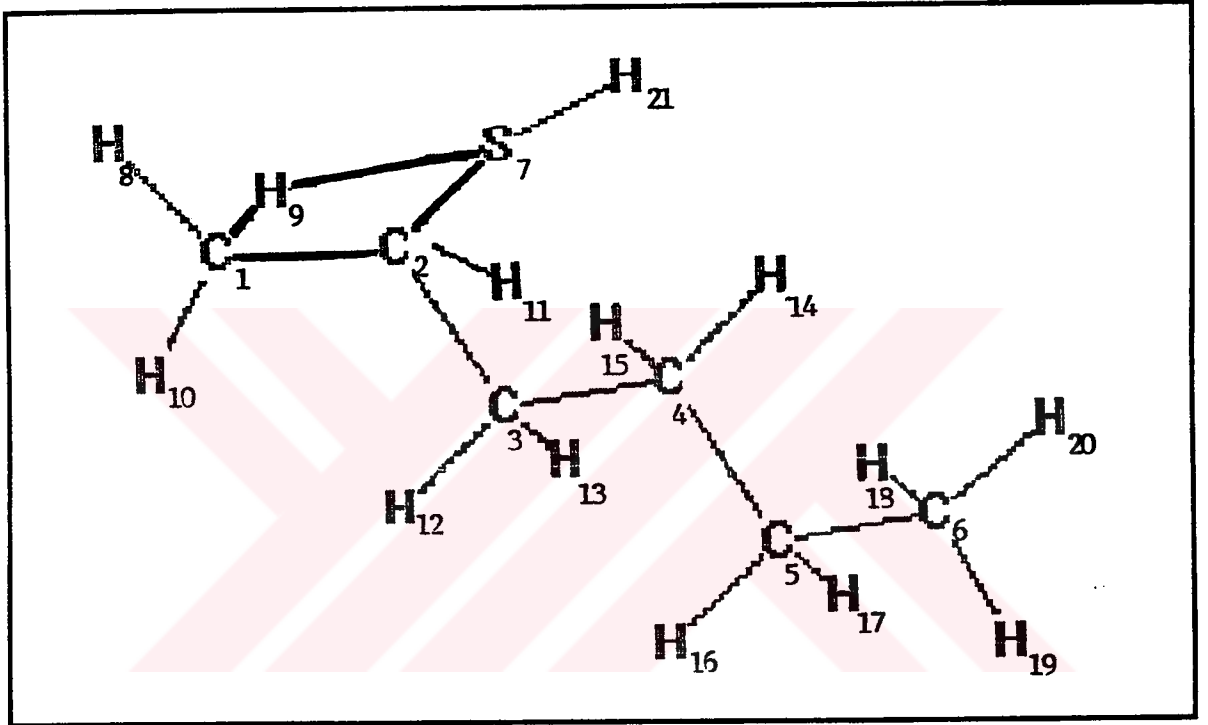
Şekil 5.62 4-Metil-1-penten+HSH reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi

Çizelge 5.79 1-Hekzen+HSH reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri

	AM1			PM3		
Bağ Uzunlukları (Å)						
C ₁ H	1.104	1.487	1.103	1.088	1.645	1.089
C ₂ H	1.104			1.103		
C ₃ H	1.125	1.124		1.109	1.109	
C ₄ H	1.121	1.121		1.085	1.087	
C ₅ H	1.122	1.122		1.108	1.108	
C ₆ H	1.116	1.116	1.116	1.098	1.097	1.098
S ₇ H ₉	1.567			1.516		
S ₇ H ₂₁	1.314			1.287		
C ₁ C ₂	1.399			1.392		
C ₂ C ₃	1.487			1.502		
C ₃ C ₄	1.514			1.520		
C ₄ C ₅	1.514			1.520		
C ₅ C ₆	1.506			1.511		
C ₂ S ₇	2.221			2.140		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	95.4	115.0	97.8	92.4	113.7	99.8
HC ₁ C ₂	118.6	103.7	119.0	120.6	99.8	120.5
HC ₂ C ₁	120.0			119.5		
HC ₂ C ₃	116.8			115.8		
HC ₃ H	106.8			105.4		
HC ₃ C ₂	108.9	109.7		109.0	110.1	
HC ₃ C ₄	109.3	109.6		109.8	110.2	
HC ₄ H	107.2			105.5		
HC ₄ C ₃	109.5	109.6		109.9	110.1	
HC ₄ C ₅	109.5	109.5		109.9	109.8	
HC ₅ H	107.1			105.5		
HC ₅ C ₄	109.4	109.4		109.8	109.8	
HC ₅ C ₆	109.6	109.6		109.9	109.9	
HC ₆ H	108.4	108.2	108.4	107.3	107.2	107.4
HC ₆ C ₅	110.7	110.3	110.6	111.6	111.2	111.6
H ₉ S ₇ H ₂₁	133.9			128.5		
C ₁ C ₂ C ₃	121.3			119.9		
C ₁ C ₂ S ₇	80.2			83.4		
C ₁ H ₉ S ₇	104.5			99.6		
C ₂ C ₃ C ₄	112.1			111.9		
C ₂ S ₇ H ₉	71.2			77.0		
C ₃ C ₄ C ₅	111.0			111.2		
C ₃ C ₂ S ₇	107.7			110.2		
C ₄ C ₅ C ₆	111.4			111.4		

Çizelge 5.79 un devamı

	AM1	PM3
Enerji		
ΔH_f (kcal/mol)	12.967	17.084
E_T (eV)	-1154.58	-1112.09
ν (cm ⁻¹)	-1270.12	-885.58
μ (D)	2.04	1.27



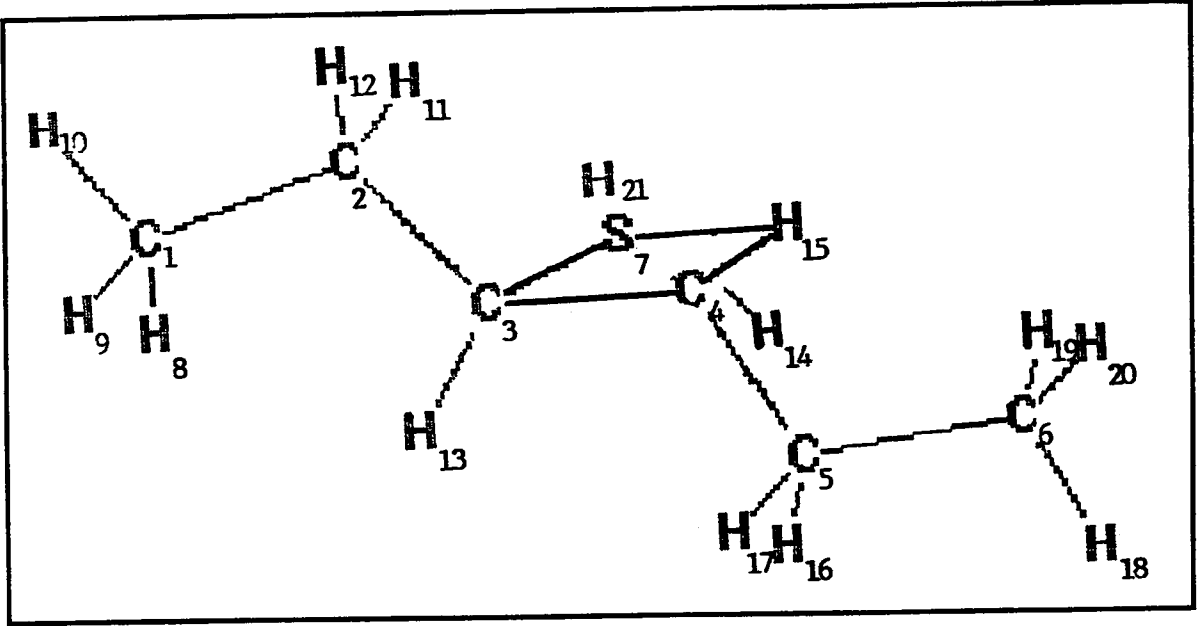
Şekil 5.63 1-Hekzen+HSH reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi

Çizelge 5.80 *trans*-3-Hekzen+HSH reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri

	AM1			PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.116	1.116	1.116	1.098	1.098	1.097
C ₂ H	1.124	1.123		1.109	1.108	
C ₃ H	1.104			1.104		
C ₄ H	1.108	1.506		1.101	1.683	
C ₅ H	1.123	1.124		1.108	1.109	
C ₆ H	1.116	1.116	1.117	1.097	1.098	1.098
S ₇ H ₁₅	1.568			1.510		
S ₇ H ₂₁	1.314			1.287		
C ₁ C ₂	1.509			1.513		

Çizelge 5.80 in devamı

AM1				PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₂ C ₃	1.490			1.507		
C ₃ C ₄	1.406			1.400		
C ₄ C ₅	1.496			1.498		
C ₅ C ₆	1.507			1.513		
C ₃ S ₇	2.197			2.110		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.3	108.4	108.4	107.3	107.3	107.3
HC ₁ C ₂	110.8	110.7	109.9	111.7	111.7	111.0
HC ₂ H	106.6			105.3		
HC ₂ C ₁	109.4	109.5		109.7	110.0	
HC ₂ C ₃	109.7	109.7		109.8	110.2	
HC ₃ C ₂	116.4			115.3		
HC ₃ C ₄	119.6			118.7		
HC ₄ H	95.4			95.1		
HC ₄ C ₃	117.8	101.9		118.8	97.5	
HC ₄ C ₅	114.8	100.6		115.1	101.1	
HC ₅ H	107.0			105.7		
HC ₅ C ₄	109.9	108.9		110.6	108.4	
HC ₅ C ₆	109.6	109.3		110.1	109.8	
HC ₆ H	108.4	108.4	108.3	107.4	107.3	107.2
HC ₆ C ₅	110.1	110.8	110.6	111.1	111.7	111.6
H ₂₁ S ₇ H ₁₅	134.3			128.4		
H ₁₅ S ₇ C ₃	71.7			78.0		
H ₂₁ S ₇ C ₃	151.1			151.4		
C ₁ C ₂ C ₃	111.5			111.4		
C ₂ C ₃ C ₄	121.5			120.2		
C ₂ C ₃ S ₇	107.6			109.6		
C ₃ C ₄ C ₅	119.4			120.3		
C ₄ C ₅ C ₆	111.8			111.8		
C ₄ C ₃ S ₇	81.3			85.0		
C ₄ H ₁₅ S ₇	104.0			98.9		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)		13.427			15.227	
E _T (eV)		-1154.56			-1112.17	
√ (cm ⁻¹)		-1270.00			-847.08	
μ (D)		2.03			1.24	



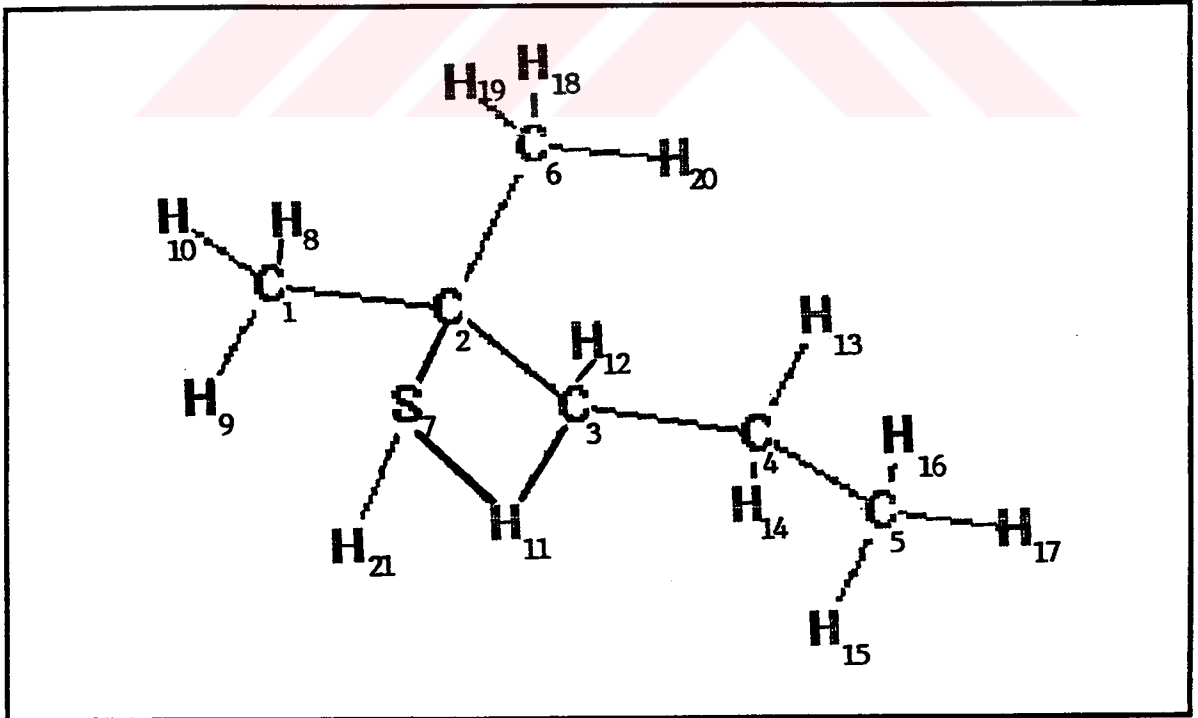
Şekil 5.64 *trans*-3-Hekzen+HSH reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi

Çizelge 5.81 2-Metil-2-penten+HSH reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri

AM1				PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.120	1.119	1.117	1.099	1.098	1.097
C ₃ H	1.466	1.110		1.634	1.102	
C ₄ H	1.124	1.123		1.109	1.109	
C ₅ H	1.116	1.116	1.116	1.098	1.098	1.097
C ₆ H	1.121	1.117	1.118	1.099	1.097	1.099
S ₇ H ₁₁	1.581			1.524		
S ₇ H ₂₁	1.315			1.288		
C ₁ C ₂	1.487			1.502		
C ₂ C ₃	1.413			1.409		
C ₃ C ₄	1.496			1.497		
C ₄ C ₅	1.507			1.513		
C ₂ C ₆	1.483			1.498		
C ₂ S ₇	2.254			2.158		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.2	108.4	108.4	107.6	107.4	107.5
HC ₁ C ₂	109.4	110.7	111.4	109.5	112.3	112.0
HC ₃ H	96.2			92.7		
HC ₃ C ₂	102.8	116.4		99.6	117.4	
HC ₃ C ₄	100.5	114.6		102.0	114.8	
HC ₄ H	106.8			105.5		
HC ₄ C ₃	108.9	110.0		108.5	110.6	
HC ₄ C ₅	109.5	109.5		110.0	110.1	

Çizelge 5.81 in devamı

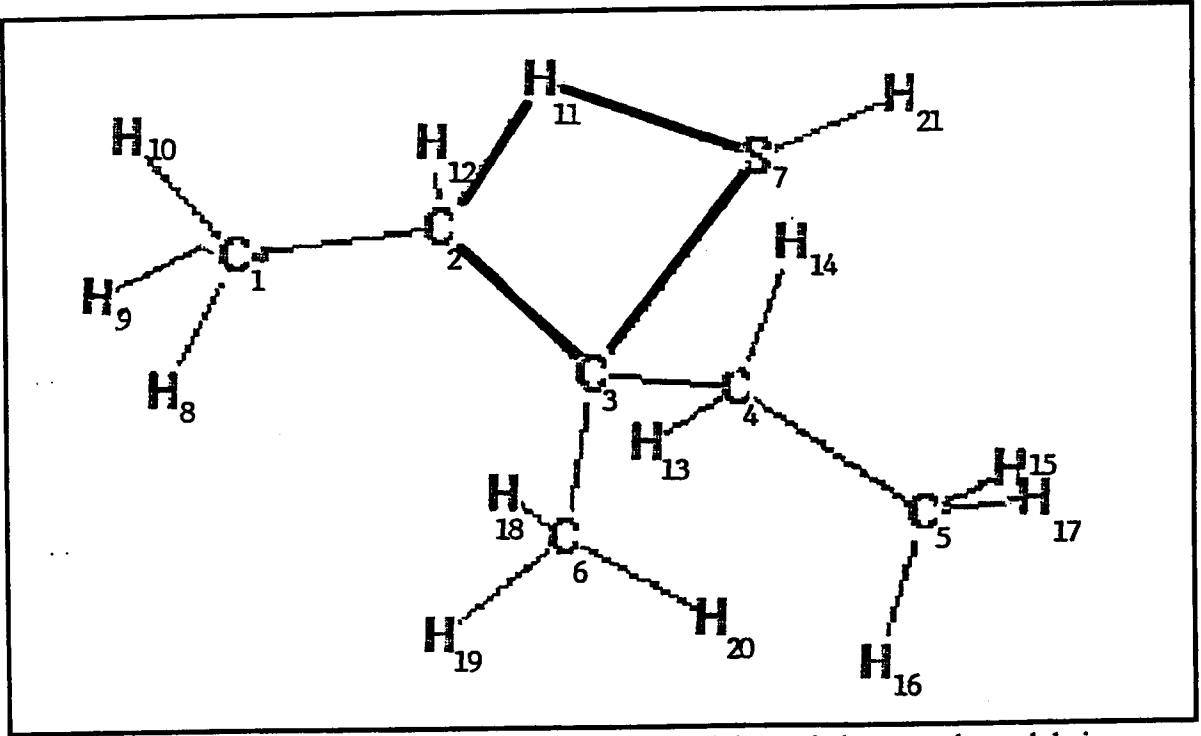
	AM1			PM3		
Bağ Açıları (°)						
HC ₃ H	108.2	108.4	108.4	107.2	107.4	107.3
HC ₅ C ₄	110.6	110.8	110.1	111.5	111.8	111.1
HC ₆ H	108.6	108.2	108.4	107.7	107.4	107.6
HC ₆ C ₂	109.1	111.4	110.9	109.7	111.9	112.2
H ₂₁ S ₇ H ₁₁	132.8			130.0		
H ₁₁ S ₇ C ₂	69.3			76.3		
H ₂₁ S ₇ C ₂	154.1			153.6		
C ₁ C ₂ C ₃	119.0			118.3		
C ₁ C ₂ S ₇	100.9			105.1		
C ₂ C ₃ C ₄	120.0			121.6		
C ₃ C ₄ C ₅	111.7			111.7		
C ₃ C ₂ C ₆	120.9			120.7		
C ₃ C ₂ S ₇	80.4			83.2		
C ₃ H ₁₁ S ₇	107.2			100.7		
C ₆ C ₂ S ₇	105.2			107.5		
Enerji						
ΔH_f (kcal/mol)		15.022			14.400	
E_T (eV)		-1154.49			-1112.20	
ν (cm ⁻¹)		-1229.00			-833.07	
μ (D)		2.35			1.52	



Şekil 5.65 2-Metil-2-penten+HSH reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi

Çizelge 5.82 3-Metil-2-penten+HSH reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri

	AM1			PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.119	1.118	1.117	1.100	1.099	1.097
C ₂ H	1.475	1.110		1.630	1.101	
C ₄ H	1.126	1.125		1.109	1.109	
C ₅ H	1.117	1.116	1.117	1.099	1.098	1.097
C ₆ H	1.118	1.121	1.116	1.098	1.100	1.098
S ₇ H ₁₁	1.573			1.523		
S ₇ H ₂₁	1.314			1.289		
C ₁ C ₂	1.490			1.491		
C ₂ C ₃	1.415			1.411		
C ₃ C ₄	1.494			1.512		
C ₄ C ₅	1.506			1.512		
C ₃ C ₆	1.483			1.497		
C ₃ S ₇	2.252			2.169		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	107.8	108.3	108.4	107.0	107.5	107.4
HC ₁ C ₂	110.3	111.4	110.2	110.8	112.5	111.1
HC ₂ H	95.5			93.6		
HC ₂ C ₁	100.9	114.6		101.7	114.9	
HC ₂ C ₃	103.2	116.3		99.3	117.2	
HC ₄ H	107.1			105.7		
HC ₄ C ₃	107.4	108.7		107.3	109.2	
HC ₄ C ₅	109.2	108.8		109.9	109.0	
HC ₅ H	108.7	108.4	108.1	107.5	107.5	107.1
HC ₅ C ₄	110.4	111.2	109.6	111.3	111.2	110.7
HC ₆ H	108.2	108.2	108.6	107.4	107.4	107.6
HC ₆ C ₃	110.7	109.0	111.8	112.0	109.6	112.3
H ₁₁ S ₇ H ₂₁	133.6			129.3		
H ₁₁ S ₇ C ₃	70.0			75.7		
H ₂₁ S ₇ C ₃	155.5			153.7		
C ₁ C ₂ C ₃	120.1			121.6		
C ₂ C ₃ C ₄	117.9			116.9		
C ₂ C ₃ C ₆	119.9			119.5		
C ₂ C ₃ S ₇	80.0			83.2		
C ₂ H ₁₁ S ₇	104.5			101.6		
C ₃ C ₄ C ₅	115.1			115.1		
C ₄ C ₃ C ₆	119.0			116.3		
C ₆ C ₃ S ₇	104.9			107.8		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)	16.481			16.875		
E _T (eV)	-1154.43			-1112.09		
√ (cm ⁻¹)	-1226.04			-841.46		
μ (D)	2.35			1.43		



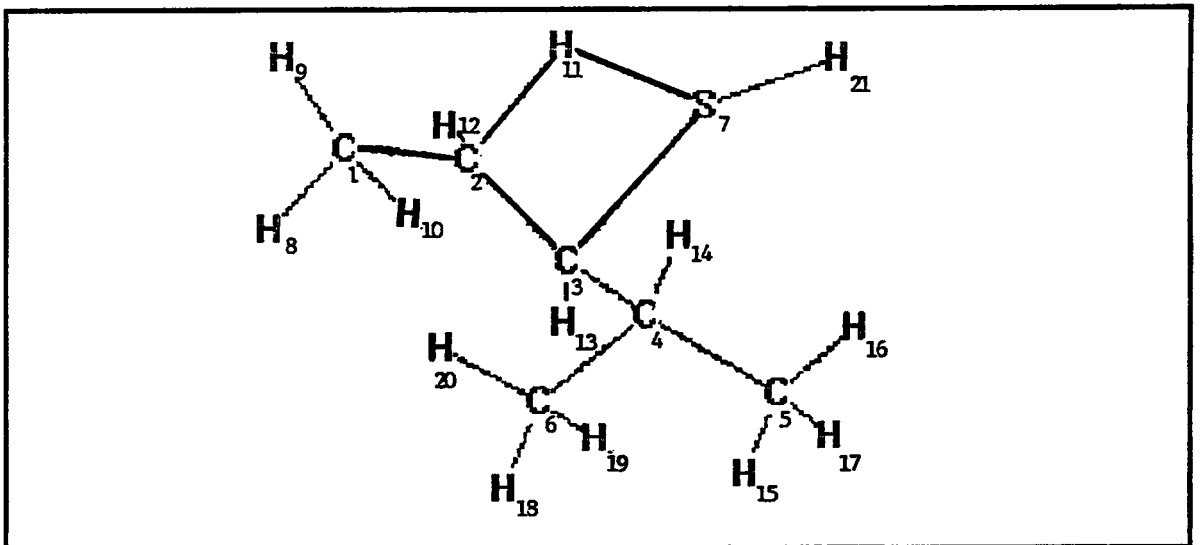
Şekil 5.66 3-Metil-2-penten+HSH reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi

Çizelge 5.83 *trans*-4-Metil-2-penten+HSH reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri

	AM1			PM3		
Bağ Uzunlukları (Å°)						
C ₁ H	1.119	1.117	1.117	1.099	1.097	1.098
C ₂ H	1.512	1.108		1.683	1.101	
C ₃ H	1.104			1.103		
C ₄ H	1.128			1.118		
C ₅ H	1.116	1.117	1.116	1.098	1.098	1.097
C ₆ H	1.116	1.116	1.116	1.098	1.097	1.098
S ₇ H ₁₁	1.562			1.504		
S ₇ H ₂₁	1.314			1.288		
C ₁ C ₂	1.489			1.491		
C ₂ C ₃	1.406			1.400		
C ₃ C ₄	1.495			1.511		
C ₄ C ₅	1.515			1.520		
C ₄ C ₆	1.519			1.523		
C ₃ S ₇	2.196			2.120		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.1	108.1	108.5	107.3	107.2	107.6
HC ₁ C ₂	110.2	110.4	111.2	110.5	111.3	112.3
HC ₂ H	95.1			95.0		
HC ₂ C ₁	101.1	115.1		101.2	115.6	
HC ₂ C ₃	101.6	117.3		98.0	118.2	

Çizelge 5.83 ün devamı

AM1				PM3		
Bağ Açıları (°)						
HC ₃ C ₂	119.8			119.0		
HC ₃ C ₄	116.2			115.0		
HC ₃ S ₇	97.2			100.6		
HC ₄ C ₃	108.7			109.0		
HC ₄ C ₅	108.4			108.7		
HC ₄ C ₆	108.4			108.7		
HC ₅ H	108.6	108.5	108.9	107.5	107.4	107.7
HC ₅ C ₄	110.7	109.8	110.1	111.8	111.0	111.1
HC ₆ H	108.4	108.6	108.7	107.4	107.5	107.6
HC ₆ C ₄	110.6	109.8	110.4	111.6	110.9	111.3
H ₁₁ S ₇ C ₃	71.8			78.1		
H ₂₁ S ₇ C ₃	150.4			153.1		
C ₁ C ₂ C ₃	119.7			120.1		
C ₂ C ₃ C ₄	121.5			120.1		
C ₂ C ₃ S ₇	81.5			84.5		
C ₂ H ₁₁ S ₇	104.2			98.9		
C ₃ C ₄ C ₅	111.1			111.1		
C ₃ C ₄ C ₆	109.6			109.0		
C ₄ C ₃ S ₇	106.7			109.1		
C ₅ C ₄ C ₆	110.2			110.0		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)	15.294			15.035		
E _T (eV)	-1154.48			-1112.17		
√ (cm ⁻¹)	-1275.14			-845.25		
μ (D)	2.01			1.25		

Şekil 5.67 *trans*-4-Metil-2-penten+HSH reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi

Olefin + HSH katılma reaksiyonlarında meydana gelen tüm geçiş konumu komplekslerinde C=C bağı kısmen kırılmaktadır. Bu nedenle iki karbon arasındaki bağı geçiş konumunda 3 elektronlu bir bağ olarak düşünebiliriz. C-C bağının 3 elektronlu bir bağ olarak düşünülebileceği Çizelge 5.84 deki bağ mertebeleri değerlerinden de görülmektedir. Bu bağın mertebesi incelenen reaksiyonların tümünde 1.5 civarındadır. Bu nedenle elde edilen bağ uzunluklarının tamamı benzendeki C-C bağ uzunluğu ile kıyaslanmıştır. Bu değer PM3 sonuçlarına göre hesaplanmış ve $1.386 \text{ \AA}$ olarak bulunmuştur. Kırılan HSH bağındaki uzama miktarı H_2S deki HSH bağına göre, oluşan bağ uzunlukları ise karşı geldikleri tiol molekülleriyle, bağ açıları ise olefin molekülleriyle kıyaslanmıştır.

Çizelge 5.59 daki değerlerden etilen + HSH katılma reaksiyonunda geçiş konumunda beklenildiği gibi kırılmakta ve oluşmakta olan bağların dördünün de gerçek değerlerinden daha uzun oldukları görülmektedir. C-C bağının geçiş konumundaki uzunluğu benzendeki C-C bağ uzunluğu ile aynı değerde $1.386 \text{ \AA}$ dur. Bu nedenle bu bağın geçiş konumunda gerçekten de 3 elektronlu bir bağ olduğunu söyleyebiliriz. Kırılmakta olan diğer bağ $\text{S}_3\text{-H}_8$, HSH daki değerine göre $0.201 \text{ \AA}$ daha uzundur. Geçiş konumunda bu bağın mertebesi Çizelge 5.84 den görüldüğü gibi 0.710 dur. Geçiş konumunda C_1S_3 bağının mertebesi 0.401 dir. Oluşmakta olan diğer $\text{C}_2\text{-H}_8$ bağının mertebesi ise 0.249 dur. Bu bağların geçiş konumundaki karşılıkları, tiol karşılıklarından sırası ile $0.256 \text{ \AA}$ ve $0.617 \text{ \AA}$ daha uzundur. Etilen + HSH reaksiyonunun geçiş konumu kompleksindeki bağ açıları etilen molekülüne kıyasla küçülmeler olduğu saptanmıştır. Kükürt atomunun bağlanmakta olduğu karbon atomuna ait olan HC_1H açısında 0.8° ve HC_1C_2 açısında 2° lik küçülme miktarı olup, kendisine hidrojen atomunun bağlanmakta olduğu diğer karbon atomuna ait olan HC_2H açısında 11.6° , HC_2C_1 açısında ise 9.9° lik küçülmeler olduğu saptanmıştır. Dörtgenin iç açılarından biri olan $\text{C}_2\text{C}_1\text{S}_3$ açısı 85.5° dir. $\text{H}_8\text{S}_3\text{C}_1\text{C}_2$ dihedral açısının ise 0.0° olduğu belirlenmiştir. Bu değer reaksiyonun dört merkezinin de aynı düzlem üzerinde olduğunu göstermektedir. Bu sonuç Bölüm 2.2 de açıklanan Yarı İyon Çifti Teorisinde önerilen geçiş konumu modeli ile de aynıdır (Benson ve Bose, 1963; Maltman vd., 1974; Tschuikow-Roux ve Maltman, 1975).

Propen + HSH (Markovnikov katılması) reaksiyonunda Çizelge 5.60 daki değerlerden de görüldüğü gibi kırılmakta olan $\text{C}_2\text{-C}_3$ ve S_4H_{11} bağları uzamıştır. $\text{C}_2\text{-C}_3$ bağı benzen

molekülündeki C-C bağından $0.006 \text{ \AA}$, kırılmakta olan diğer bağ S_4-H_{11} bağı ise HSH daki karşılığından $0.221 \text{ \AA}$ daha uzundur. Oluşan C_2-S_4 ve C_3-H_{11} bağları ise tiol karşılıklarındaki değerlerden sırası ile $0.292 \text{ \AA}$ ve $0.560 \text{ \AA}$ daha uzundur. Etilen + HSH reaksiyonunda olduğu gibi bu reaksiyonda da bağ açılarındaki küçülmeler olduğu saptanmıştır. Kükürt atomunun bağlanmakta olduğu karbon atomuna ait olan HC_2C_3 açısı 1.3° küçülmüştür. Hidrojen atomunun bağlanmakta olduğu 3 numaralı karbon atomuna ait olan HC_3H açısının 12.0° , HC_3C_2 açısının ise 9.0° küçüldüğü saptanmıştır. Dörtgenin iç açılarından biri olan $C_3C_2S_4$ açısı 83.7° dir. $H_{11}S_4C_2C_3$ dihedral açısı -2.0° dir ve hidrojen atomunun düzlemin altına doğru saptığı belirlenmiştir. Geçiş konumunda kırılmakta olan S_4-H_{11} bağının mertebesi Çizelge 5.84 den görüldüğü gibi 0.674 dir. Oluşmakta olan C_2-S_4 bağının mertebesi 0.391 dir. Aynı şekilde oluşmakta olan C_3-H_{11} bağının mertebesi ise 0.277 dir.

Çizelge 5.61-5.83 deki değerlere bakıldığında geometrik parametreler açısından tüm geçiş konumu komplekslerinde aynı değişimler görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre, geçiş konumu komplekslerinin tümünde geometrik yapı değişikliklerinin, dört merkez etrafında yoğunlaştığı görülmektedir. Kırılmakta olan C-C ve S-H bağlarıyla, oluşmakta olan C-S ve C-H bağlarının tüm geçiş konumu komplekslerinde beklenildiği gibi gerçek değerlerinden daha uzun oldukları saptanmıştır. Kırılmakta olan C-C bağları benzen molekülündeki 3 elektronlu C-C bağları ile aynı uzunluktadır. Aralarındaki fark ortalama $0.013 \text{ \AA}$ dir. S-H bağları ise HSH daki karşılığından ortalama $0.218 \text{ \AA}$ daha uzundur. Aynı şekilde oluşmakta olan C-S ve C-H bağları tiol karşılıklarındaki değerlerden sırası ile $0.277 \text{ \AA}$ ve $0.567 \text{ \AA}$ daha uzundur. Geçiş konumunda kırılmakta olan S-H bağlarının ortalama bağ mertebesi Çizelge 5.84 den görüldüğü gibi 0.672 dir. Oluşmakta olan C-S ve C-H bağlarının ortalama bağ mertebeleri ise sırası ile 0.405 ve 0.276 dir.

Tüm geçiş konumu komplekslerindeki bağ açılarındaki olefin moleküllerine kıyasla küçülmeler olduğu saptanmıştır. Kükürt atomunun bağlanmakta olduğu karbon atomuna ait olan HCH açılarındaki ortalama küçülme miktarı 1.1° , HCC açılarındaki ise 1.9° dir. Aynı şekilde kendisine hidrojen atomunun bağlanmakta olduğu diğer karbon atomuna ait olan bağ açılarındaki küçülmeler olduğu saptanmış olup; bu karbon atomuna ait olan HCH açılarının ortalama 12.0° küçüldüğü belirlenmiştir. Ayrıca hidrojen atomunun

kompleksteki dört merkeze ait olan karbon atomları ile yapmış olduğu HCC açılarındaki ortalama küçülme miktarı 11.0° , hidrojen atomunun kompleksteki dört merkeze ait olan karbon atomu ve bu karbon atomuna komşu olup dört merkezin dışında yer alan diğer karbon atomuyla yaptığı HCC açılarındaki ortalama küçülme miktarı 7.6° dir. Geçiş konumu komplekslerinde bağ açılarının olefindeki karşılıklarına göre daha küçük olmalarının nedeni sp^2 hibrid karakterde olan karbon atomlarının tiollerde sp^3 haline dönmeleridir.

Sonuç olarak kükürt atomundan uzaklaştıkça HCC açılarındaki küçülme miktarının azaldığını ve kükürt atomunun daha çok dört merkez üzerindeki açılarda etkili olduğunu söyleyebiliriz. Örneğin; Çizelge 5.63 de hidrojen atomunun dört merkeze ait olan karbon atomlarıyla yaptığı $H_8C_2C_1$ açısı karşı geldiği 1-büten molekülünden 13.9° daha küçülmüş olup, buna karşılık hidrojen atomunun dört merkeze ait olan karbon atomu ve bu atoma komşu olup dört merkezin dışındaki karbon atomuyla yaptığı $H_8C_2C_3$ açısındaki küçülme miktarı 7.7° dir.

Dörtgenin iç açılarından biri olan CCS açısının Çizelge 5.85 den görüldüğü gibi tüm geçiş konumu komplekslerinde $83-88^\circ$ olduğu saptanmıştır. Bu değer olefin + HSH katılma reaksiyonlarında kükürt atomunun C-C eksenine ile dik açı yapacak şekilde olefin molekülüne yaklaştığını göstermektedir. Ayrıca, HSCC dihedral açıları geçiş konumu komplekslerinin düzlemsel olduğunun açık bir göstergesidir. Hidrojen atomu düzlemden en fazla *trans*-2-hekzen + HSH reaksiyonunun geçiş konumunda sapmaktadır, bu kompleks için dihedral açı Çizelge 5.85 den de görüldüğü gibi 6.5° dir.

Çizelge 5.59-5.83 deki oluşum ısıları değerleri karşılaştırılarak hangi kompleksin daha dayanıklı olduğunu da belirleyebiliriz. İncelenen reaksiyonlarda karbon sayısı arttıkça oluşum ısıları değerlerinin düştüğü görülmektedir. Toplam enerjilerine bakıldığında yine karbon sayısı arttıkça enerji değerlerinin düştüğü saptanmıştır. Bu sonuçlara göre karbon sayısının artması reaksiyonda oluşan geçiş konumu kompleksini daha dayanıklı hale getirmektedir. Çizelge 5.69 daki değerlerden de görüldüğü gibi en dayanıklı kompleksin 2,3-dimetil-2-büten + HSH reaksiyonu sonucunda olduğu belirlenmiştir. Aynı şekilde Markovnikov ve anti-Markovnikov katılması reaksiyonlarında meydana gelen

komplekslerin dayanıklılıkları da karşılaştırılmıştır. Örneğin; Çizelge 5.70 ve 5.71 deki değerlerden de görüldüğü gibi 2-metil-1-büten + HSH (Markovnikov katılması) ile 2-metil-1-büten + HSH (anti-Markovnikov katılması) reaksiyonlarında meydana gelen iki kompleksin oluşum ısıları karşılaştırıldığında PM3 sonuçlarına göre anti-Markovnikov katılması sonucu oluşan kompleksin oluşum ısısı diğer kompleksin oluşum ısısından 4.180 kcal/mol daha düşüktür. Toplam enerjilerine bakıldığında Markovnikov katılması sonucu oluşan kompleksin 0.180 eV daha büyük olduğu görülmektedir. İki bulgu da Markovnikov katılması sonucu oluşan kompleksin, anti-Markovnikov katılması sonucunda oluşan komplekse kıyasla daha dayanıksız olduğunu göstermektedir. Diğer reaksiyonlarda meydana gelen kompleksler için de aynı sonucu çıkarabiliriz. Bu sonuç asimetrik yapıda olan olefinlerin HSH ile yaptıkları katılma reaksiyonlarında anti-Markovnikov katılmalar sonucu oluşan komplekslerin termodinamik açıdan daha dayanıklı olduklarını göstermektedir.

Markovnikov ve anti-Markovnikov katılmaları reaksiyonlarını termodinamik açıdan kıyaslayabilmek için reaksiyonların reaksiyon ısıları, ΔH_r de hesaplanmış ve Çizelge 5.85 de listelenmiştir. Çizelge değerlerinden de görüldüğü gibi anti-Markovnikov katılmaları Markovnikov katılmalarına göre daha ekzotermiktir. Örneğin; propen + HSH (Markovnikov katılması) reaksiyonunun reaksiyon ısısı -18.783 kcal/mol iken, propen + HSH (anti-Markovnikov katılması) reaksiyonunun reaksiyon ısısı -19.556 kcal/mol dır. Bu sonuç Hammond postülatına göre (Hehre vd., 1986) anti-Markovnikov katılmalarında meydana gelen geçiş konumlarının Markovnikov katılmalarında meydana gelenlere kıyasla daha erken geçiş konumu olduklarını göstermektedir. Ayrıca bu reaksiyona ait enerji engelini diğerine kıyasla daha düşük olduğu da Bölüm 5.5 de açıklanacak olan aktivasyon enerjisi değerlerinden de görülebilir.

Ayrıca, Çizelge 5.85 deki değerlerden görüldüğü gibi S-H bağ uzunluğu bizce bu geçiş konumu komplekslerinin oluşumunun bir göstergesidir. İncelenen tüm reaksiyonlarda bu bağ uzunluğu geçiş konumunda anti-Markovnikov katılmaları için daha kısadır. Diğer bir deyişle kompleks reaktanlara daha çok benzemektedir. Çizelge 5.85 de sunulmuş olan C-C, C-S ve C-H bağ uzunlukları incelenen reaksiyonlarda büyük bir değişiklik göstermemektedir, bu nedenle de geçiş konumu komplekslerinin oluşumunun ölçüsü olarak kullanılamazlar.

Çizelge 5.84 Olefin+HSH reaksiyonları geçiş konumu komplekslerinin bağ mertebeleri

Reaksiyon	n(C-C)	n(C-S)	n(C-H)	n(S-H)
Etilen+HSH	1.570	0.401	0.249	0.710
Propen+HSH				
Markovnikov katılması	1.534	0.391	0.277	0.674
anti-Markovnikov katılması	1.533	0.416	0.247	0.709
1-Büten+HSH				
Markovnikov katılması	1.533	0.390	0.280	0.670
anti-Markovnikov katılması	1.526	0.424	0.243	0.709
<i>trans</i> -2-Büten+HSH	1.502	0.405	0.267	0.684
İzobüten+HSH				
Markovnikov katılması	1.492	0.385	0.313	0.631
anti-Markovnikov katılması	1.490	0.442	0.244	0.708
2-Metil-2-büten+HSH				
Markovnikov katılması	1.461	0.398	0.300	0.643
anti-Markovnikov katılması	1.463	0.424	0.268	0.680
2,3-Dimetil-2-büten+HSH	1.424	0.419	0.295	0.648
2-Metil-1-büten+HSH				
Markovnikov katılması	1.492	0.383	0.317	0.627
anti-Markovnikov katılması	1.496	0.436	0.235	0.713
1-Penten+HSH				
Markovnikov katılması	1.530	0.390	0.283	0.666
anti-Markovnikov katılması	1.531	0.420	0.247	0.703
<i>trans</i> -2-Penten+HSH	1.498	0.412	0.270	0.679
<i>trans</i> -2-Hekzen+HSH	1.498	0.412	0.270	0.678
2-Metil-1-penten+HSH*	1.490	0.383	0.320	0.623

Çizelge 5.84 ün devamı

Reaksiyon	n(C-C)	n(C-S)	n(C-H)	n(S-H)
3-Metil-1-Penten+HSH*	1.534	0.393	0.277	0.673
4-Metil-1-penten+HSH*	1.538	0.393	0.271	0.681
1-Hekzen+HSH*	1.531	0.393	0.285	0.665
<i>trans</i> -3-Hekzen+HSH	1.500	0.413	0.271	0.673
2-Metil-2-penten+HSH*	1.461	0.401	0.301	0.638
3-Metil-2-penten+HSH*	1.458	0.397	0.303	0.640
<i>trans</i> -4-Metil-2-penten+HSH	1.505	0.404	0.269	0.680

* İncelenen reaksiyonlar Markovnikov katılmalarıdır.

Çizelge 5.85 Olefin+HSH reaksiyonları geçiş konumu komplekslerinin oluşumunun ölçüsü olan göstergeler

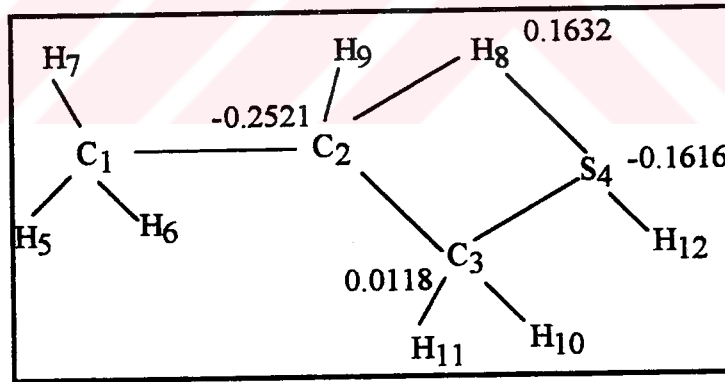
Reaksiyon	rC-C(A ⁰)	rC-S (A ⁰)	rC-H(A ⁰)	rS-H(A ⁰)	CCS(°)	HSCC(°)	ΔHr(kcal/mol)
Etilen+HSH	1.384	2.082	1.715	1.491	85.5	0.0	-24.438
Propen+HSH							
Markovnikov katılması	1.392	2.133	1.658	1.511	83.7	-2.0	-18.783
anti-Markovnikov katılması	1.393	2.064	1.732	1.489	86.8	-0.7	-19.556
1-Büten+HSH							
Markovnikov katılması	1.392	2.142	1.651	1.513	83.4	-2.7	-18.313
anti-Markovnikov katılması	1.393	2.060	1.735	1.492	87.3	2.4	-20.540
trans-2-Büten+HSH	1.400	2.108	1.690	1.503	85.1	-3.1	-13.368
İzobüten+HSH							
Markovnikov katılması	1.398	2.190	1.606	1.527	81.7	0.5	-13.626
anti-Markovnikov katılması	1.401	2.040	1.755	1.487	88.4	-2.8	-15.790
2-Metil-2-büten+HSH							
Markovnikov katılması	1.409	2.161	1.633	1.523	83.3	3.5	-7.969
anti-Markovnikov katılması	1.410	2.090	1.705	1.501	86.3	-0.4	-8.925
2,3-Dimetil-2-büten+HSH	1.420	2.131	1.664	1.515	84.7	-2.6	-4.113
2-Metil-1-büten+HSH							
Markovnikov katılması	1.399	2.204	1.594	1.531	81.2	-0.4	-12.167
anti-Markovnikov katılması	1.400	2.046	1.761	1.489	88.5	-2.6	-16.337
1-Penten+HSH							
Markovnikov katılması	1.392	2.144	1.647	1.514	83.3	-2.7	-18.296
anti-Markovnikov katılması	1.393	2.060	1.735	1.493	86.9	0.5	-19.953
trans-2-Penten+HSH	1.401	2.107	1.687	1.505	85.1	-5.5	-12.089
trans-2-Hekzen+HSH	1.400	2.133	1.680	1.508	85.0	-6.5	-12.118
2-Metil-1-penten+HSH*	1.399	2.206	1.590	1.533	83.7	-0.4	-12.482

Çizelge 5.85 in devamı

Reaksiyon	rC-C(A°)	rC-S(A°)	rC-H(A°)	rS-H(A°)	CCS(°)	HSCC(°)	$\Delta H_r(\text{kcal/mol})$
3-Metil-1-penten+HSH*	1.392	2.138	1.655	1.512	83.7	-4.3	-17.344
4-Metil-1-penten+HSH*	1.390	2.123	1.666	1.505	83.7	-3.1	-18.971
1-Hekzen+HSH*	1.392	2.140	1.645	1.516	83.4	-1.0	-17.901
<i>trans</i> -3-Hekzen+HSH	1.400	2.110	1.683	1.510	85.0	-5.3	-12.605
2-Metil-2-penten+HSH*	1.409	2.158	1.634	1.524	83.2	1.5	-8.345
3-Metil-2-penten+HSH*	1.411	2.169	1.630	1.523	83.2	-0.6	-6.505
<i>trans</i> -4-Metil-2-penten+HSH	1.400	2.120	1.683	1.504	84.5	-4.1	-12.115

* İncelenen reaksiyonlar Markovnikov katılmalarıdır.

Yukarıda geometrik yapıları açıklanmış olan geçiş konumu komplekslerindeki atomların elektron yoğunlukları ve yük yoğunlukları da hesaplanmıştır. Geçiş konumundaki dört merkezin yük yoğunlukları PM3 yöntemi ile hesaplanarak incelenen her reaksiyon için Çizelge 5.86 da listelenmiştir. Çizelgenin ilk iki kolonu, reaksiyon sırasında kırılmakta olan CC bağının uçlarında bulunan karbon atomlarının geçiş konumundaki yüklerine aittir. Değerler, geçiş konumunda bu bağda bir polarizasyon olduğunu göstermektedir. Karbon atomlarından biri pozitif, diğeri ise negatif yüklüdür. Ancak yük ayrımları eşit değildir. Örneğin; propen + HSH (anti-Markovnikov) katılmasına ait olan geçiş konumu kompleksinde kükürt atomuna bağlı olan karbon atomunun yük yoğunluğu 0.0118 iken diğerkarbon atomunun yük yoğunluğu değeri -0.2521 dir. Çizelgenin diğerkolonu, reaksiyon sırasında kırılmakta olan SH bağının uçlarında bulunan kükürt ve hidrojen atomlarının geçiş konumundaki yüklerine aittir. Geçiş konumunda bu bağda da aynen CC bağında olduğu gibi bir polarizasyonun olduğu görülmektedir. Yalnız bu bağda CC bağından farklı olarak yük ayrımlarının birbirlerine oldukça yakın değerlerde olduğu saptanmıştır. Örneğin; propen + HSH (anti-Markovnikov) katılmasına ait olan geçiş konumu kompleksinde kükürt atomunun yük yoğunluğu -0.1616 iken hidrojen atomunun yük yoğunluğu 0.1632 olup değerler birbirine çok yakındır.



Şekil 5.68 Propen + HSH (anti-Markovnikov) katılma reaksiyonunda oluşan geçiş konumu kompleksinde yük dağılımı

Şekil 5.68 de bu reaksiyonda oluşan geçiş konumu kompleksine ait olan geometrik model ve kırılan bağlardaki yük yoğunlukları gösterilmiştir. Diğerkolefin + HSH reaksiyonları için de reaksiyon sırasında kırılmakta olan bağların polarize olduğu Çizelge 5.86 daki yük yoğunluğu değerlerinden görülmektedir.

Çizelge 5.86 Olefin+HSH reaksiyonlarında kırılan bağlarda yük yoğunlukları

Reaksiyon	C (S atomuna bağlı)	C	S	H
Etilen+HSH	0.0009	-0.2718	-0.1703	0.1641
Propen+HSH				
Markovnikov katılması	0.0395	-0.2861	-0.2109	0.1797
anti-Markovnikov katılması	0.0118	-0.2521	-0.1616	0.1632
1-Buten+HSH				
Markovnikov katılması	0.0374	-0.2884	-0.2148	0.1816
anti-Markovnikov katılması	0.0075	-0.2731	-0.1553	0.1681
<i>trans</i> -2-Buten+HSH	0.0242	-0.2657	-0.1918	0.1769
İzobuten+HSH				
Markovnikov katılması	0.0863	-0.2907	-0.2496	0.1941
anti-Markovnikov katılması	0.0115	-0.2392	-0.1435	0.1646
2-Metil-2-buten+HSH				
Markovnikov katılması	0.0777	-0.2714	-0.2327	0.1922
anti-Markovnikov katılması	0.0261	-0.2392	-0.1844	0.1788
2,3-Dimetil-2-buten+HSH	0.0758	-0.2385	-0.2153	0.1899
2-Metil-1-buten+HSH				
Markovnikov katılması	0.0859	-0.2898	-0.2557	0.1955
anti-Markovnikov katılması	0.0113	-0.2475	-0.1434	0.1696
1-Penten+HSH				
Markovnikov katılması	0.0392	-0.2874	-0.2179	0.1827
anti-Markovnikov katılması	0.0111	-0.2548	-0.1647	0.1664
<i>trans</i> -2-Penten+HSH	0.0261	-0.2724	-0.1907	0.1780
<i>trans</i> -2-Hekzen+HSH	0.0322	-0.2788	-0.1927	0.1819
2-Metil-1-penten+HSH	0.0875	-0.2889	-0.2587	0.1965
3-Metil-1-penten+HSH	0.0396	-0.2912	-0.2069	0.1819
4-Metil-1-penten+HSH	0.0272	-0.2802	-0.2023	0.1777
1-Hekzen+HSH	0.0418	-0.2875	-0.2214	0.1829
<i>trans</i> -3-Hekzen+HSH	0.0279	-0.2751	-0.1974	0.1831
2-Metil-2-penten+HSH	0.0755	-0.2710	-0.2356	0.1947
3-Metil-2-penten+HSH	0.0787	-0.2754	-0.2352	0.1929
<i>trans</i> -4-Metil-2-penten+ HSH	0.0232	-0.2621	-0.1922	0.1778

Bu sonuç, Bölüm 2.2 de açıklanan Yarı İyon Çifti Teorisinde önerilen geçiş konumu modeli ile de uyum içindedir.

Kükürt atomunun yük yoğunluğu incelendiğinde, tüm geçiş konumu kompleksleri için bu atomun negatif yüklü olduğu görülmektedir. Kükürt atomu uçtaki karbon atomundan ortadaki karbon atomuna kaydıka negatif yükü artmaktadır. Örneğin; Şekil 5.55 de 2-metil-1-büten + HSH (anti-Markovnikov katılması) reaksiyonu için verilen geçiş konumu kompleksinde uçtaki karbon atomuna bağılı olan kükürt atomunun yük yoğunluğu -0.1434 iken; Şekil 5.54 de 2-metil-1-büten + HSH (Markovnikov katılması) reaksiyonundaki geçiş konumu kompleksinde 2 numaralı karbon atomuna bağılı olan kükürt atomunun yük yoğunluğu -0.2557 dir.

5.5 Aktivasyon Enerjileri

Olefin + HSH reaksiyonlarının kinetik parametrelerinden, öncelikle aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Hesaplamalar 4.20 eşitliğı ve Çizelge 5.1-5.20 ve 5.59-5.83 deki sonuçlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen değerler Çizelge 5.87 de sunulmuştur.

Çizelge 5.87 Olefin+HSH reaksiyonlarının aktivasyon enerjileri

Reaksiyon	Ea (kcal/mol)	
	AMI	PM3
Etilen+HSH	22.341	22.798
Propen+HSH (Markovnikov katılması)	27.305	27.230
Propen+HSH (anti-Markovnikov katılması)	24.806	25.272
1-Buten+HSH (Markovnikov katılması)	24.910	26.925
1-Buten+HSH (anti-Markovnikov katılması)	24.391	24.892
<i>trans</i> -2-Buten+HSH	27.449	28.896
İzobuten+HSH (Markovnikov katılması)	27.526	31.699
İzobuten+HSH (anti-Markovnikov katılması)	27.089	27.052
2-Metil-2-buten+HSH (Markovnikov katılması)	33.156	33.170
2-Metil-2-buten+HSH (anti-Markovnikov katılması)	29.742	31.369
2,3-Dimetil-2-buten+HSH	32.916	35.143
2-Metil-1-buten+HSH (Markovnikov katılması)	28.460	31.352
2-Metil-1-buten+HSH (anti-Markovnikov katılması)	27.725	27.169
1-Penten+HSH (Markovnikov katılması)	24.882	26.904
1-Penten+HSH (anti-Markovnikov katılması)	24.411	24.372
<i>trans</i> -2-Penten+HSH	28.390	30.133
<i>trans</i> -2-Hekzen+HSH	28.723	30.678

Çizelge 5.87 nin devamı

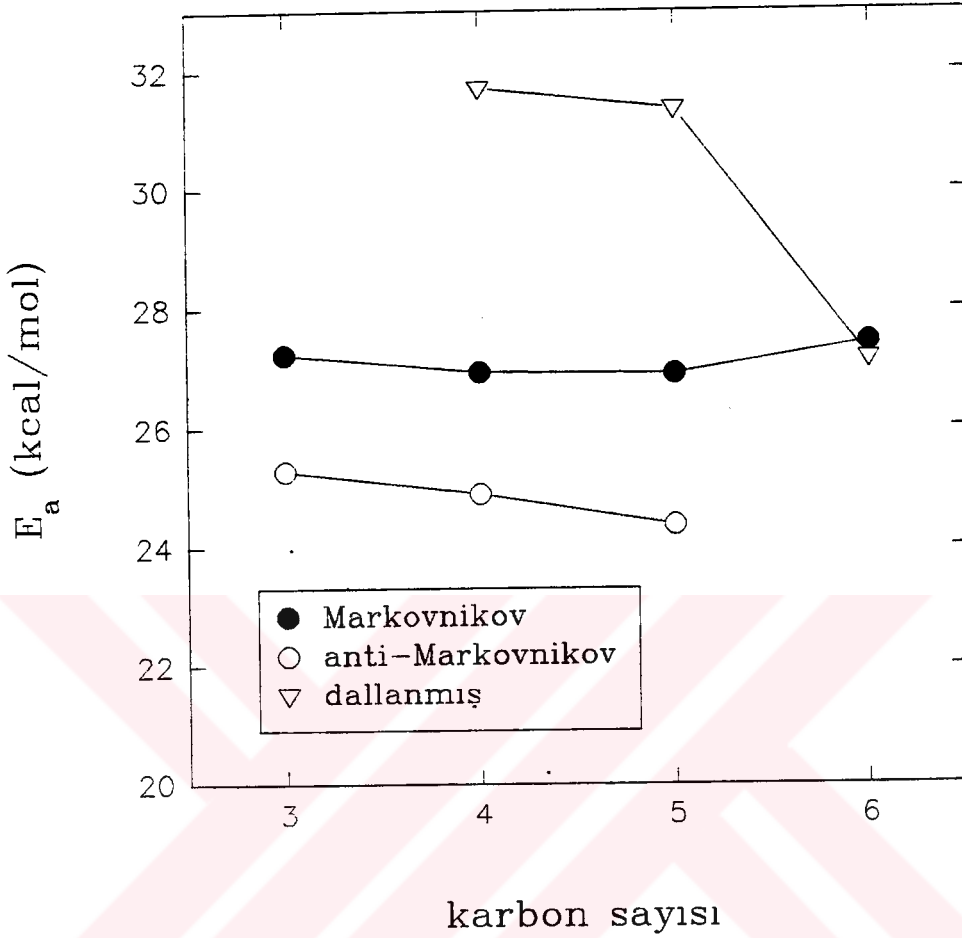
Reaksiyon	Ea (kcal/mol)	
	AM1	PM3
2-Metil-1-penten+HSH *	30.970	31.261
3-Metil-1-penten+HSH *	25.459	27.491
4-Metil-1-penten+HSH *	25.100	27.144
1-Hekzen+HSH *	25.296	27.425
<i>trans</i> -3-Hekzen+HSH	28.337	29.829
2-Metil-2-penten+HSH *	30.474	32.795
3-Metil-2-penten+HSH *	30.911	34.447
<i>trans</i> -4-Metil-2-penten+HSH	27.794	29.389

* İncelenen reaksiyonlar Markovnikov katılmalarıdır.

Çizelge 5.87 deki değerlerden de görüldüğü gibi asimetrik olan olefin moleküllerinin HSH ile Markovnikov ve anti-Markovnikov katılması reaksiyonlarında en düşük aktivasyon enerjisi değerleri anti-Markovnikov katılması reaksiyonlarına aittir. Örneğin; PM3 sonuçlarına göre propen molekülünün HSH ile Markovnikov katılması reaksiyonundaki aktivasyon enerjisi 27.230 kcal/mol iken aynı olefinin HSH ile meydana getirdiği anti-Markovnikov katılması reaksiyonunda aktivasyon enerjisi 1.958 kcal/mol azalarak 25.272 kcal/mol olarak bulunmuştur. Karbon sayısı 5 olan 2-metil-2-bütenin HSH ile Markovnikov katılması reaksiyonuna ait olan aktivasyon enerjisi 33.170 kcal/mol iken; anti-Markovnikov katılması reaksiyonunun aktivasyon enerjisi 1.801 kcal/mol azalarak 31.369 kcal/mol olarak bulunmuştur. Bu bulgu Bölüm 5.4 de açıklanmış olan anti-Markovnikov katılması sonucunda oluşan geçiş konumu komplekslerinin Markovnikov katılması sonucunda oluşan komplekslere kıyasla daha erken geçiş konumları olduklarını doğrulamaktadır.

Çizelge 5.87 deki değerler incelendiğinde; 2 karbonlu etilen molekülüne HSH katılma reaksiyonuna ait olan aktivasyon enerjisi PM3 sonuçlarına göre 22.798 kcal/mol iken 3 karbonlu propen molekülüne HSH katılması (Markovnikov katılması) reaksiyonuna ait olan aktivasyon enerjisi 4.432 kcal/mol artarak 27.230 kcal/mol olarak bulunmuştur. Şekil 5.69 dan 3,4 ve 5 karbonlu düz zincirli olefin moleküllerinde Markovnikov katılma reaksiyonlarına ait olan aktivasyon enerjisi değerlerinin karbon sayısı arttıkça azaldığı, 6 karbonlu olefin moleküllerinde ise aktivasyon enerjisi değerlerinde az bir artış olduğu görülmektedir. Aynı şekilde 3,4 ve 5 karbonlu düz zincirli olefinlerin HSH ile anti-

Markovnikov katılma reaksiyonlarına ait olan aktivasyon enerjisi değerlerinin de karbon sayısı arttıkça azaldığı görülmektedir.



Şekil 5.69 Düz zincirli ve dallanmış yapıdaki olefin moleküllerinin aktivasyon enerjisi grafiği

Aktivasyon enerjisinde, olefin moleküllerindeki karbon sayısı ile birlikte azalma oluşunun nedeni, $-CH_3$ grubunun az da olsa elektron verici karakterinden kaynaklanmaktadır (March, 1985). Reaksiyon sırasında, olefinden HSH molekülüne bir elektron transferi olmaktadır (Wunsch vd., 1988). Bu geçiş nedeni ile elektron verici grupların reaksiyon engelini azaltması doğaldır. Karbon sayısının 6 ya çıkması, Markovnikov katılmalarında aktivasyon enerjisini arttırmaktadır. Ayrıca, aynı sayıda karbon atomu içeren düz zincirli 1-hekzen ile dallanmış yapıda olan 4-metil-1-penten e ait olan reaksiyonların aktivasyon enerjileri birbirine çok yakındır. Bu da, Markovnikov katılmalarında karbon sayısının beşten altıya çıkması ile sterik etkilerin, reaksiyon engeli üzerinde daha etken olduğunu göstermektedir.

Moleküldeki izomerizasyonun da aktivasyon enerjisinin büyüklüğü üzerinde bir etkisi vardır. Örneğin; 1-büten + HSH reaksiyonunun aktivasyon enerjisi için bulunan değer 26.925 kcal/mol iken, izobüten için bu değer 4.774 kcal/mol lük bir artış göstermektedir. Aynı şekilde, 1-penten + HSH reaksiyonunun aktivasyon enerjisi için bulunan değer 26.904 kcal/mol iken, 2-metil-1-büten için 4.448 kcal/mol daha fazladır. Aktivasyon enerjisindeki bu artışın nedeni zincirdeki dallanma, diğer bir deyişle sterik faktörlerdir.

Literatürde olefin + HSH reaksiyonlarının aktivasyon enerjilerine ait deneysel veya teorik bir bilgi yoktur. Ancak, $C_2H_4 + HF$ reaksiyonu Clavero ve arkadaşları (1986) tarafından teorik olarak incelenmiş ve aktivasyon enerjisi 52.300 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Hesaplamalar 3-21G seviyesinde ab-initio hesaplamalardır.

Bu çalışmada; yarı-ampirik PM3 yöntemi ile olefin + HSH reaksiyonları için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri 23.0-35.0 kcal/mol arasındadır. Bir kıyaslama yapabilmek amacı ile, literatürde verilen, Yarı-İyon Çifti Teorisi ile hesaplanmış olan olefin + HX ($X=F, Cl, Br, I, OH$) reaksiyonlarının aktivasyon enerjileri kullanılmıştır (Tschuikow-Roux ve Maltman, 1975). Bu değerler Çizelge 5.88 de listelenmiştir.

Çizelge 5.88 Olefinlere HX ($X=F, Cl, Br, I, OH$) katılması reaksiyonlarının aktivasyon enerjileri

	HF	HCl	HBr	HI	HOH
Etilen	50.3	40.3	34.4	28.4	57.1
Propen (Markovnikov katılması)	44.8	35.4	27.9	23.4	51.7
Propen (anti-Markovnikov katılması)	51.8	40.9	34.5	28.1	57.9
1-Buten (Markovnikov katılması)	44.8	35.4	27.9	23.4	51.7
1-Buten (anti-Markovnikov katılması)	51.8	40.9	34.6	28.1	57.9
2-Büten	46.8	37.2	30.2	25.0	53.9
İzobuten (Markovnikov katılması)	41.7	31.4	24.5	19.1	48.7
İzobuten (anti-Markovnikov katılması)	50.8	39.8	33.7	27.2	55.6
2-Metil-2-buten (Markovnikov katılması)	42.4	32.1	25.2	19.8	49.2

Çizelge 5.88 in devamı

	HF	HCl	HBr	HI	HOH
2-Metil-2-buten (anti-Markovnikov katılması)	45.2	36.1	28.9	24.0	55.6
2,3-Dimetil-2-buten	41.0	30.8	24.1	18.8	---
2-Metil-1-buten (Markovnikov katılması)	41.7	31.4	24.5	19.1	---
2-Metil-1-buten (anti-Markovnikov katılması)	50.8	39.8	33.7	27.2	---
1-Penten (Markovnikov katılması)	44.8	35.4	27.9	23.4	---
1-Penten (anti-Markovnikov katılması)	51.8	40.9	34.6	28.1	---
2-Penten	46.8	37.2	30.2	25.0	---

Etilen + HF reaksiyonunun aktivasyon enerjisi Çizelge 5.88 den de görüldüğü gibi 50.3 kcal/mol dür. HF katılma reaksiyonlarının aktivasyon enerjilerinden, HCl e geçildiğinde yaklaşık 10 kcal/mol lük bir azalma olmaktadır. HBr katılmaları için aktivasyon enerjisi değerleri HCl katılmalarından 7 kcal/mol, HI katılmaları için ise HBr katılmalarından 5 kcal/mol daha azdır. OH grubu ile F periyodik tablonun aynı sırasındadırlar. Bu nedenle HOH katılma reaksiyonlarının aktivasyon enerjileri HF katılma reaksiyonları için verilen değerlerle karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonucuna göre, periyodik tablonun aynı sırasında sola doğru gidildikçe aktivasyon enerjisi 7 kcal/mol kadar bir artış göstermektedir. Bu değişim, halojenin periyodik tabloda bulunduğu yere göredir. Periyodik tabloda her bir sıra inildikçe halojenin elektronegativitesinde bir azalma olmakta, bu da katılma reaksiyonunu kolaylaştırarak, aktivasyon enerjisini düşürmektedir. Bu çalışmada elde edilen etilen + HSH reaksiyonunun aktivasyon enerjisi değerinin; Clavero ve arkadaşlarının etilen + HF reaksiyonunun aktivasyon enerjisi değerinden daha küçük olmasının beklenen bir sonuç olduğu söylenebilir.

5.6 Hız Sabitleri

Bu çalışmada incelenmiş olan olefin + HSH reaksiyonlarının hız sabitleri Bölüm 4.2.2 de açıklandığı şekilde Geçiş Konumu Teorisi ile hesaplanmıştır. Hesaplamalar her reaksiyon için tekrarlanmış ve elde edilen değerler Çizelge 5.89 da listelenmiştir. Olefin + HSH

reaksiyonlarına ait deneysel bir çalışma mevcut olmadığından bu çalışmada elde edilen hız sabitleri Bölüm 5.5 de açıklandığı şekilde halojen içeren bileşiklerin deneysel hız sabiti değerleri ile kıyaslanmıştır.

Çizelge 5.89 Olefin+HSH reaksiyonlarının 300 K deki hız sabitlerinin (†) karşılaştırılması

	AM1	PM3
Etilen	$4.778.10^{-11}$	$4.445.10^{-10}$
Propen (Markovnikov katılması)	$2.015.10^{-13}$	$2.773.10^{-14}$
Propen (anti-Markovnikov katılması)	$2.559.10^{-13}$	$3.126.10^{-12}$
1-Buten (Markovnikov katılması)	$1.929.10^{-13}$	$3.387.10^{-14}$
1-Buten (anti-Markovnikov katılması)	$2.928.10^{-13}$	$4.096.10^{-12}$
<i>trans</i> -2-Buten	$1.335.10^{-15}$	$1.349.10^{-16}$
İzobuten (Markovnikov katılması)	$5.707.10^{-16}$	$8.643.10^{-19}$
İzobuten (anti-Markovnikov katılması)	$1.392.10^{-15}$	$1.902.10^{-15}$
2-Metil-2-buten (Markovnikov katılması)	$6.202.10^{-19}$	$4.607.10^{-21}$
2-Metil-2-buten (anti-Markovnikov katılması)	$1.393.10^{-18}$	$2.594.10^{-19}$
2,3-Dimetil-2-buten	$8.889.10^{-21}$	$2.663.10^{-22}$
2-Metil-1-buten (Markovnikov katılması)	$9.480.10^{-16}$	$1.318.10^{-19}$
2-Metil-1-buten (anti-Markovnikov katılması)	$1.660.10^{-15}$	$7.119.10^{-15}$
1-Penten (Markovnikov katılması)	$1.658.10^{-13}$	$3.846.10^{-14}$
1-Penten (anti-Markovnikov katılması)	$3.059.10^{-13}$	$4.112.10^{-12}$
<i>trans</i> -2-Penten	$1.481.10^{-15}$	$1.606.10^{-17}$
<i>trans</i> -2-Hekzen	$2.661.10^{-16}$	$3.570.10^{-18}$
2-Metil-1-penten*	$2.647.10^{-19}$	$2.079.10^{-19}$
3-Metil-1-penten*	$4.376.10^{-14}$	$4.831.10^{-15}$
4-Metil-1-penten*	$1.832.10^{-13}$	$5.009.10^{-15}$
1-Hekzen*	$5.877.10^{-13}$	$1.730.10^{-14}$
<i>trans</i> -3-Hekzen	$1.682.10^{-16}$	$7.498.10^{-18}$
2-Metil-2-penten*	$3.484.10^{-19}$	$5.105.10^{-20}$
3-Metil-2-penten*	$7.203.10^{-19}$	$4.095.10^{-21}$
<i>trans</i> -4-Metil-2-penten	$3.763.10^{-16}$	$1.517.10^{-17}$

(†) Hız sabitlerinin birimi $\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ dir.

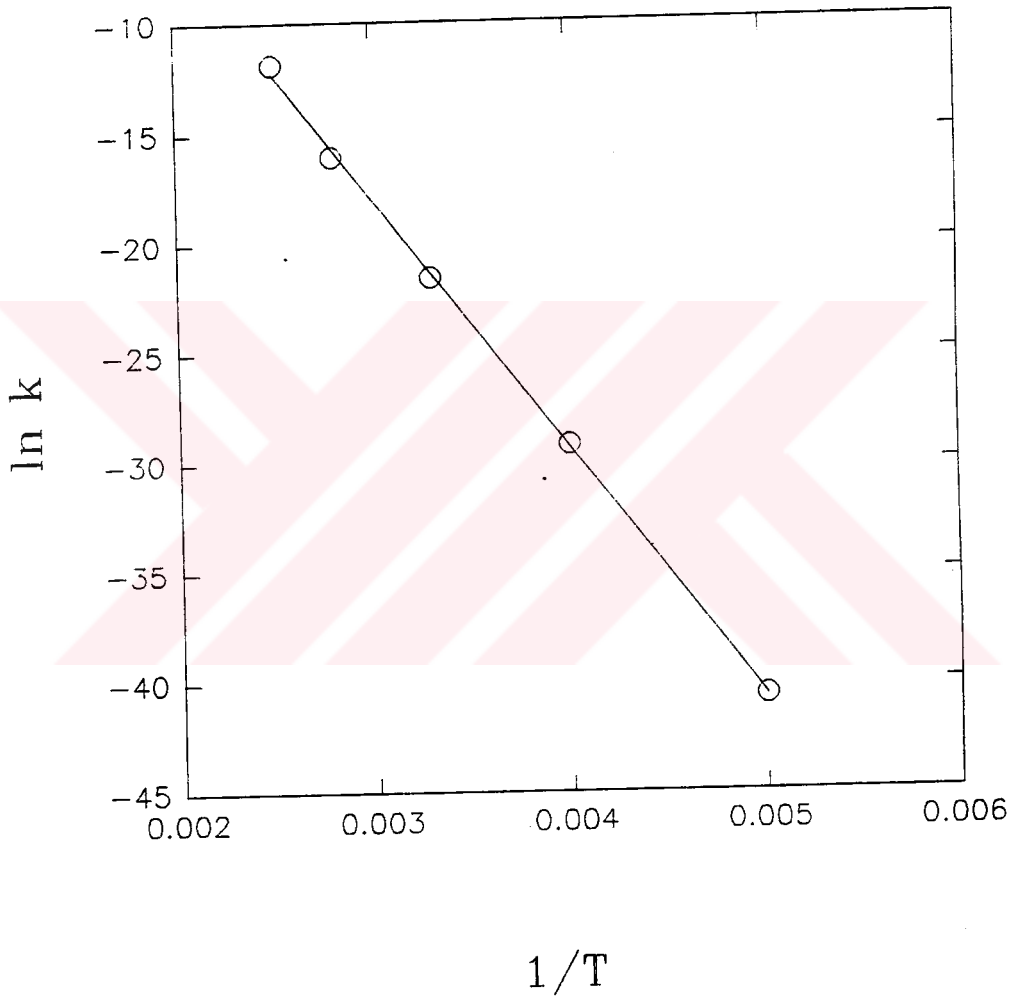
* İncelenen reaksiyonlar Markovnikov katılmalarıdır.

Literatürde verilen deneysel hız sabitleri olefin + HI reaksiyonları içindir (Benson ve Haugen, 1965). Etilen + HI reaksiyonu için hız sabiti $4.096.10^{-13} \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$, propen + HI (Markovnikov katılması) reaksiyonu için hız sabiti $3.215.10^{-10} \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$, izobüten + HI (Markovnikov katılması) reaksiyonu için hız sabiti $1.675.10^{-7} \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$, 2-büten + HI reaksiyonu için ise hız sabiti değeri $4.387.10^{-10} \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu çalışmada PM3 yöntemi ile elde edilen hız sabitleri, bu değerlerden, etilen reaksiyonu hariç daha küçüktür. Aradaki farklılık I un periyodik tablodaki yerinden ve bu çalışmada kullanılan iki yöntemin de yarı-ampirik olmasından kaynaklanmaktadır.

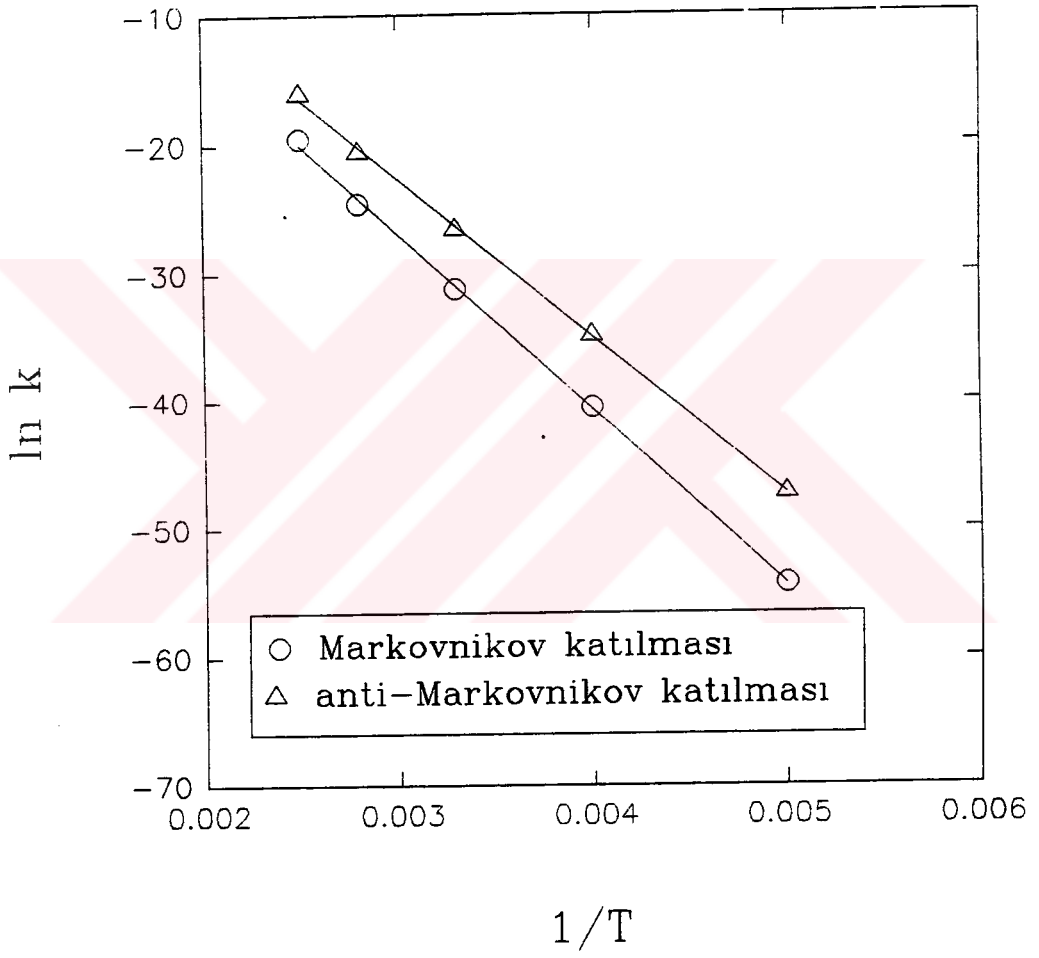
Olefin + HSH reaksiyonlarının hızları, 200, 250, 300, 350 ve 400 K olmak üzere beş ayrı sıcaklık için hesaplanmış ve her reaksiyon için elde edilmiş olan Arrhenius grafikleri Şekil 5.70-5.74 de gösterilmiştir. Grafiklerin tümünden de görüldüğü gibi, olefin + HSH anti-Markovnikov katılması sonucunda oluşan reaksiyonlar en hızlı reaksiyonlardır. Bunun tam tersine, beklenildiği gibi olefin + HSH Markovnikov katılması sonucu oluşan reaksiyonlar daha yavaş gerçekleşen reaksiyonlardır. Bu bulgu, Bölüm 5.4 ve 5.5 de belirtildiği gibi Hammond Postulatına göre anti-Markovnikov katılmalarında meydana gelen geçiş konumlarının Markovnikov katılmalarında meydana gelenlere kıyasla daha erken geçiş konumu olduklarını göstermektedir.

Çizelge 5.89 da düz zincirli olefin moleküllerine HSH katılması reaksiyonlarının hız sabiti değerlerinden de görüldüğü gibi karbon atomlarının sayısının artması ile birlikte reaksiyon hızı azalmaktadır. Örneğin; etilen + HSH katılması reaksiyonunun PM3 sonuçlarına göre hız sabiti değeri $4.445 \cdot 10^{-10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ iken, *trans*-2-hekzen + HSH katılma reaksiyonuna ait hız sabiti değeri $3.570 \cdot 10^{-18} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ dir. Aynı şekilde, Çizelge 5.89 daki değerlerden görüldüğü gibi karbon atomlarının sayısının artması ile birlikte hız sabitleri arasındaki farkın giderek azaldığı görülmektedir. Örneğin; 1-büten + HSH (Markovnikov katılması) reaksiyonunun hız sabiti değeri $3.387 \cdot 10^{-14} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 1-penten + HSH (Markovnikov katılması) reaksiyonunun hız sabiti değeri ise $3.846 \cdot 10^{-14} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ dir. Şekil 5.70-5.74 de düz zincirli olefin moleküllerine HSH katılması reaksiyonlarının PM3 sonuçlarına göre elde edilmiş olan hız sabitleri grafiklenmiştir.

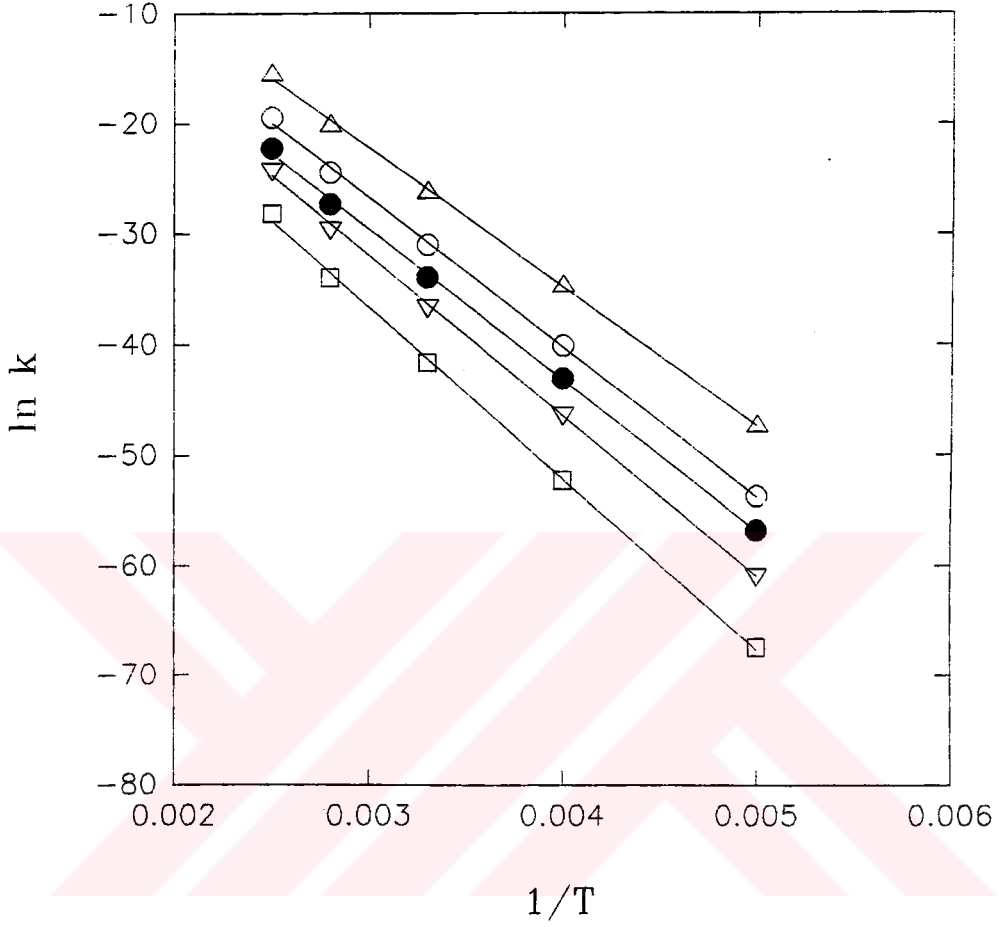
Şekil 5.72-5.74 ve Çizelge 5.89 dan görüldüğü gibi dallanmış yapıda olan olefinler HSH ile düz zincirli olan olefinlerden çok daha yavaş reaksiyona girmektedir. Bu durum moleküle bir $-\text{CH}_3$ grubunun ilavesi ile ve reaksiyonlardaki enerji engellerinin daha yüksek oluşları göz önüne alındığında reaksiyon hızları arasındaki bu farklılığın beklenen bir sonuç olduğu söylenebilir. Şekil 5.73, 5.74 ve Çizelge 5.89 dan da görüldüğü gibi dallanmış yapıda olan olefin moleküllerinde çifte bağ zincirin uç kısmında iken olefin + HSH reaksiyonları daha hızlı, çifte bağ zincirin orta kısmında iken olefin + HSH reaksiyonları daha yavaş gerçekleşmektedir. Örneğin; 3-metil-1-penten + HSH katılması reaksiyonuna ait hız sabiti değeri $4.831 \cdot 10^{-15} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ iken, 3-metil-2-penten + HSH reaksiyonunun hız sabiti değeri ise $4.095 \cdot 10^{-21} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ dir.



Şekil 5.70 Etilen + HSH reaksiyonunun Arrhenius grafiği

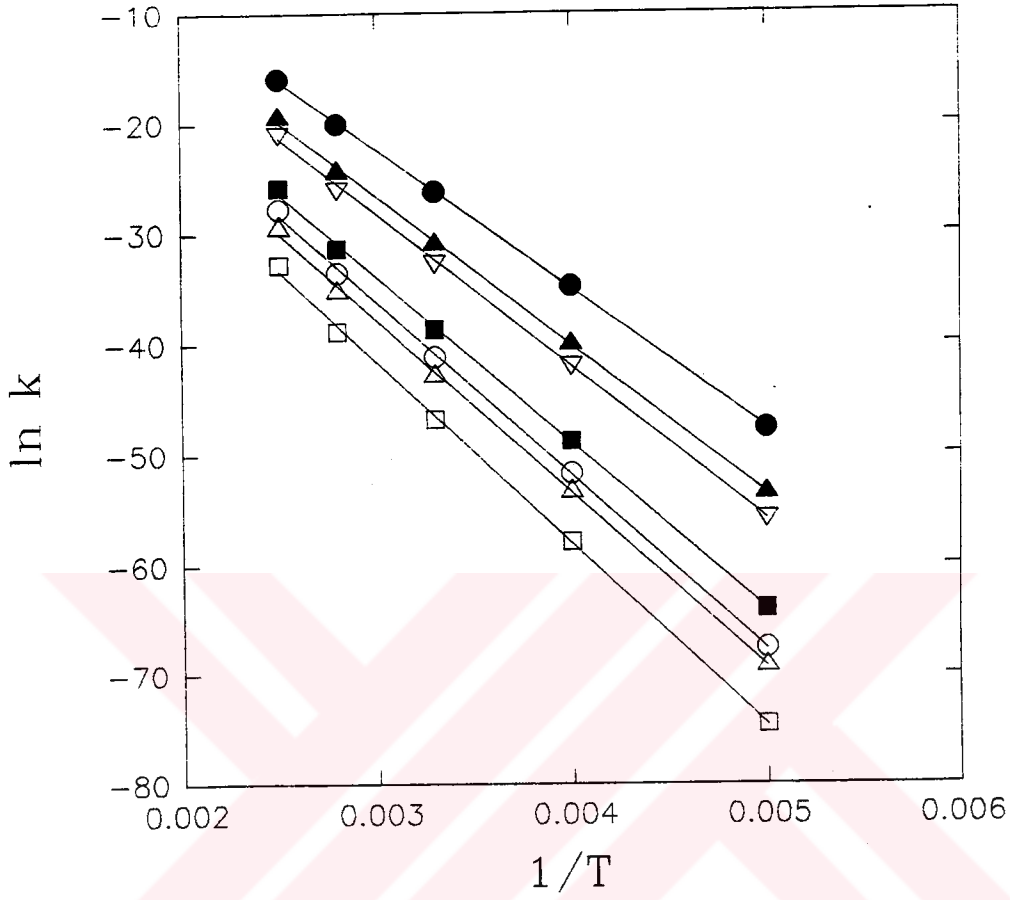


Şekil 5.71 Propen + HSH reaksiyonunun Arrhenius grafiği



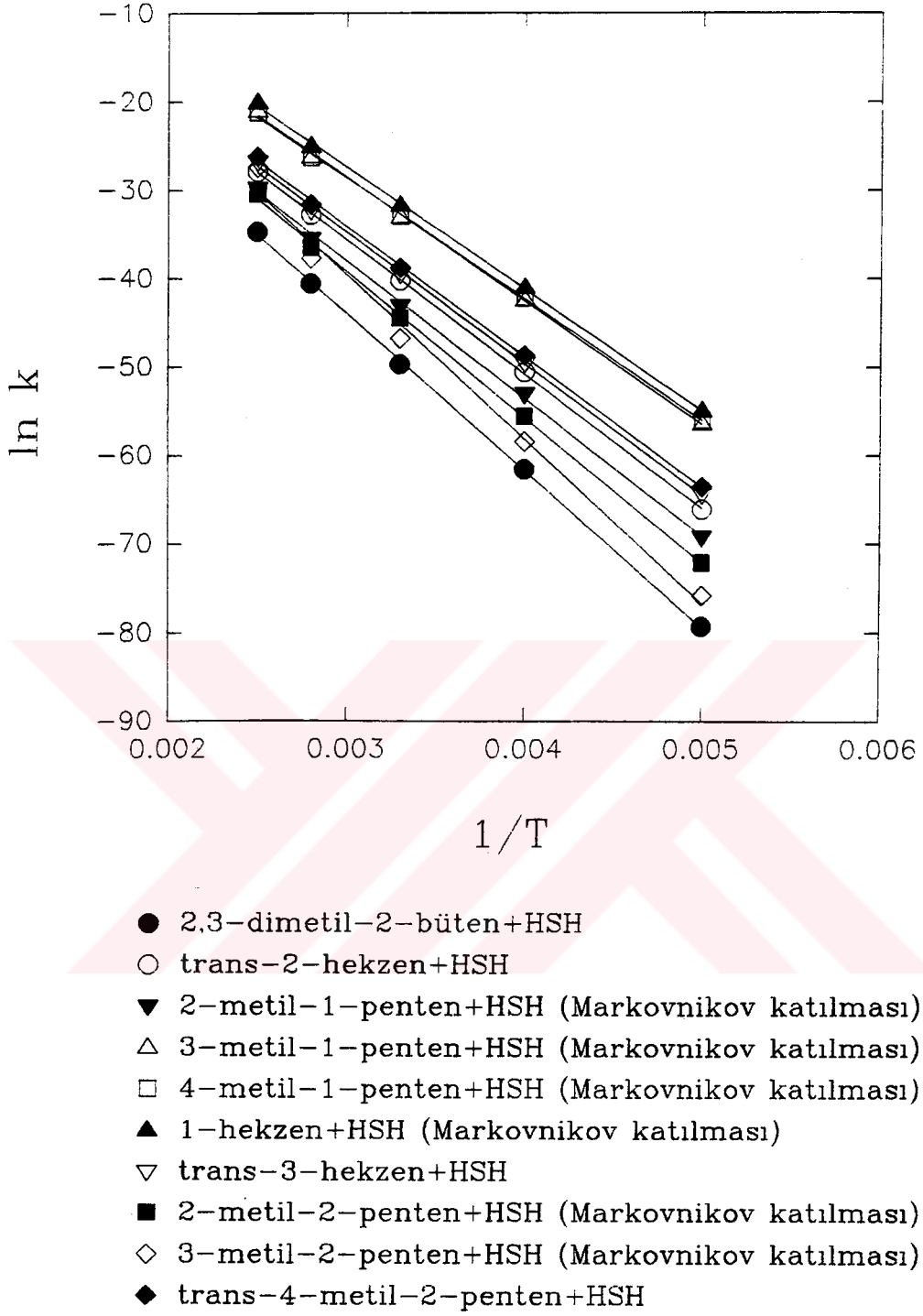
- 1-büten+HSH (Markovnikov katılması)
- △ 1-büten+HSH (anti-Markovnikov katılması)
- ▽ trans-2-büten+HSH
- izobüten+HSH (Markovnikov katılması)
- izobüten+HSH (anti-Markovnikov katılması)

Şekil 5.72 4 Karbon atomu içeren olefin moleküllerinin HSH ile reaksiyonlarının Arrhenius grafiği



- 2-metil-2-büten+HSH (Markovnikov katılması)
- △ 2-metil-2-büten+HSH (anti-Markovnikov katılması)
- 2-metil-1-büten+HSH (Markovnikov katılması)
- ▽ 2-metil-1-büten+HSH (anti-Markovnikov katılması)
- ▲ 1-penten+HSH (Markovnikov katılması)
- 1-penten+HSH (anti-Markovnikov katılması)
- trans-2-penten+HSH

Şekil 5.73 5 Karbon atomu içeren olefin moleküllerinin HSH ile reaksiyonlarının Arrhenius grafiği



Şekil 5.74 6 Karbon atomu içeren olefin moleküllerinin HSH ile reaksiyonlarının Arrhenius grafiği

5.7 QSAR Eşitlikleri

Bu çalışmada incelenmiş olan tüm olefin + HSH reaksiyonlarının hızları ile reaksiyona giren olefinlerin moleküler özellikleri arasında bir bağıntı bulabilmek için QSAR çalışması yapılmıştır. Bu çalışmadaki amaç, kuantum mekaniksel hesaplama sonuçlarına göre reaksiyon hızını etkileyen uygun indisler bularak daha yüksek sayıda karbon atomu içeren büyük olefin moleküllerinin HSH ile meydana getirecekleri reaksiyonların hızlarını teorik olarak tahmin etmektir.

İncelenmiş olan tüm olefin + HSH reaksiyonlarında reaksiyonun oluşumu üzerindeki etkisini görebilmek amacı ile, reaksiyonlarda oluşmakta olan C-S ve C-H bağlarının tiol moleküllerindeki dissosiasyon enerjileri, DH hesaplanmıştır. Hesaplamalar Bölüm 4.4 de açıklandığı şekilde 4.23 eşitliğinin ve moleküllerin optimum geometrilerine ilişkin elde edilmiş olan PM3 sonuçları kullanılarak yapılmıştır. İncelenmiş olan tüm moleküller için elde edilen değerler Çizelge 5.90 da sunulmuştur.

Çizelge 5.90 Tiol moleküllerindeki C-S ve C-H bağlarının dissosiasyon enerjileri ve gerilme frekansları

Molekül	<u>C-S</u>		<u>C-H</u>	
	DH (kcal/mol)	$\sqrt{}$ (cm ⁻¹)	DH (kcal/mol)	$\sqrt{}$ (cm ⁻¹)
Etantiol	62.689	2989.97	83.581	3177.44
Propan-2-tiol	54.745	2909.33	84.827	3176.55
Propantiol	64.345	3033.18	78.420	3063.19
Bütan-2-tiol	54.058	2904.77	84.823	3173.58
(1-Buten+HSH)				
Bütantiol	63.848	2977.87	77.819	3028.08
<i>trans</i> -Bütan-2-tiol	52.885	2905.55	76.877	3023.54
(<i>trans</i> -2-Buten+HSH)				
2-Metilpropan-2-tiol	48.012	1711.13	85.239	3080.77
2-Metilpropantiol	64.633	2974.27	73.225	2876.44
2-Metilbütan-2-tiol	46.669	1706.32	77.806	3023.69
(2-Metil-2-büten+HSH)				
3-Metilbütan-2-tiol	53.662	2904.33	71.371	2876.25
2,3-Dimetilbutan-2-tiol	39.786	1276.36	72.542	2868.31
2-Metilbutan-2-tiol	46.669	1706.32	85.482	3072.53
(2-Metil-1-büten+HSH)				

Çizelge 5.90 ın devamı

Molekül	<u>C-S</u>		<u>C-H</u>	
	DH (kcal/mol)	$\sqrt{\nu}$ (cm ⁻¹)	DH (kcal/mol)	$\sqrt{\nu}$ (cm ⁻¹)
2-Metilbütantiol	63.498	1377.31	74.151	2865.18
Pentan-2-tiol	54.028	1194.15	84.746	3075.83
Pentantiol	63.779	1719.17	77.635	3027.05
<i>trans</i> -pentan-3-tiol	52.907	2899.51	76.952	3016.50
<i>trans</i> -Hekzan-3-tiol (<i>trans</i> -2-Hekzen+HSH)	52.939	2898.34	77.178	3025.53
2-Metilpentan-2-tiol (2-Metil-1-penten+HSH)	46.806	1710.09	85.163	3082.27
3-Metilpentan-2-tiol	54.575	2894.76	83.971	3082.88
4-Metilpentan-2-tiol	54.822	2845.59	83.629	3079.51
Hekzan-2-tiol	53.632	2904.29	84.424	3081.08
<i>trans</i> -Hekzan-3-tiol (<i>trans</i> -3-Hekzen+HSH)	52.939	2898.34	77.143	3013.98
2-Metilpentan-2-tiol (2-Metil-2-penten+HSH)	46.806	1710.09	77.522	3019.98
3-Metilpentan-3-tiol	45.364	1709.68	78.122	2942.93
<i>trans</i> -2-Metilpentan-3-tiol	52.881	1589.07	77.313	3017.18

Yapılan ilk QSAR çalışmasında, oluşmakta olan C-S ve C-H bağlarının dissosiasyon enerjilerinin reaksiyon hızı üzerinde büyük etkisi olduğu düşünülerek, hız sabitlerinin logaritması ile C-S ve C-H bağ dissosiasyon enerjileri arasında doğrusal birer bağıntı türetilmeye çalışılmıştır.

$$\ln k = ADH_{C-S} + B \quad (5.1)$$

ve

$$\ln k = A'DH_{C-H} + B' \quad (5.2)$$

şeklinde iki eşitlik elde edilmiştir. C-S bağlarının özellikleri kullanılarak yapılan regresyon sonucunda korelasyon katsayısı $r = 0.8716$, C-H bağlarının özellikleri kullanılarak yapılan regresyon sonucunda ise $r = 0.2789$ olarak bulunmuştur. Korelasyon katsayılarının düşük olmasının nedeni bizce reaksiyon hızını etkileyen ikinci bir parametrenin daha

olmasındandır. Oluşmakta olan C-S ve C-H bağlarının gerilme frekanslarının da reaksiyon hızını büyük ölçüde etkilediği düşünülerek reaksiyon hızının logaritması ile C-S ve C-H bağlarının dissosiasyon enerjileri, DH_{C-S} , DH_{C-H} ve gerilme frekansları $\sqrt{\nu_{C-S}}$, $\sqrt{\nu_{C-H}}$ arasında,

$$\ln k = ADH_{C-S} + B\sqrt{\nu_{C-S}} + C \quad (5.3)$$

ve

$$\ln k = A'DH_{C-H} + B'\sqrt{\nu_{C-H}} + C' \quad (5.4)$$

şeklinde iki eşitlik türetilmiştir. Çizelge 5.90 da oluşmakta olan C-S ve C-H bağlarının PM3 yöntemi ile bu çalışmada hesaplanmış olan gerilme frekansı değerleri verilmiştir. A, B ve C sabitleri çoklu regresyon için hazırlanmış olan MICROSTA paket programı ile gerçekleştirilmiştir. İncelenen olefin moleküllerinin tümü regresyona katıldığında C-S bağlarının özellikleri kullanılarak türetilen eşitlik için korelasyon katsayısı $r = 0.8723$, C-H bağlarının özellikleri kullanılarak türetilen eşitlik için ise korelasyon katsayısı $r = 0.4638$ olarak bulunmuştur. Daha uygun bir bağıntının bulunması için homojen bir seri oluşturulmaya çalışılmış ve incelenen moleküller kendi aralarında düz zincirli, dallanmış yapıda olanlar, Markovnikov ve anti-Markovnikov katılması sonucu oluşan reaksiyonlar olarak gruplandırılmıştır. 5.3 Eşitliği ile gösterilen ikinci tip QSAR bağıntısı kullanılarak sadece düz zincirli olefin + HSH reaksiyonları için;

$$\ln k = -2.130 DH_{C-S} + 0.424 \sqrt{\nu_{C-S}} - 1156.512 \quad (5.5)$$

bağıntısı bulunmuştur. Korelasyon katsayısı $r = 0.9990$ dır. Aynı olefin molekülleri için C-H bağlarının özellikleri kullanılarak yapılan regresyon sonucunda korelasyon katsayısı $r = 0.9898$ olarak bulunmuştur.

Bu sonuca göre C-S bağ özelliklerinin düz zincirli olefin moleküllerinin HSH ile meydana getirdikleri reaksiyonların hızı üzerinde daha etkili olduğu belirlenmiştir. 5.5 nolu bağıntıya göre hesaplanmış olan $\ln k_{QSAR}$ ve teorik $\ln k$ değerleri Çizelge 5.91 de gösterilmiştir.

Çizelge 5.91 5.5 nolu QSAR eşitliğine göre hesaplanmış olan düz zincirli olefin+HSH reaksiyonlarının hız sabitleri

Olefin	$\ln k_{\text{teorik}}$	$\ln k_{\text{QSAR}}$
Etilen	-21.53	-21.53
<i>trans</i> -2-Büten	-36.54	-36.46
<i>trans</i> -2-Penten	-38.67	-39.07
<i>trans</i> -2-Hekzen	-40.17	-39.63
<i>trans</i> -3-Hekzen	-39.43	-39.63

Dallanmış yapıda olan olefin moleküllerinin reaksiyonları için C-S bağlarının özellikleri kullanılarak;

$$\ln k = 0.829 \text{ DH}_{\text{C-S}} + 3.394 \cdot 10^{-3} \sqrt{v_{\text{C-S}}} - 88.267 \quad (5.6)$$

bağıntısı türetilmiştir. Korelasyon katsayısı $r = 0.9862$ olarak bulunmuştur. Çizelge 5.92 de teorik $\ln k$ değerleri, bu eşitlik ile elde edilen $\ln k_{\text{QSAR}}$ değerleri ile birlikte sunulmuştur.

Çizelge 5.92 5.6 nolu QSAR eşitliğine göre hesaplanmış olan dallanmış yapıdaki olefin+HSH reaksiyonlarının hız sabitleri

Olefin	$\ln k_{\text{teorik}}$	$\ln k_{\text{QSAR}}$
2,3-Dimetil-2-büten	-49.67	-50.97
2-Metil-1-penten	-43.01	-43.68
3-Metil-1-penten	-32.96	-33.22
4-Metil-1-penten	-32.92	-33.18
2-Metil-2-penten	-44.42	-43.68
3-Metil-2-penten	-46.94	-44.87
<i>trans</i> -4-Metil-2-penten	-38.72	-39.05

Aynı moleküllerde C-H bağlarının özellikleri kullanılarak yapılan regresyon sonucunda ise korelasyon katsayısı $r = 0.7453$ olmaktadır.

Asimetrik yapıdaki olefin moleküllerinin HSH ile Markovnikov katılması reaksiyonları için C-S bağlarının özellikleri kullanılarak;

$$\ln k = 1.886 \text{ DH}_{\text{C-S}} - 3.891 \cdot 10^{-4} \sqrt{v_{\text{C-S}}} - 132.298 \quad (5.7)$$

eşitliği türetilmiştir. Korelasyon katsayısı $r = 0.9878$ olarak bulunmuştur. Çizelge 5.93 de teorik $\ln k$ değerleri, bu QSAR eşitliği ile elde edilen $\ln k_{\text{QSAR}}$ değerleri ile birlikte sunulmuştur.

Çizelge 5.93 5.7 nolu QSAR eşitliğine göre hesaplanmış olan olefin+HSH Markovnikov katılması reaksiyonlarının hız sabitleri

Olefin	$\ln k_{\text{teorik}}$	$\ln k_{\text{QSAR}}$
Propen	-31.21	-30.17
1-Büten	-31.01	-31.46
İzobüten	-41.59	-42.40
2-Metil-2-büten	-46.82	-44.93
2-Metil-1-büten	-43.47	-44.59
1-Penten	-30.88	-30.85
1-Hekzen	-31.68	-32.29

Aynı reaksiyon grubu için C-H bağlarının özellikleri kullanılarak yapılan regresyon sonucunda ise korelasyon katsayısı $r = 0.7937$ olarak bulunmuştur.

Asimetrik yapıdaki olefin moleküllerinin HSH ile anti-Markovnikov katılması reaksiyonları için C-H bağlarının özellikleri kullanılarak;

$$\ln k = 3.635 \text{ DH}_{\text{C-H}} - 0.050 \sqrt{v_{\text{C-H}}} - 159.055 \quad (5.8)$$

eşitliği türetilmiştir. Korelasyon katsayısı $r = 0.9888$ olarak bulunmuştur. Çizelge 5.94 de teorik $\ln k$ değerleri, bu eşitlik ile elde edilen $\ln k_{\text{QSAR}}$ değerleri ile birlikte gösterilmiştir.

Çizelge 5.94 5.8 nolu QSAR eşitliğine göre hesaplanmış olan olefin+HSH anti-Markovnikov katılması reaksiyonlarının hız sabitleri

Olefin	$\ln k_{\text{teorik}}$	$\ln k_{\text{QSAR}}$
Propen	-26.49	-25.83
1-Büten	.26.22	-26.27
İzobüten	-33.89	-35.46
2-Metil-2-büten	-42.79	-42.19
2-Metil-1-büten	-32.57	-31.53
1-Penten	-26.21	-26.89

Aynı reaksiyon grubu için C-S bağlarının özellikleri kullanıldığında yapılan regresyon sonucunda ise korelasyon katsayısı $r = 0.8392$ olarak bulunmuştur.

Sonuç olarak; düz zincirli, dallanmış yapıda olan ve asimetrik yapıdaki olefin moleküllerinin HSH ile Markovnikov katılması reaksiyonları için C-S bağlarının özelliklerinin reaksiyon hızına büyük ölçüde etki ettiğini, asimetrik yapıdaki olefin moleküllerinin HSH ile anti-Markovnikov katılma reaksiyonları için ise C-H bağlarının özelliklerinin reaksiyon hızı üzerinde daha etken olduğu saptanmıştır. Bunun nedeni; olefindeki çifte bağın uçlarındaki karbon atomlarına bağlı $-\text{CH}_3$ gruplarının fazlalığı o karbon atomuna elektron alıcı bir süstitüentin bağlanmasını sterik engelleme nedeni ile zorlaştırmasındandır.

5.8 Sonuç

Bu çalışmada, 19 ayrı olefin molekülünün HSH ile meydana getirdikleri toplam 25 değişik reaksiyonun kinetiği teorik olarak incelenmiştir. Sonuç olarak; asimetrik yapıda olan olefin moleküllerinin HSH ile anti-Markovnikov katılması sonucunda yaptıkları reaksiyonların en olası reaksiyon olduğu sonucuna varılmıştır.

Reaksiyonlarda meydana gelen en dayanıklı geçiş konumu komplekslerinin anti-Markovnikov katılmasına ait olanlar, reaksiyon sonucunda oluşan ürünlerden en dayanıklı olanların da yine anti-Markovnikov katılması sonucunda oluşan tiol molekülleri olduğu

bulunmuştur. Ayrıca, kırılmakta olan S-H bağının geçiş konumundaki uzunluğunun olefin+HSH reaksiyonlarında kullanılabilecek uygun bir gösterge olduğu da belirlenmiştir.

Reaksiyon hızı, dallanmış yapıda olan olefin moleküllerinden düz zincirli olan olefin moleküllerine doğru gidildikçe artmakta, aktivasyon enerjisi ise azalmaktadır. Dallanmış yapıdaki olefin moleküllerinde çift bağ zincirin orta kısmında iken reaksiyon daha yavaş gerçekleşmekte, çift bağ zincirin uç kısmında iken ise reaksiyonun hızı artmaktadır.

Düz zincirli olefin moleküllerinde Markovnikov ve anti-Markovnikov katılmalarına göre reaksiyon hızları arasındaki farklar moleküldeki karbon atomu sayısı arttıkça azalmaktadır.

İncelenmiş olan tüm olefin + HSH reaksiyonlarının geçiş konumunda dört merkezli bir aktifleşmiş kompleksin meydana geldiği görülmektedir. Geçiş konumunun geometrik yapısı rigid, düzlemsel ve konveks bir dörtgen olup, reaksiyonun dört atomik merkezi, bu dörtgenin köşelerinde bulunmaktadır.

Yapılan QSAR çalışmalarında düz zincirli, dallanmış yapıda olan ve asimetrik yapıdaki olefin moleküllerinin HSH ile Markovnikov katılması reaksiyonları için C-S bağlarının özelliklerinin, asimetrik yapıdaki olefin moleküllerinin HSH ile anti-Markovnikov katılma reaksiyonları için ise C-H bağlarının özelliklerinin reaksiyon hızını büyük ölçüde etkilediği belirlenmiştir. Türetilen eşitliklerin olefin+HSH reaksiyonlarının hız sabitlerini teorik olarak tahmin etmek için kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

Alberty, R.A. ve Silbey, R.J. (1992), Physical Chemistry, 1st Ed., John Wiley and Sons Inc., Canada.

Alvarez-Idaboy, J.R., Eriksson, L.A., Fängström, T. ve Lunell, S. (1993), "Theoretical Investigation of the Ethene-Ethene Radical Cation Addition Reactions", J.Phys.Chem., 97:12737-12741.

Atkins, P.W. ve Friedman, R.S. (1997), Molecular Quantum Mechanics, 3rd Ed., Oxford University Press Inc., New York.

Bellander, M., Stenberg, B. ve Persson, S. (1998), "Crosslinking of Polybutadiene Rubber Without Any Vulcanization Agent", 38(8): 1254-1260.

Benson, S.W. (1976), Thermochemical Kinetics, 2nd Ed., John Wiley and Sons Inc., New York.

Benson, S.W. ve Bose, A.N. (1963), "Structural Aspects of the Kinetics of Four-Center Reactions in the Vapor Phase", J.Chem.Phys., 39(12): 3463-3473.

Benson, S.W. ve Buss, J.H. (1958), "Additivity Rules for Molecular Properties", J.Phys.Chem., 29(3): 557.

Benson, S.W. ve Haugen, G.R. (1965), "A Simple Self-Consistent Electrostatic Model For Quantitative Prediction of the Activation Energies Four Center Reactions", J. Am. Chem. Soc., 87: 4036-4044.

Castellan, G.W. (1983), Physical Chemistry, 3rd Ed., Addison-Wesley Publishing Company Inc., USA

Clark, T. (1985), A Handbook of Computational Chemistry, John Wiley and Sons Inc., USA; 144-151.

Clavero, C., Duran, M., Lledes, A., Ventura, O.N., Bertran, J. (1986), "Theoretical Study of the Addition of Hydrogen Halides to Olefins: Reaction of Dimeric Hydrogen Fluoride with Ethylene", Am.Chem.Soc., 108: 923-928.

Çınar, Z. (1988), Kuantum Kimyası, Aksoy Matbaası, İstanbul.

Dewar, M.J.S. ve Storch, D.M. (1985), "Comparative Tests of Theoretical Procedures for Studying Chemical Reactions", J.Am.Chem.Soc., 107: 3898-3902.

Dewar, M.J.S. ve Thiel, W. (1977), "Grand States of Molecules 38. ¹The MNDO Method. Approximations and Parameters", J.Am.Chem.Soc., 99: 4899-4907.

Gilliam, R.D. (1970), Introduction to Physical Organic Chemistry, Edison-Wesley Publishing Co. Inc., USA.

Haines, E.W., Cook, L.G. ve Ball, S.J. (1956), "Gaseous Decomposition Products Formed by the Action of Light on Organic Sulfur.", J.Am.Chem.Soc., 78: 5213-5215.

Hanna, M.W. (1981), Quantum Mechanics in Chemistry, 3rd Ed., Benjamin/Cummings Pub. Co., Massachusetts.

Hansch, C. (1994), On the Future of QSAR Medicinal Chemistry for the 21st Century, Ed. Wermuth, C.G. with Koga, N., König, H. and Metcalf, B.W., Bacwell Scientific Publications, Oxford.

Hulst, R., Seyger, R.M., Duynhoven, J.P.M., Does, L., Noordermeer, J.W.M. ve Bantjes, A. (1999), "Vulcanization of Butadiene Rubber by Means of Cyclic Disulfides. 2.A2D Solid State HRMAS NMR Study on Cross-Link Structures in BR Vulcanizates", Macromolecules, 32: 7509-7520.

Hulst, R., Seyger, R.M., Duynhoven, J.P.M., Does, L., Noordermeer, J.W.M. ve Bantjes, A. (1999), "Vulcanization of Butadiene Rubber by Means of Cyclic Disulfides. 3.A2D Solid State HRMAS NMR Study on Accelerated Sulfur Vulcanizates of BR Rubber", Macromolecules, 32(22): 7521-7529.

Hummel, K. ve Rodriguez, F.J.S. (2000), "Evidence of Ionic Intermediates in Rubber Vulcanization Detected by On-Line Electric Current Measurements in Natural Rubber/Sulfur/Tetramethyl/Thiuram Monosulfide/Zinc Oxide and Comparison Mixtures", Polymer, 41: 3167-3172.

Johston, H.S. (1966), Gas Phase Reaction Rate Theory, New York, Ronald Press.

Kato, S. ve Morokuma, K. (1980), J. Chem. Phys., 73: 3900-3914.

Korchowiec, J. ve Uchimar, T. (1998), "Density Functional Study of Addition of Fluoromethyl Radicals to Fluoroethylenes: Estimation of Activation Energies", J.Phys.Chem., A-102: 2439-2442.

Körtvélyesi, T. (1992), "AM1 Studies on Alkyl and Allyl Radical Additions to Methyl-Substituted Ethenes on the β -Bond Scissions of the Radicals Formed", Theocem., 277: 135-146.

Krejsa, M.R. ve Koenig, J.L. (1992), "Solid State C-13 NMR Studies of Vulcanized Elastomers X. N-t-Butyl-2-Benzothiazole Sulfenamide Accelerated Sulfur Vulcanization of cis-Polyisoprene at 75.5 MHz", Rubber Chem. And Technology, 65: 427-443.

Kuribayashi, H.K. Koga, N. ve Morokuma, K. (1992), "An Ab-Initio MO Study on Ethylene and Propylene Insertion into the Ti-CH₃ Bond in CH₃TiCl₂" as a Model of Homogeneous Olefin Polymerization", J.Am.Chem.Soc., 114: 2359-2366.

Laidler, K.J. ve Meiser, J.H. (1982), Physical Chemistry, The Benjamin/Cummings Publishing Company Inc., California.

Levine, I.N. (1983), Quantum Chemistry, Allyn and Bacon Inc., Boston.

Levine, I.N. (1988), Physical Chemistry, 3rd Ed., Mc Graw Hill Book Company, Singapore.

Linning, J.F., Park, J.E. ve Wall, A.L., (1960), "Reaction of Sulfur, Hydrogen Sulfide and Accelerators with Propylene and Butadien", J.Research N.B.S., 65 A: 82-85.

Lowe, J.P. (1993), Quantum Chemistry, 2nd Ed., Academic Press, USA.

Maltman, K.R., Tschuikow-Roux, E. ve Jung, K.H. (1974), "A Modified Semi-Ion Pair Model for the Evaluation of Activation Energies of Four-Center Addition Reactions of Hydrogen Halides to Olefins.", J.Phys.Chem., 78(10): 1035-1040.

March, J. (1985), *Advanced Organic Chemistry*, 3rd Ed., John Wiley and Sons, USA: 673-675.

Mari, F., Lahti, P.M. ve McEwen W.E. (1992), "A Theoretical Study of the Wittig Olefination Reaction: MNDO-PM3 Treatment of the Wittig Half-Reaction of Unstabilized Ylides with Aldehydes¹", *J.Am.Chem.Soc.*, 114: 813-821.

Mathew, G., Pillai, P.V. ve Kuriakose, A.P. (1992), "Studies on a New Binary Accelerator System for the Sulfur Vulcanization of Styrene-Butadiene Rubber", *Rubber Chem. and Technology.*, 65: 277-292.

Moore, W.J. (1983), *Basic Physical Chemistry*, Prentice Hall Inc., USA.

Morrison, N.J. (1984), "The Formation of Crosslink Precursors in the Sulfur Vulcanization of Natural Rubber", *Rubber Chem. and Technology*, 57: 97-103.

Nirmalakhandan, N. ve Speece, R.E. (1988), "Structure-Activity Relationship", *Environ. Sci. Technol.*, 22(6):606.

Patai, S. (1974), *The Chemistry of the Thiol Group*, Ed. Patai S., London, 153-155.

Pauling, L. (1960), *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd Ed., New York, Cornell University Press, Ithaca.

Sakaki, S., Mizoe, N., Musashi, Y., Biswas, B. ve Sugimoto, M. (1998), "Is a Transition State Planar or Nonplanar in Oxidative Additions of C-H, Si-H, C-C and Si-C σ -Bonds to $\text{Pt}(\text{CH}_3)_2$? A Theoretical Study", *J.Phys.Chem.*, A-102: 8027-8036.

Seyger, R.M., Hulst, R., Duynhoven, J.P.M., Winters, R., Does, L., Noordermeer, J.W.M. ve Bantjes, A. (1999), "Vulcanization of Butadiene Rubber by Means of Cyclic Disulfides. 1.A2D NMR Study on the Cross-Link Structure of a BR Model Compound Vulcanizate", *Macromolecules*, 32: 7504-7508.

Stewart, J.J.P. (1990), *Reviews in Computational Chemistry*, Edited by Lipkowitz, K.B., Boyd, D.B., VCH Publishers Inc., USA, 1: 45-81.

Sugimoto, K. ve Ando, W., OAE. (1963), "The Radiation-Induced Addition of Hydrogen Sulfide to Propylene", *Bull. Chem. Soc.*, 37(3): 365-368.

Sverdlov, L.M., Kovner, M.A. ve Krainov, E.P. (1974), *Vibrational Spectra of Polyatomic Molecules*, John Wiley and Sons, Israel.

Tschuikow-Roux. ve Maltman, K.R. (1975), "Application of the Modified Semi-Ion Pair Model for the Evaluation of Activation Energies for HX (X=F, Cl, Br, I, OH) Addition to Olefins.", *Int. J. Chem. Kin.*, 7: 363-379.

Turro, N.J. (1978), *Modern Molecular Photochemistry*, The Benjmin/Cummings Pub.Co.Inc., Canada.

Versloot, P., Haasnoot, J.G., Reedijk, J., Duin, M.V., Duynstee, E.F.J. ve Put, J. (1992), "Sulfur Vulcanization of Simple Model Olefins, Part I: Characterization of Vulcanization Products of 2,3-Dimethyl-2-butene", *Rubber Chem. and Technology.*, 65: 343-349.

Villa J., Corchado, J.C., Gonzales-Lafont, A., Lluch, J.M. ve Truhlar, D.G. (1999), "Variational Transition-State Theory with Optimized Orientation of the Dividing Surface and Semiclassical Tunneling Calculations for Deuterium and Muonium Kinetic Isotope Effects in the Free Radical Association Reaction $H+C_2H_4 \rightarrow C_2H_5$ ", *J.Phys.Chem.*, A-103: 5061-5074.

Villa, J., Gonzales-Lafont, A. ve Lluch, J.M. (1997), "Understanding the Activation Energy Trends for the $C_2H_4+OH \rightarrow C_2H_4OH$ Reaction by Using Canonical Variational Transition State Theory", *J.Chem.Phys.*, 107(18): 7266-7274.

Weast, R.C. (1975), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Ed., USA.

Wong, M.W. ve Radom, L. (1998), "Radical Addition to Alkenes: Further Assessment of Theoretical Procedures", *J.Phys.Chem.*, A 102: 2237-2245.

Wunsch, E., Sodupe, M., Lluch, J.M., Olivia, A. ve Bertran, J. (1988), "Theoretical Study of the Addition of Bromine Atoms to Monosubstituted and Disubstituted Derivatives of Ethylene", *Theochem.*, 170: 225-232.

Xu, Z.F., Fang, D.C. ve Fu, X.Y. (1994), "Ab Initio Studies on the Mechanism of the Cycloaddition Reaction of Fluoroketene with Imines: Substituent Effects", *Theochem.*, 305: 191-196.

Zerner, M.C. (1990), *Reviews in Computational Chemistry*, Edited by Lipkowitz, K.B., Boyd, D.B., VCH Publishers Inc., USA, 1 : 313-329.

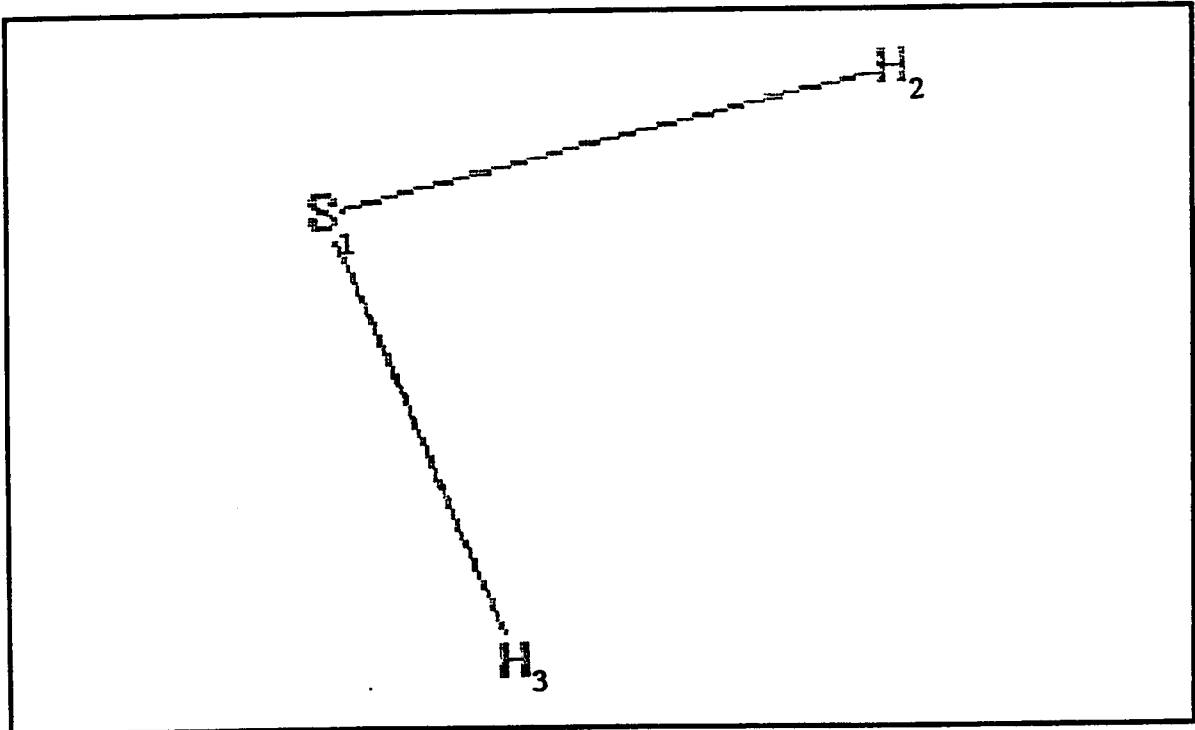
Zhou, W., Cui, Y.P. ve Tang T.H. (1991), "A Theoretical Study of Markovnikov and anti-Markovnikov Protonation of Olefines by HeH^+ ", *Theochem.*, 230: 401-418.

Zipse, H., He, J., Houk, K.N. ve Giese, B. (1991), "On the Transition States of Electrophilic Radical Additions to Alkenes", *J.Am.Chem.Soc.*, 113: 4324-4325.

Zümreoğlu-Karan, B., Bozkurt, Ç. ve İmamoğlu, Y. (1992), Degradation of Sulfur Crosslinked cis-1,4-Polybutadiene by Metathesis Catalysts", *J.Polymer.*, 24(1): 25-29.



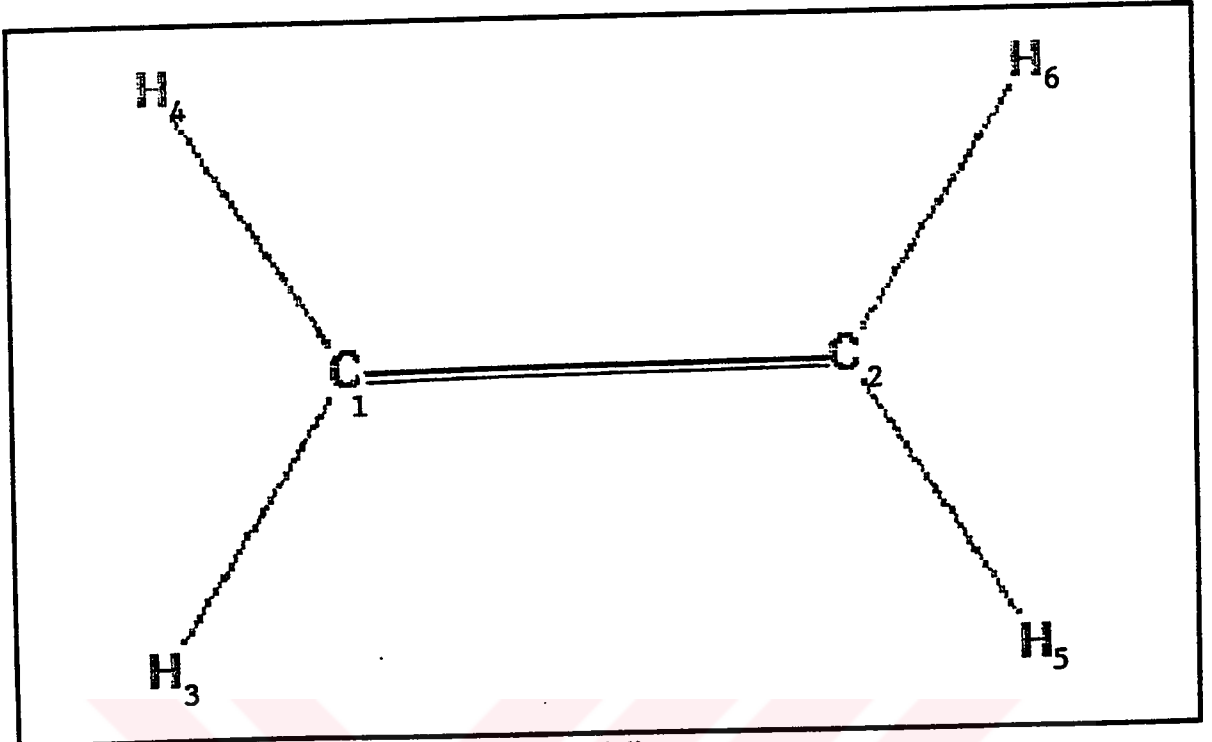
EK 1



Ek 1.1(a) HSH molekülünün geometrik modeli

Ek 1.1(b) HSH molekülünün Z-matrisi

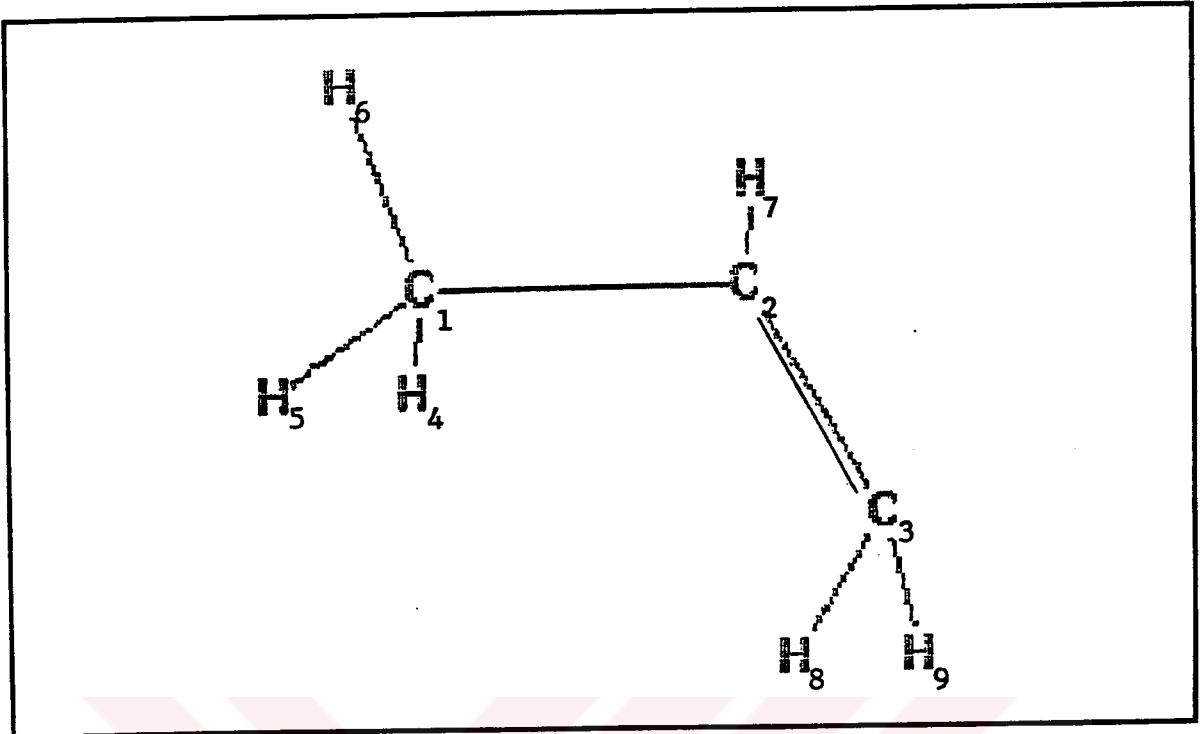
PM3 PRECISE GNORM=0.1									
S	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
H	1.340000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
H	1.340000	1	109.500000	1	0.000000	0	1	2	0
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0



Ek 1.2(a) Etilen molekülünün geometrik modeli

Ek 1.2(b) Etilen molekülünün Z-matrisi

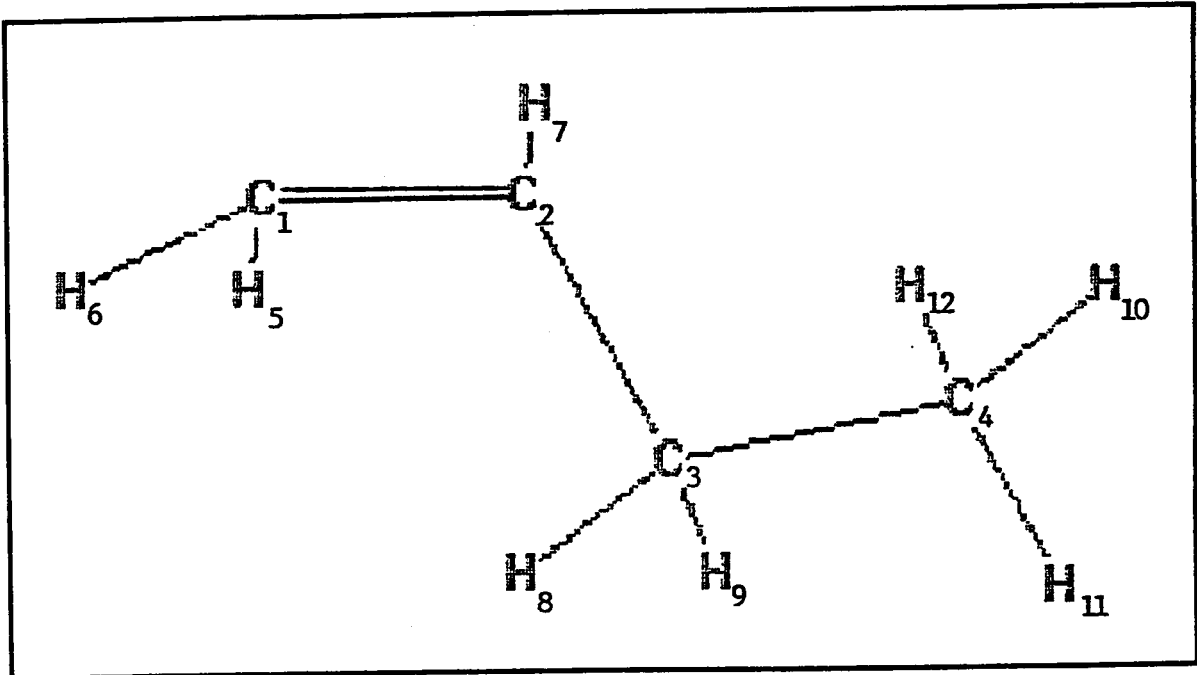
PM3 PRECISE GNORM=0.1									
C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.340000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
H	1.080000	1	120.000000	1	0.000000	0	1	2	0
H	1.080000	1	120.000000	1	180.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	120.000000	1	0.000000	1	2	1	3
H	1.080000	1	120.000000	1	180.000000	1	2	1	3
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0



Ek 1.3(a) Propen molekülünün geometrik modeli

Ek 1.3(b) Propen molekülünün Z-matrisi

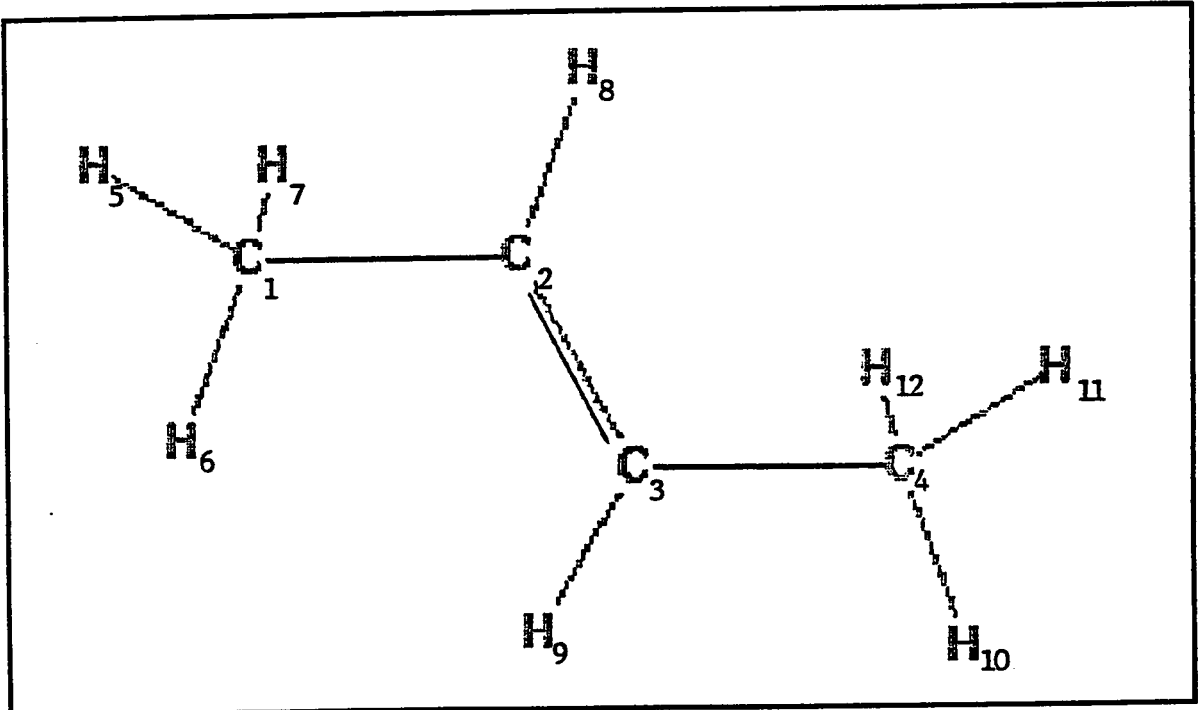
PM3 PRECISE GNORM=0.1									
C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.340000	1	120.000000	1	0.000000	0	2	1	0
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	120.000000	1	2	1	3
H	1.080000	1	120.000000	1	60.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	120.000000	1	-60.000000	1	3	2	1
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0



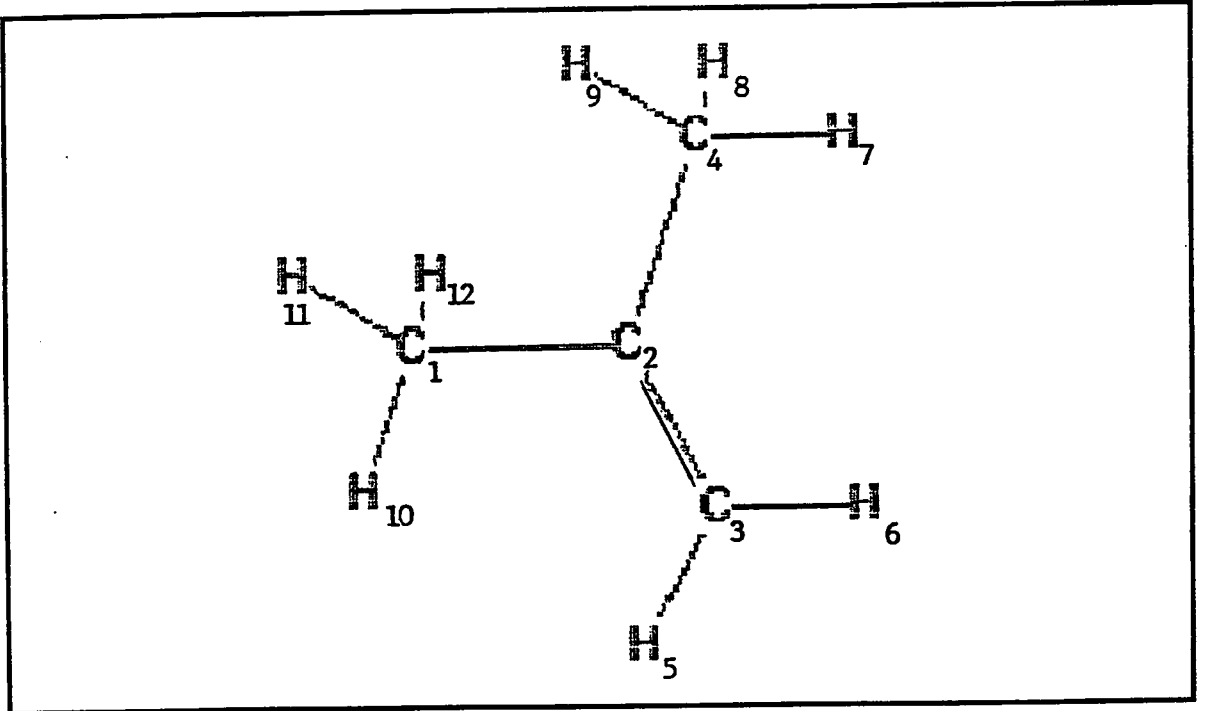
Ek 1.4(a) 1-Büten molekülünün geometrik modeli

Ek 1.4(b) 1-Büten molekülünün Z-matrisi

PM3 PRECISE GNORM=0.1									
C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.340000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	120.000000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	120.000000	1	60.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	120.000000	1	-60.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	120.000000	1	120.000000	1	2	1	3
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	4	3	2
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

Ek 1.5(a) *trans*-2-büten molekülünün geometrik modeliEk 1.5(b) *trans*-2-büten molekülünün Z-matrisi

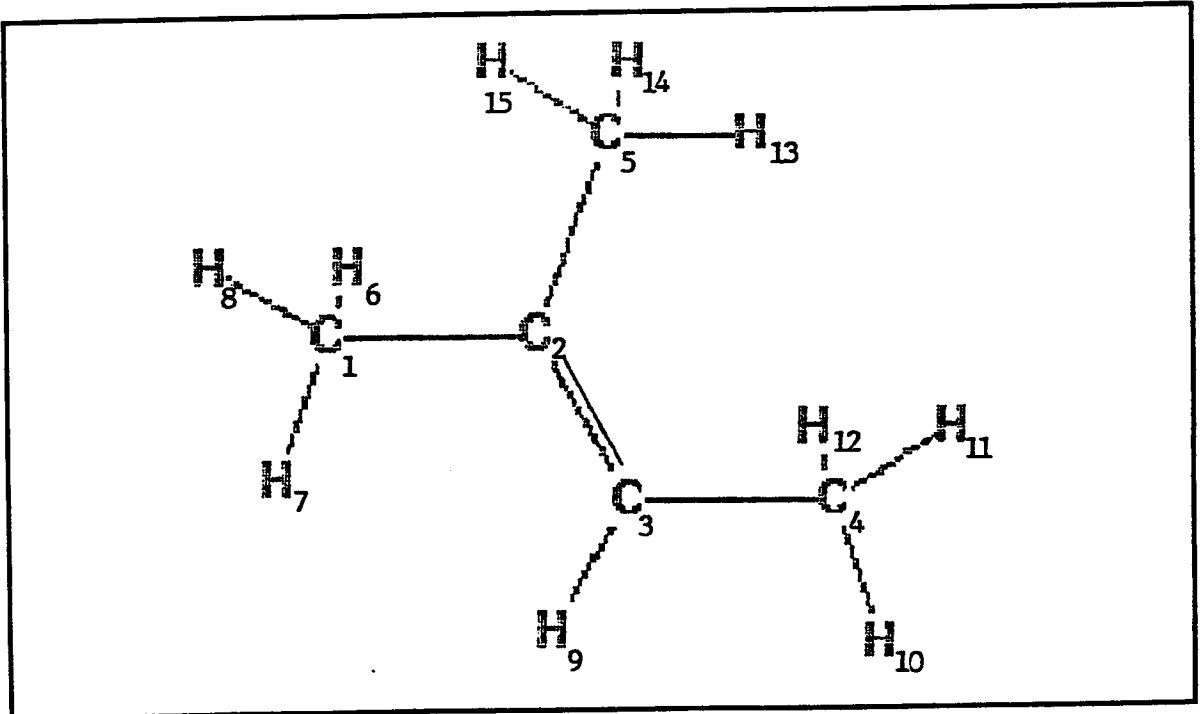
PM3 PRECISE GNORM=0.1									
C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.340000	1	120.000000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.540000	1	120.000000	1	180.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	-120.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	0.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	120.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	2	1	3
H	1.080000	1	120.000000	1	0.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	4	3	2
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0



Ek 1.6(a) İzobüten molekülünün geometrik modeli

Ek 1.6(b) İzobüten molekülünün Z-matrisi

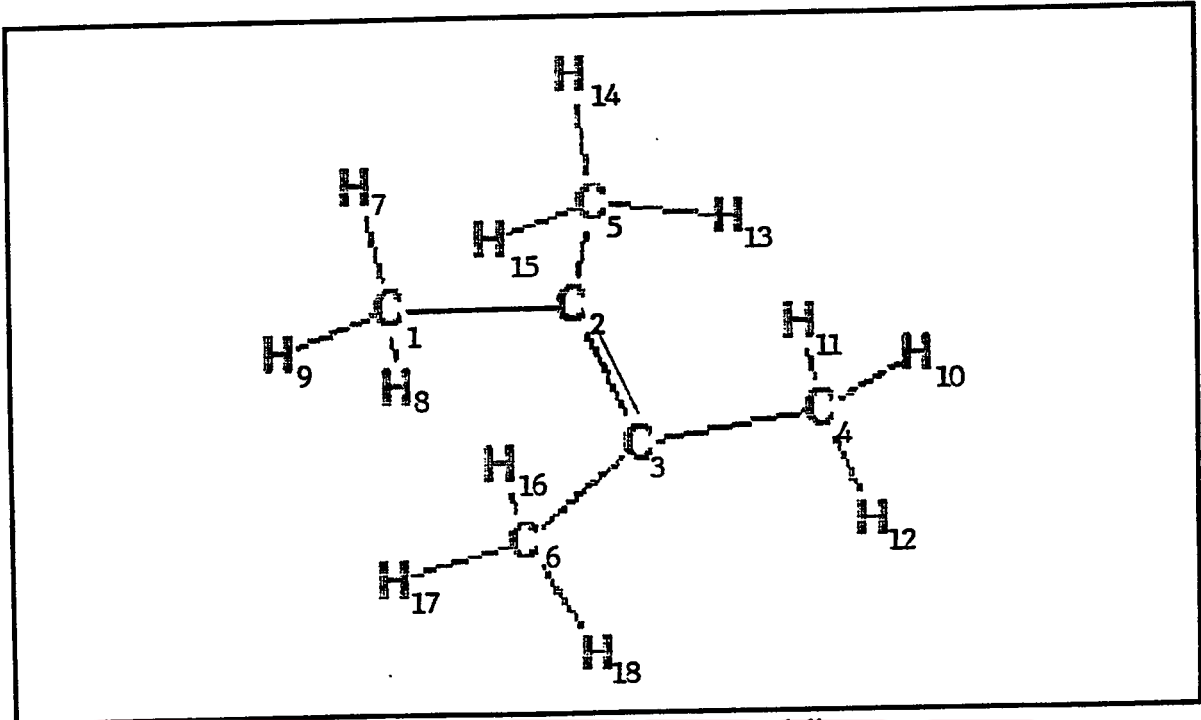
PM3 PRECISE GNORM=0.1									
C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.340000	1	120.000000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	2	1	3
H	1.080000	1	120.000000	1	180.000000	1	3	2	4
H	1.080000	1	120.000000	1	0.000000	1	3	2	4
H	1.080000	1	109.500000	1	0.000000	1	4	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-120.000000	1	4	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	120.000000	1	4	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	0.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-120.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	120.000000	1	1	2	3
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0



Ek 1.7(a) 2-Metil-2-büten molekülünün geometrik modeli

Ek 1.7(b) 2-Metil-2-büten molekülünün Z-matrisi

PM3 PRECISE GNORM=0.1									
C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.340000	1	120.000000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.540000	1	120.000000	1	-180.000000	1	3	2	1
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	2	1	3
H	1.080000	1	109.500000	1	120.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	0.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-120.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	120.000000	1	0.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	-180.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	5	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	5	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	5	2	1
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

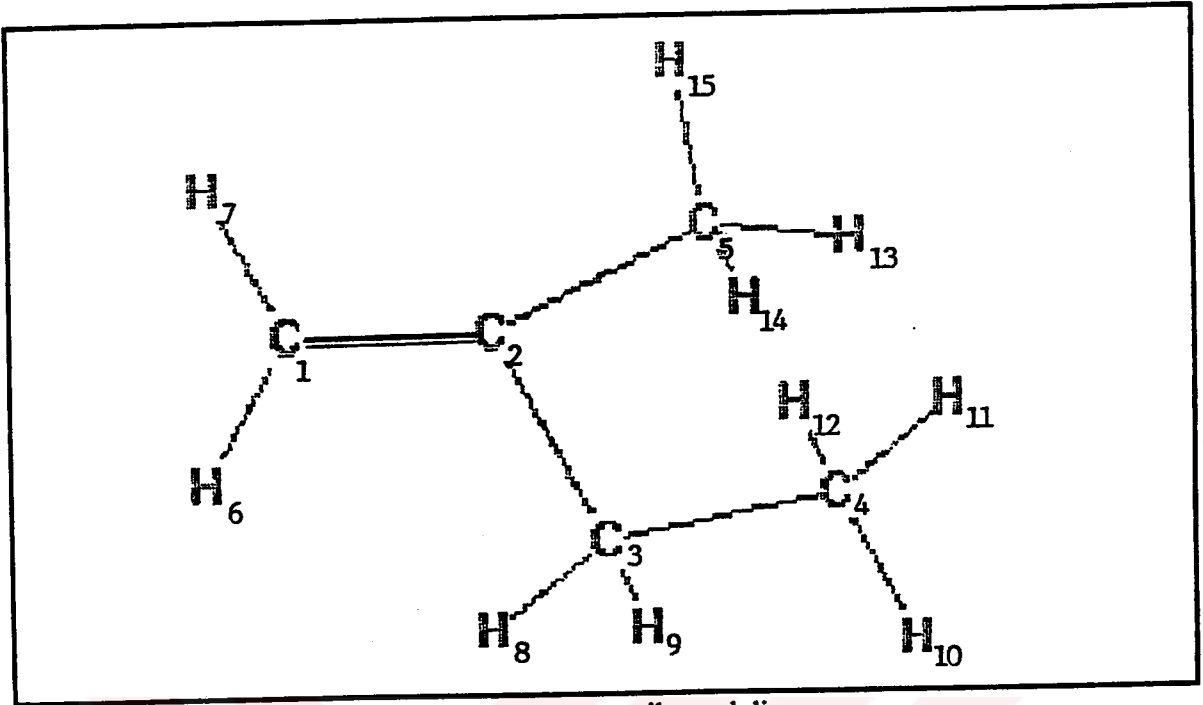


Ek 1.8(a) 2,3-Dimetil-2-büten molekülünün geometrik modeli

Ek 1.8(b) 2,3-Dimetil-2-büten molekülünün Z-matrisi

PM3 PRECISE GNORM=0.1

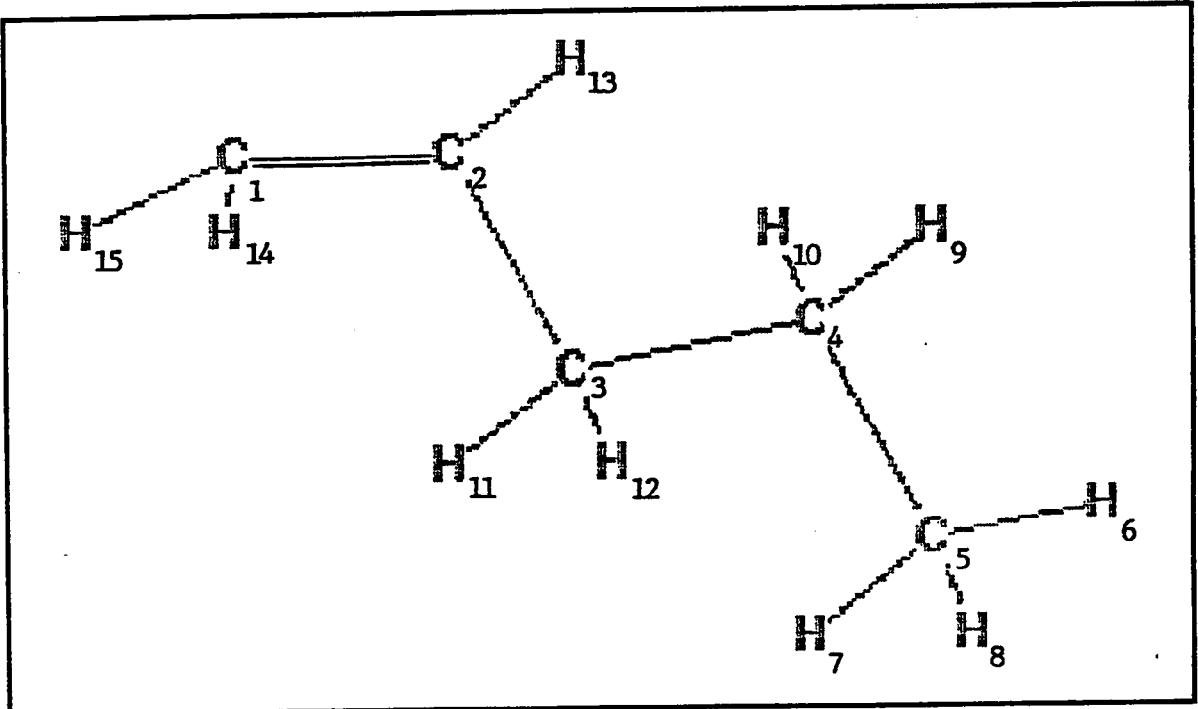
C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.340000	1	120.000000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	3	2	1
C	1.540000	1	120.000000	1	120.000000	1	2	1	3
C	1.540000	1	120.000000	1	60.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	5	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	5	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	5	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	6	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	6	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	6	3	2
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0



Ek 1.9(a) 2-Metil-1-büten molekülünün geometrik modeli

Ek 1.9(b) 2-Metil-1-büten molekülünün Z-matrisi

PM3 PRECISE GNORM=0.1									
C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.340000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	120.000000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	3	2	1
C	1.540000	1	120.000000	1	-120.000000	1	2	1	3
H	1.080000	1	120.000000	1	0.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	120.000000	1	180.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	5	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	5	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	5	2	1
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

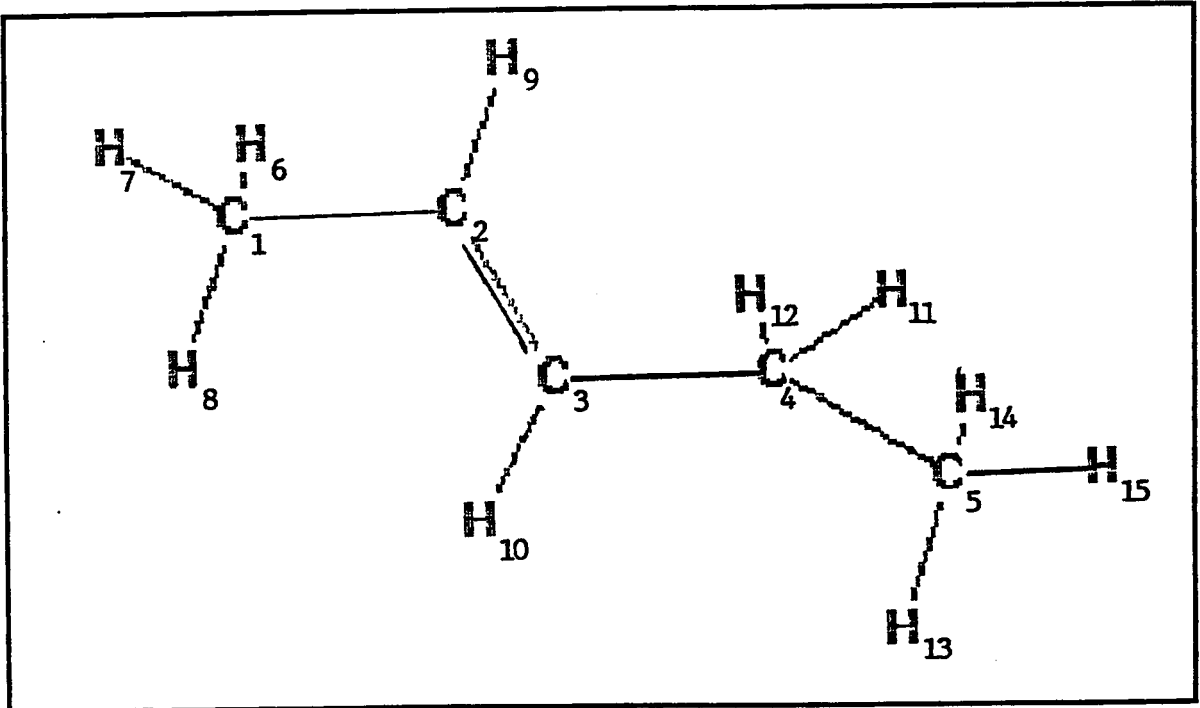


Ek 1.10(a) 1-Penten molekülünün geometrik modeli

Ek 1.10(b) 1-Penten molekülünün Z-matrisi

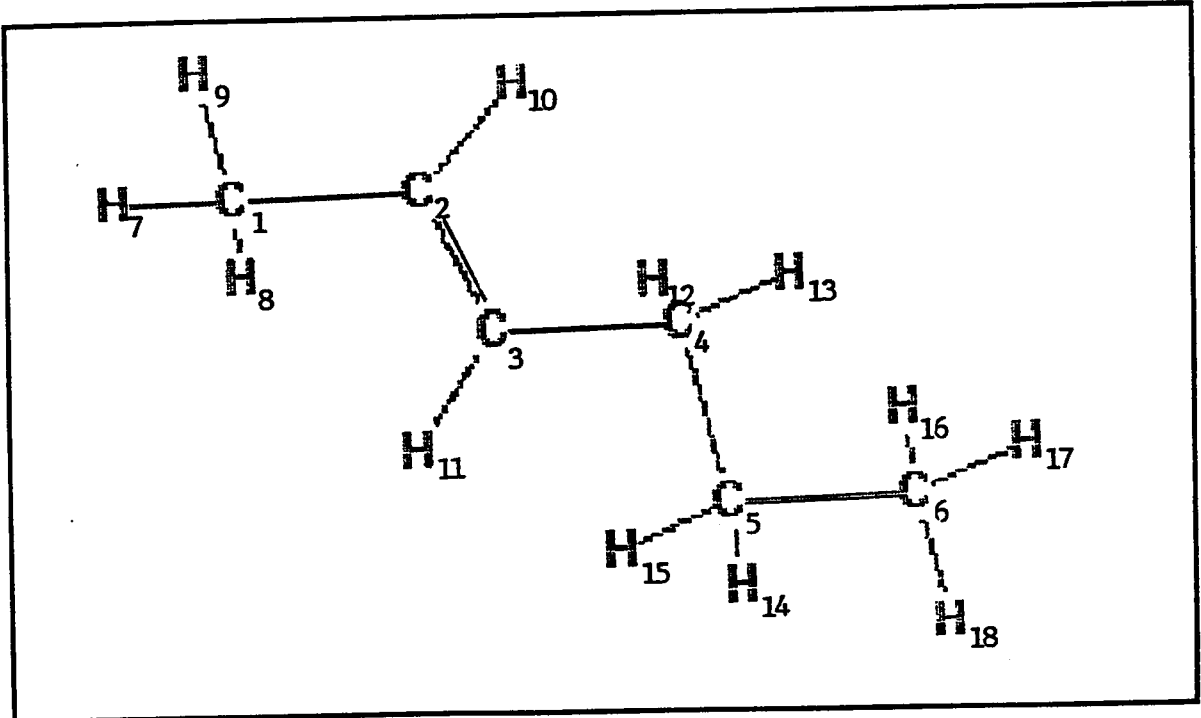
PM3 PRECISE GNORM=0.1

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.340000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	120.000000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	3	2	1
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	120.000000	1	4	5	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-120.000000	1	4	5	3
H	1.080000	1	109.500000	1	120.000000	1	3	4	2
H	1.080000	1	109.500000	1	-120.000000	1	3	4	2
H	1.080000	1	109.500000	1	120.000000	1	2	3	1
H	1.080000	1	120.000000	1	60.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	120.000000	1	-60.000000	1	1	2	3
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

Ek 1.11(a) *trans*-2-Penten molekülünün geometrik modeliEk 1.11(b) *trans*-2-Penten molekülünün Z-matrisi

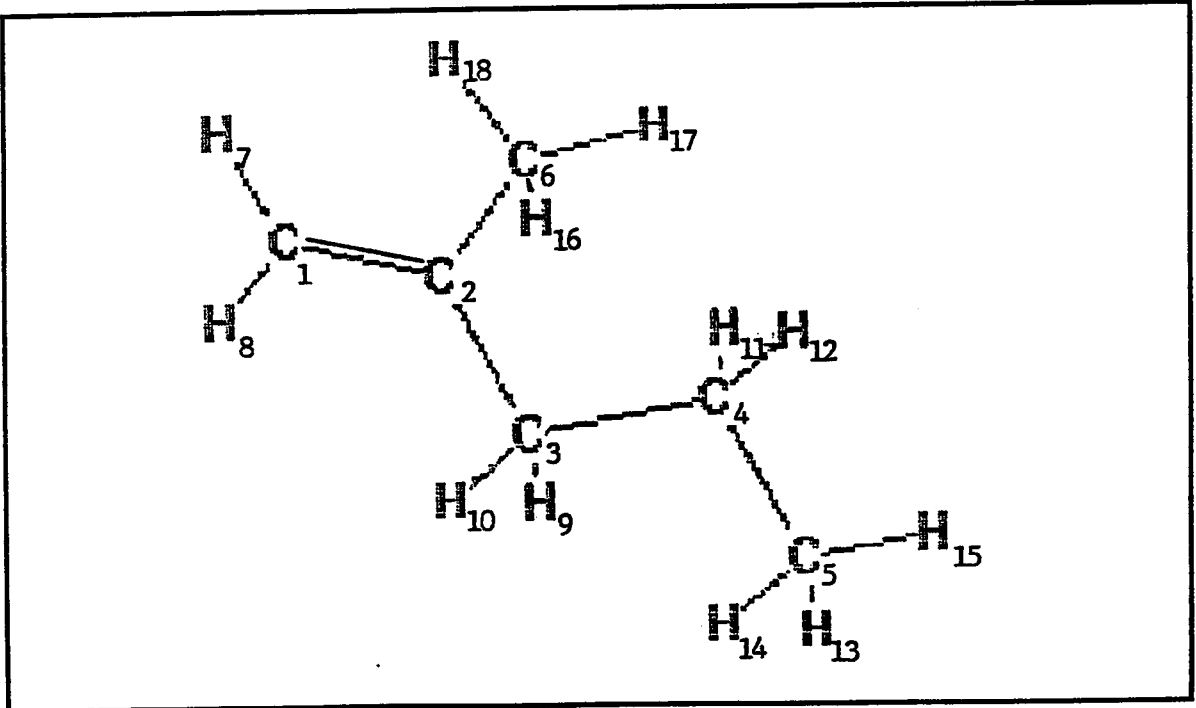
PM3 PRECISE GNORM=0.1

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.340000	1	120.000000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.540000	1	120.000000	1	180.000000	1	3	2	1
C	1.540000	1	109.500000	1	120.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	120.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-120.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	0.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	2	1	3
H	1.080000	1	120.000000	1	0.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	5	4	3
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

Ek 1.12(a) *trans*-2-Hekzen molekülünün geometrik modeliEk 1.12(b) *trans*-2-Hekzen molekülünün Z-matrisi

PM3 PRECISE GNORM=0.1

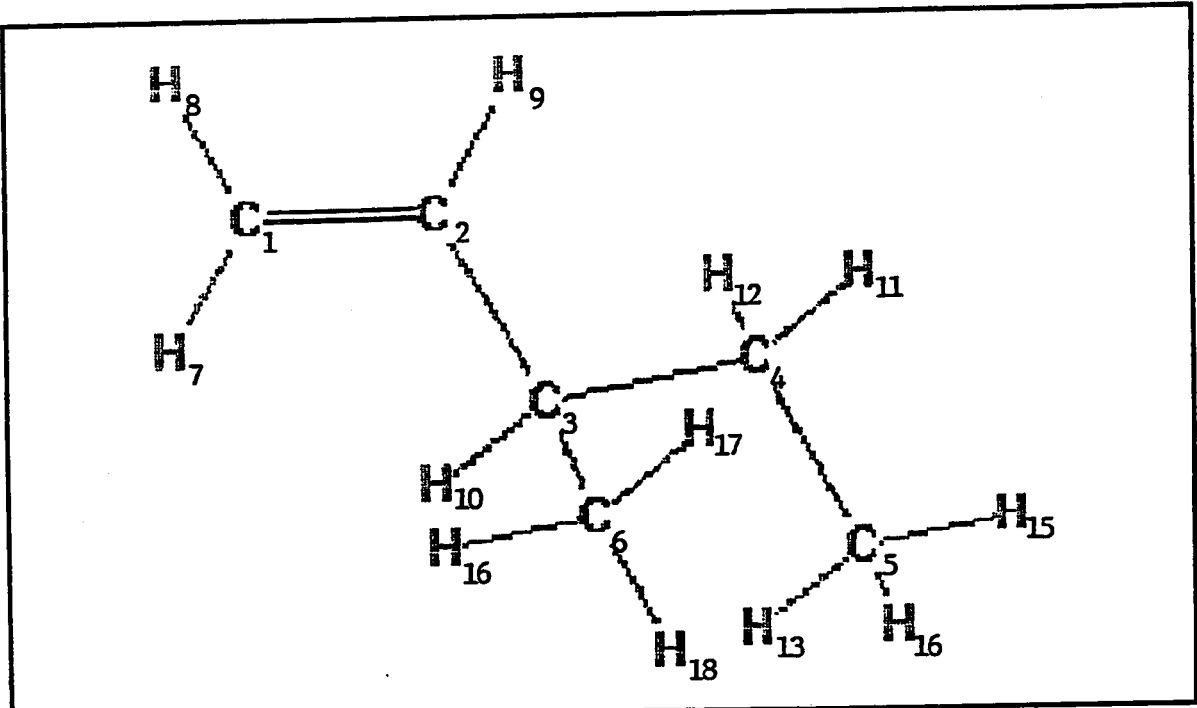
C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.340000	1	120.000000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.540000	1	120.000000	1	180.000000	1	3	2	1
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	4	3	2
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-80.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	0.000000	1	2	3	4
H	1.080000	1	120.000000	1	0.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	-80.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	6	5	4
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	6	5	4
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	6	5	4
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0



Ek 1.13(a) 2-Metil-1-penten molekülünün geometrik modeli

Ek 1.13(b) 2-Metil-1-penten molekülünün Z-matrisi

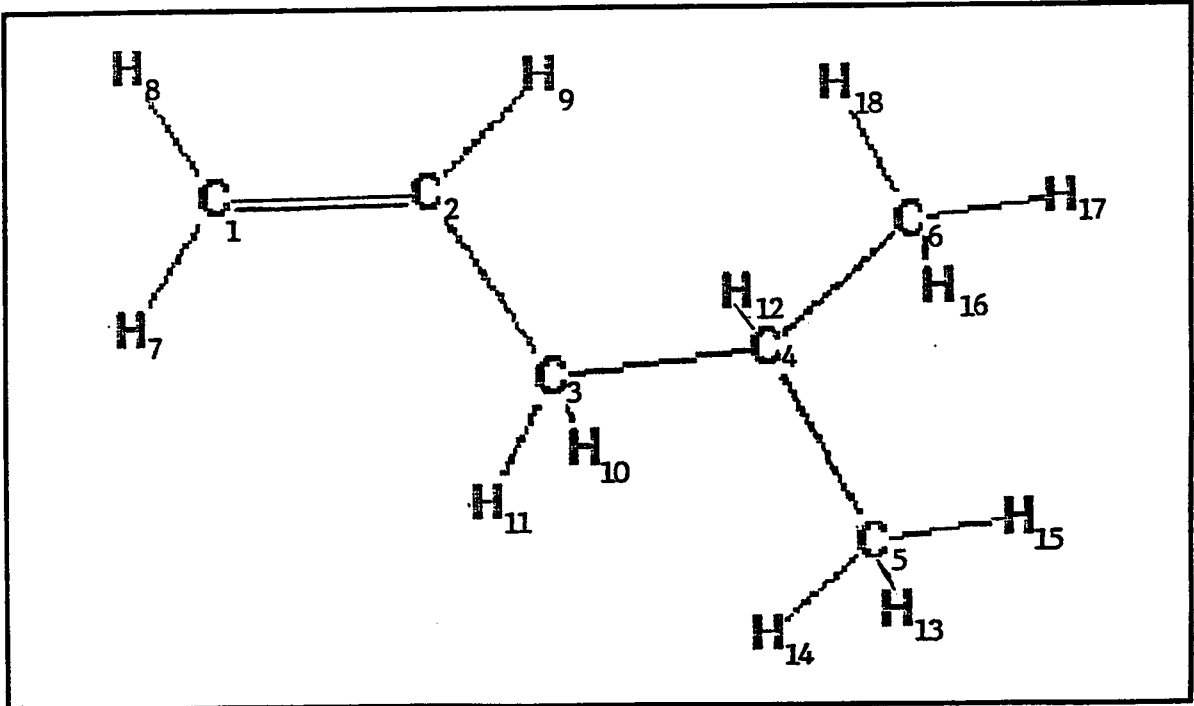
PM3 PRECISE GNORM=0.1									
C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.340000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	120.000000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.540000	1	109.500000	1	-120.000000	1	3	2	1
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	4	3	2
C	1.540000	1	120.000000	1	180.000000	1	2	1	3
H	1.080000	1	120.000000	1	-180.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	120.000000	1	0.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	120.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	0.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	120.000000	1	60.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	6	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	6	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	6	2	3
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0



Ek 1.14(a) 3-Metil-1-penten molekülünün geometrik modeli

Ek 1.14(b) 3-Metil-1-penten molekülünün Z-matrisi

PM3 PRECISE GNORM=0.1									
C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.340000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	120.000000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	3	2	1
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	4	3	2
C	1.540000	1	109.500000	1	-60.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	120.000000	1	0.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	120.000000	1	180.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	120.000000	1	180.000000	1	2	1	3
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	6	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	6	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	6	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	6	3	2
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

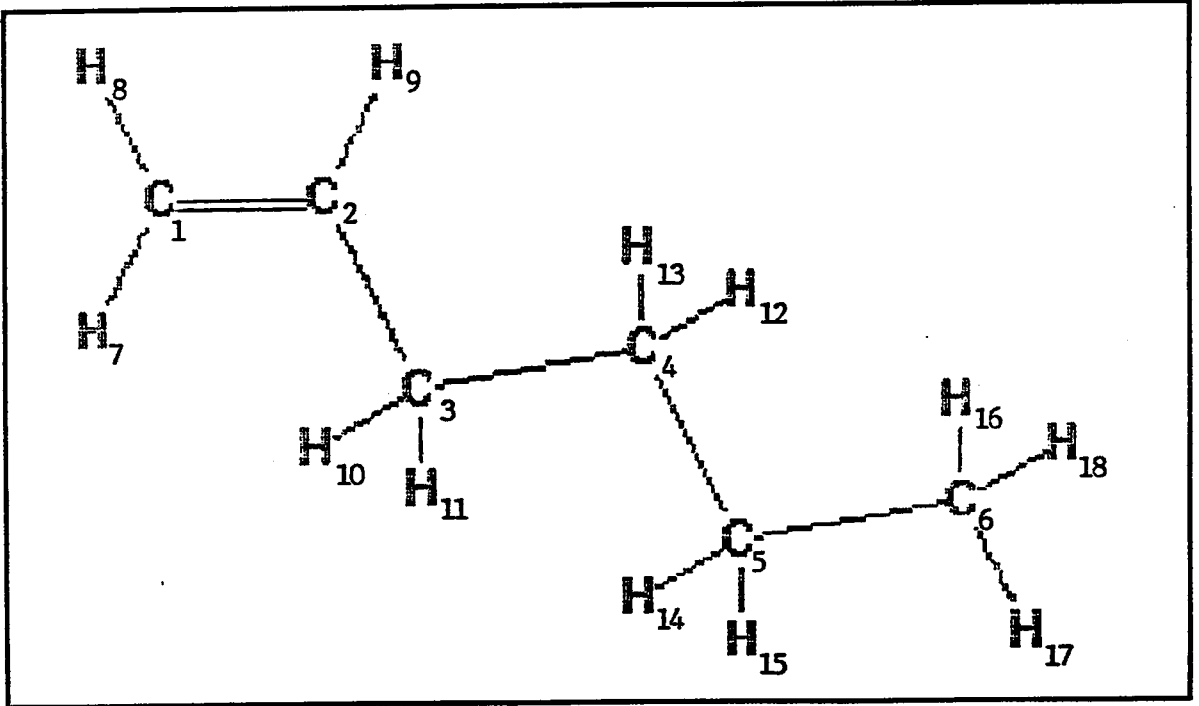


Ek 1.15(a) 4-Metil-1-penten molekülünün geometrik modeli

Ek 1.15(b) 4-Metil-1-penten molekülünün Z-matrisi

PM3 PRECISE GNORM=0.1

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.340000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	120.000000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.540000	1	109.500000	1	-180.000000	1	3	2	1
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	4	3	2
C	1.540000	1	109.500000	1	-60.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	120.000000	1	0.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	120.000000	1	180.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	25.000000	1	2	3	4
H	1.080000	1	120.000000	1	85.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	120.000000	1	-30.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	6	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	6	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	6	4	3
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

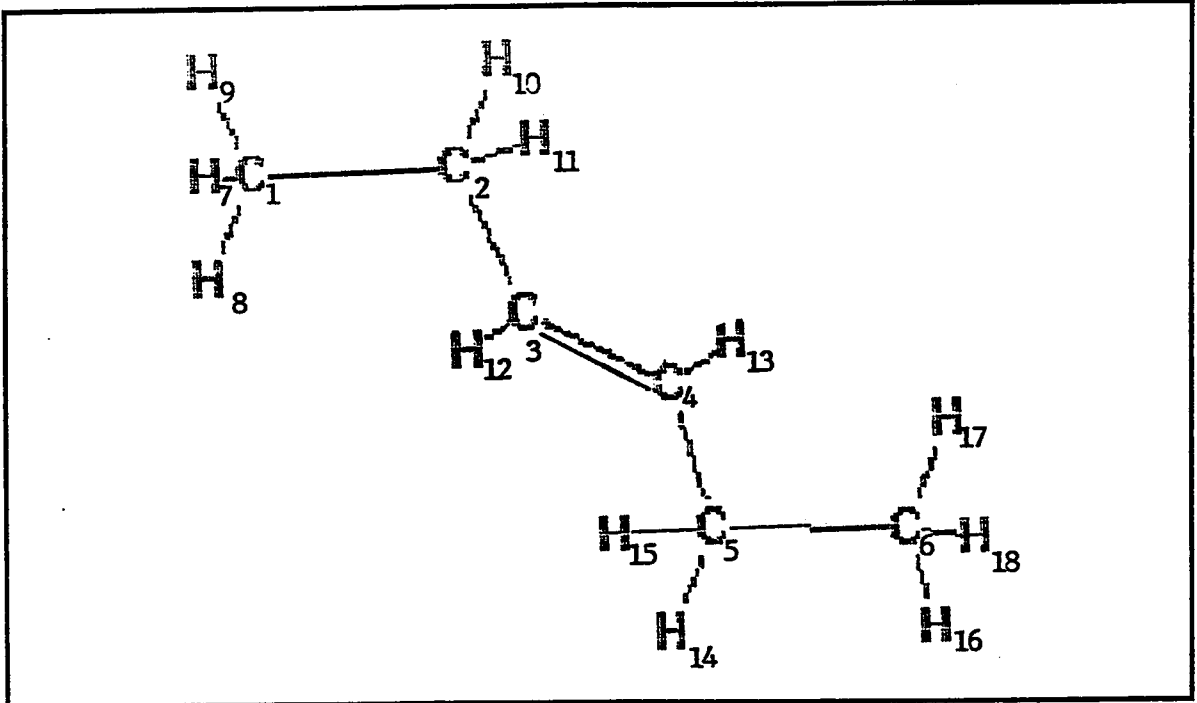


Ek 1.16(a) 1-Hekzen molekülünün geometrik modeli

Ek 1.16(b) 1-Hekzen molekülünün Z-matrisi

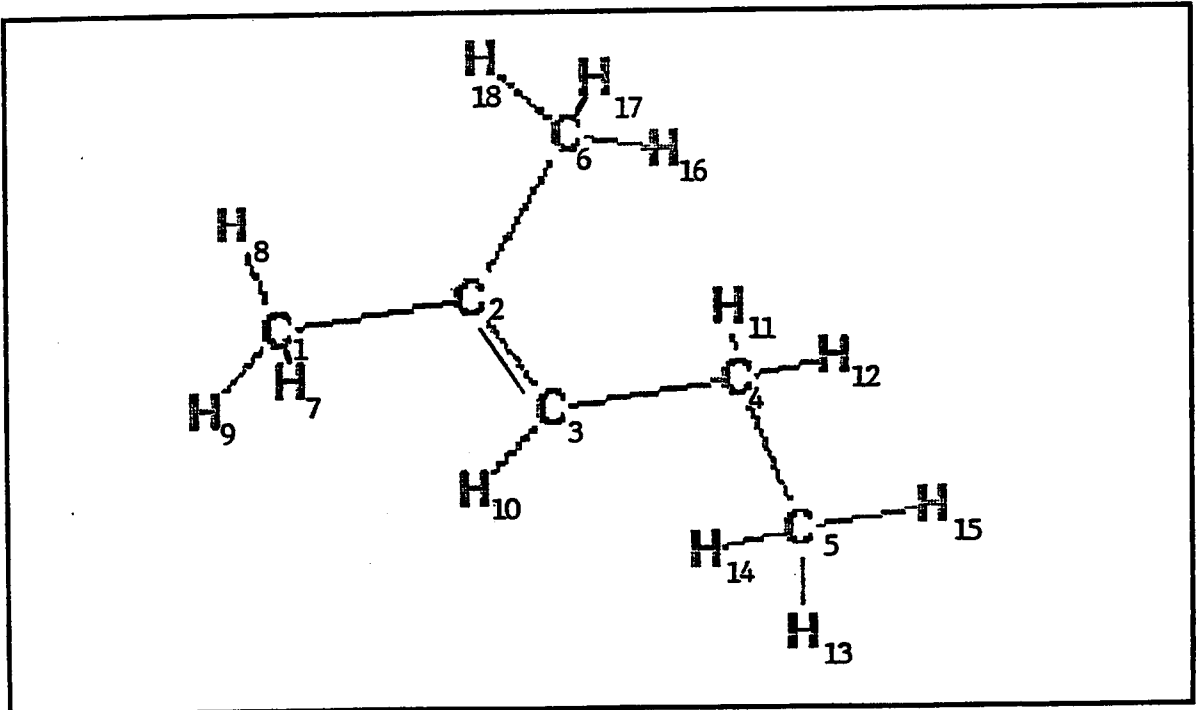
PM3 PRECISE GNORM=0.1

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.340000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	120.000000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.540000	1	109.500000	1	-160.000000	1	3	2	1
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	4	3	2
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	120.000000	1	0.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	120.000000	1	180.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	120.000000	1	20.000000	1	2	3	4
H	1.080000	1	109.500000	1	80.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	-40.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	6	5	4
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	6	5	4
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	6	5	4
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

Ek 1.17(a) *trans*-3-Hekzen molekülünün geometrik modeliEk 1.17(b) *trans*-3-Hekzen molekülünün Z-matrisi

PM3 PRECISE GNORM=0.1

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	109.500000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.340000	1	120.000000	1	180.000000	1	3	2	1
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	4	3	2
C	1.540000	1	109.500000	1	-180.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-120.000000	1	2	3	4
H	1.080000	1	109.500000	1	0.000000	1	2	3	4
H	1.080000	1	120.000000	1	-60.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	120.000000	1	-0.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	120.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-0.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-180.000000	1	6	5	4
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	6	5	4
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	6	5	4
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

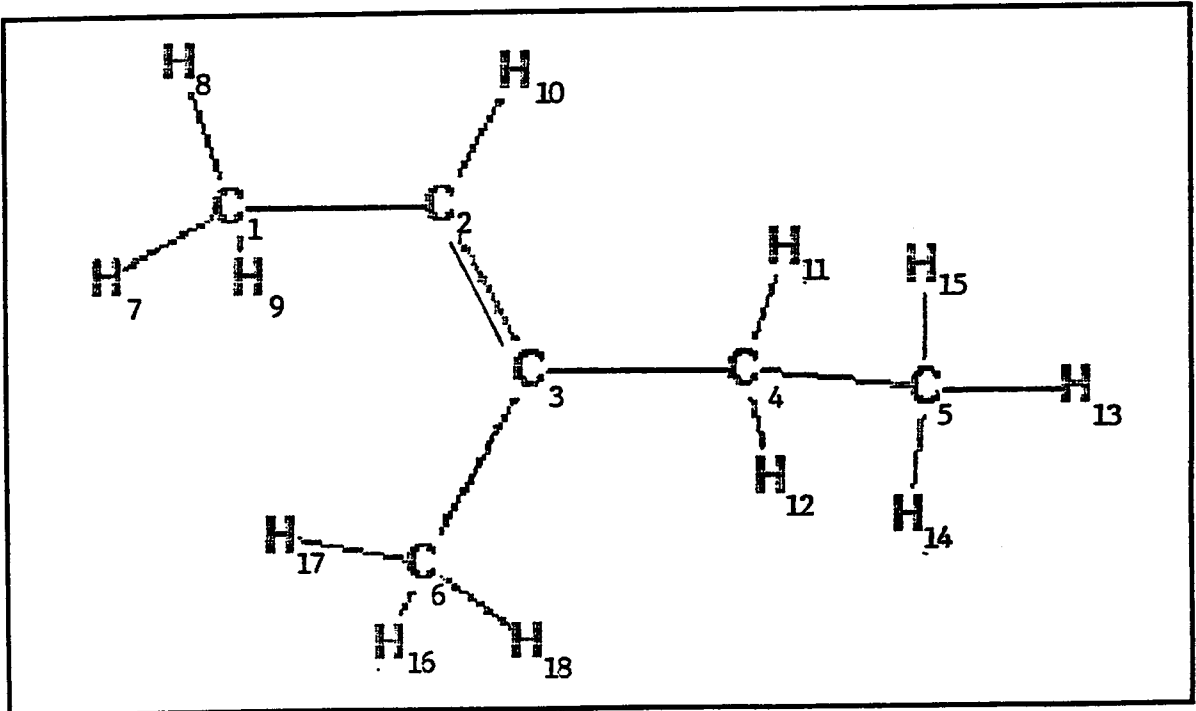


Ek 1.18(a) 2-Metil-2-penten molekülünün geometrik modeli

Ek 1.18(b) 2-Metil-2-penten molekülünün Z-matrisi

PM3 PRECISE GNORM=0.1

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.340000	1	120.000000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.540000	1	120.000000	1	180.000000	1	3	2	1
C	1.540000	1	109.500000	1	-180.000000	1	4	3	2
C	1.540000	1	120.000000	1	0.000000	1	2	3	4
H	1.080000	1	109.500000	1	-90.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	30.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	30.000000	1	3	4	5
H	1.080000	1	109.500000	1	80.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	80.000000	1	6	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	6	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-180.000000	1	6	2	3
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

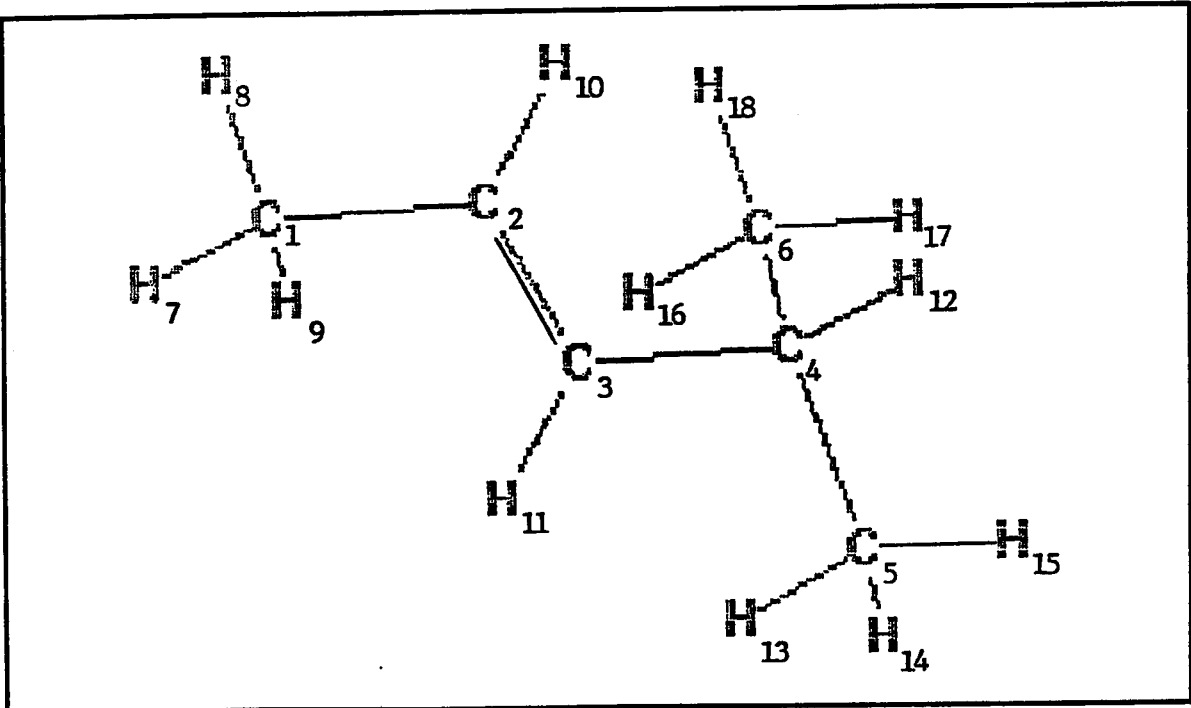


Ek 1.19(a) 3-Metil-2-penten molekülünün geometrik modeli

Ek 1.19(b) 3-Metil-2-penten molekülünün Z-matrisi

PM3 PRECISE GNORM=0.1

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.340000	1	120.000000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.540000	1	120.000000	1	180.000000	1	3	2	1
C	1.540000	1	109.500000	1	95.000000	1	4	3	2
C	1.540000	1	120.000000	1	0.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	120.000000	1	0.000000	1	2	3	4
H	1.080000	1	120.000000	1	-25.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	120.000000	1	-145.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	120.000000	1	6	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	0.000000	1	6	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	-120.000000	1	6	3	2
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0



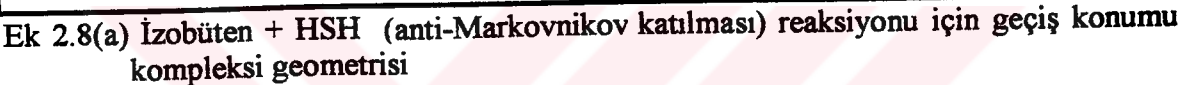
Ek 1.20(a) *trans*-4-Metil-2-penten molekülünün geometrik modeli

Ek 1.20(b) *trans*-4-Metil-2-penten molekülünün Z-matrisi

PM3 PRECISE GNORM=0.1									
C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.340000	1	120.000000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.540000	1	120.000000	1	180.000000	1	3	2	1
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	4	3	2
C	1.540000	1	109.500000	1	-60.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	120.000000	1	0.000000	1	2	3	4
H	1.080000	1	120.000000	1	0.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	6	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	6	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	6	4	3
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0



EK 2



Ek 2.8(b) İzobüten + HSH (anti-Markovnikov katılması) reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi Z-matrisi

```

NLLSQ PM3 PRECISE GNORM=0.1

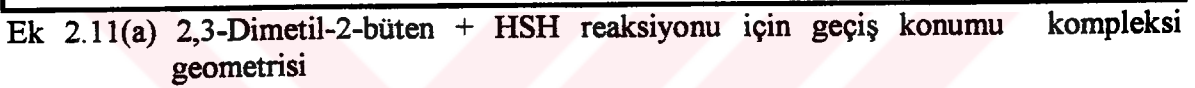
C      .0000000  0      .0000000  0      .0000000  0      0      0      0
C      1.5207461  1      .0000000  0      .0000000  0      1      0      0
C      1.5272096  1      111.402295  1      .0000000  0      2      1      0
C      1.5215224  1      109.853629  1      -121.892754  1      2      1      3
S      1.9000000  1      95.000000  1      110.000000  1      3      2      1
H      1.0986606  1      111.760208  1      61.735494  1      1      2      3
H      1.0982562  1      111.669546  1      -58.690419  1      1      2      3
H      1.0979101  1      111.044693  1      -178.443644  1      1      2      3
H      1.5100000  1      95.000000  1      0.000000  1      5      3      2
H      1.1056300  1      109.995599  1      -44.366548  1      3      2      1
H      1.1084148  1      109.966468  1      -160.777973  1      3      2      1
H      1.0983084  1      111.625900  1      63.602566  1      4      2      1
H      1.0978831  1      111.064725  1      -56.244397  1      4      2      1
H      1.0979937  1      111.592488  1      -176.054487  1      4      2      1
H      1.3400000  1      140.000000  1      -150.000000  1      5      3      2
O

```




```
NLLSQ PM3 PRECISE GNORM=0.1
```

[illegible]

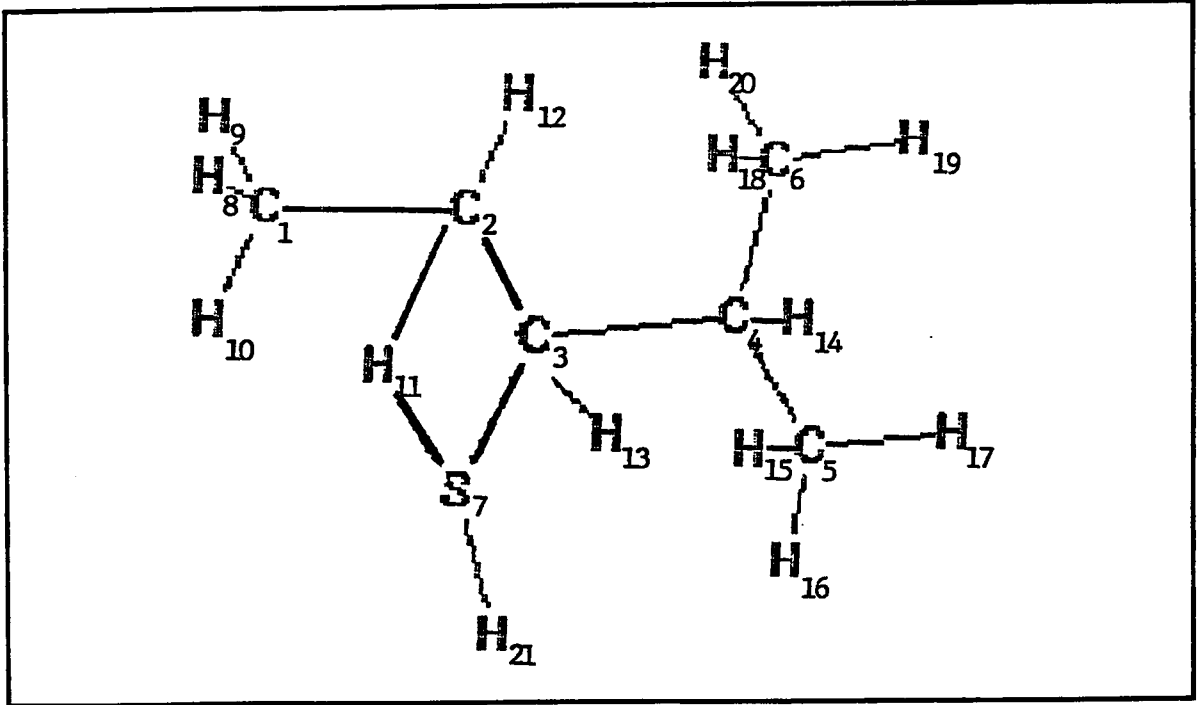


```

NLLSQ PM3 PRECISE GNORM=0.1

C      .00000000  0      .000000  0      .000000  0      0      0      0
C      1.5226395  1      .000000  0      .000000  0      1      0      0
C      1.5491884  1      111.739175  1      .000000  0      2      1      0
C      1.5248424  1      110.255428  1      -178.918518  1      3      2      1
C      1.5234573  1      109.408649  1      124.183101  1      2      1      3
C      1.5229835  1      111.294900  1      59.030568  1      3      2      1
S      1.9000000  1      90.000000  1      -50.975191  1      3      2      1
H      1.0969251  1      111.215080  1      -173.188453  1      1      2      3
H      1.0991351  1      111.427750  1      66.422620  1      1      2      3
H      1.1032908  1      110.832803  1      -52.999114  1      1      2      3
H      1.5000000  1      90.000000  1      0.000000  1      7      3      2
H      1.0983144  1      111.660746  1      66.491187  1      4      3      2
H      1.1035936  1      110.575285  1      -52.737210  1      4      3      2
H      1.0978548  1      111.679288  1      -172.521949  1      4      3      2
H      1.1022703  1      111.290629  1      -171.905180  1      5      2      1
H      1.0972562  1      110.963057  1      68.024321  1      5      2      1
H      1.0986309  1      111.841227  1      -51.891303  1      5      2      1
H      1.0991578  1      111.081813  1      72.400201  1      6      3      2
H      1.1034902  1      110.652224  1      -46.693081  1      6      3      2
H      1.0974648  1      111.931993  1      -167.494932  1      6      3      2
H      1.3400000  1      140.000000  1      -150.000000  1      7      3      2
O

```

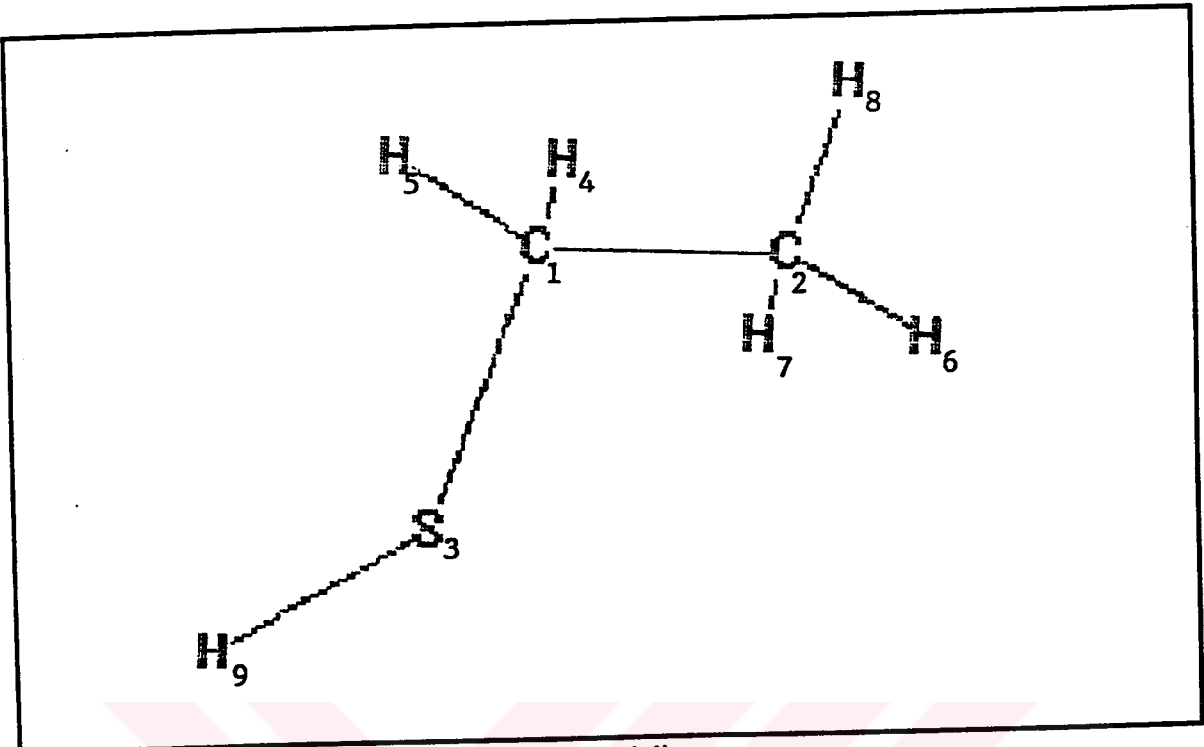
Ek 2.25(a) *trans*-4-Metil-2-penten + HSH reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi geometrisi

Ek 2.25(b) *trans*-4-Metil-2-penten + HSH reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi Z- matrisi

NUCLEONIC PROPERTIES (GNORM=1.1)									
C	1.0000000	0	1.0000000	0	1.0000000	0	1	1	0
C	1.5184363	1	1.0000000	0	1.0000000	0	1	1	0
C	1.5280186	1	112.427292	1	1.0000000	0	1	1	0
C	1.5378311	1	111.030370	1	183.140115	1	3	3	1
C	1.5217218	1	111.512332	1	177.232954	1	1	3	3
C	1.5233543	1	110.515870	1	-31.125930	1	1	1	1
H	1.8523811	1	91.000000	1	-59.546894	1	1	3	1
H	1.0978156	1	111.940843	1	-63.712707	1	1	3	3
H	1.0957134	1	111.891521	1	105.856435	1	1	3	3
H	1.1041170	1	110.747360	1	54.107447	1	1	1	3
H	1.8100000	1	91.000000	1	0.000000	1	1	3	1
H	1.1141212	1	108.734065	1	48.146353	1	1	3	1
H	1.1155466	1	109.144523	1	48.407307	1	3	3	1
H	1.1182694	1	108.048355	1	57.718506	1	1	3	3
H	1.0984993	1	111.698144	1	91.505468	1	3	1	3
H	1.0999698	1	111.501780	1	-50.918120	1	3	1	3
H	1.0977898	1	110.845964	1	-173.680545	1	3	1	3
H	1.0963398	1	111.721904	1	-63.400298	1	3	1	3
H	1.0671539	1	111.056572	1	101.548329	1	3	1	3
H	1.1022133	1	111.253539	1	54.513370	1	3	1	3
H	1.3303480	1	140.000000	1	-15.000000	1	3	1	3



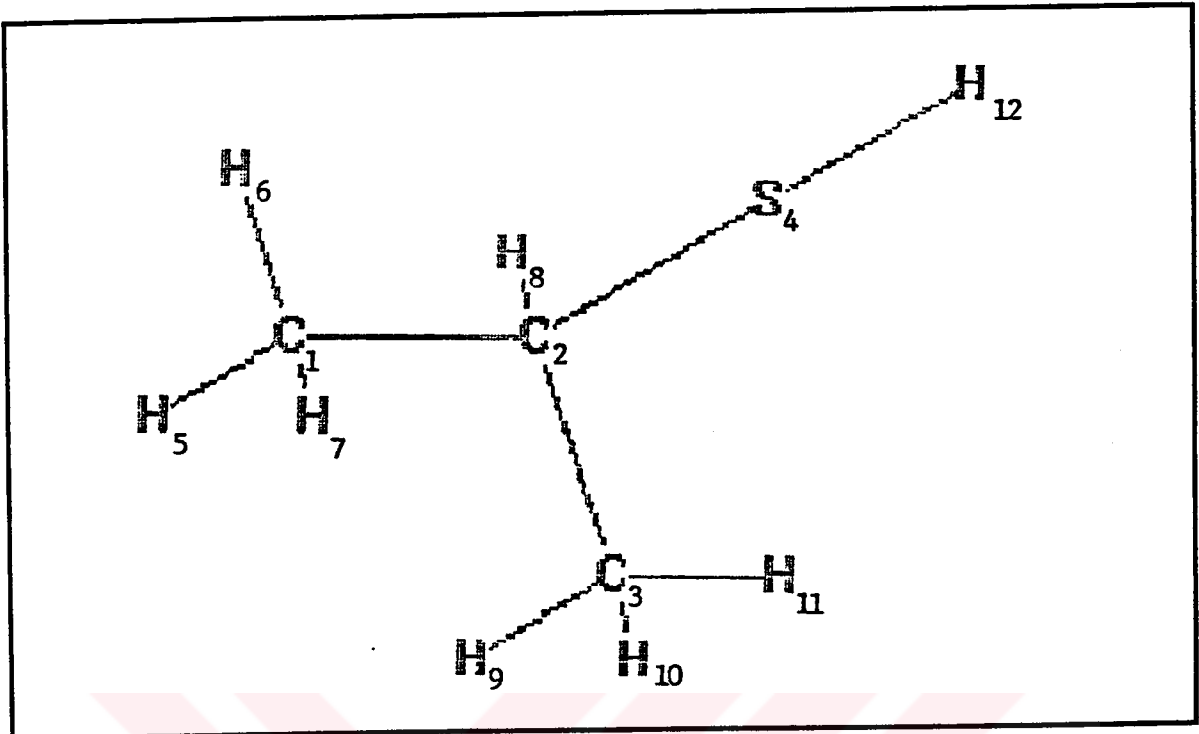
EK 3



Ek 3.1(a) Etantol molekülünün geometrik modeli

Ek 3.1(b) Etantol molekülünün Z-matrisi

PM3 PRECISE GNORM=0.1									
C	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0	0
C	1.5400000	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0	0
S	1.8100000	1	109.500000	1	.0000000	0	1	2	0
H	1.0800000	1	109.500000	1	120.000000	1	1	2	3
H	1.0800000	1	109.500000	1	-120.000000	1	1	2	3
H	1.0800000	1	109.500000	1	-60.000000	1	2	1	3
H	1.0800000	1	109.500000	1	60.000000	1	2	1	3
H	1.0800000	1	109.500000	1	180.000000	1	2	1	3
H	1.0800000	1	140.000000	1	-150.000000	1	3	1	2
O	1.3400000	1	0.0000000	0	0.0000000	0	0	0	0
O	0.0000000	0	0.0000000	0	0.0000000	0	0	0	0

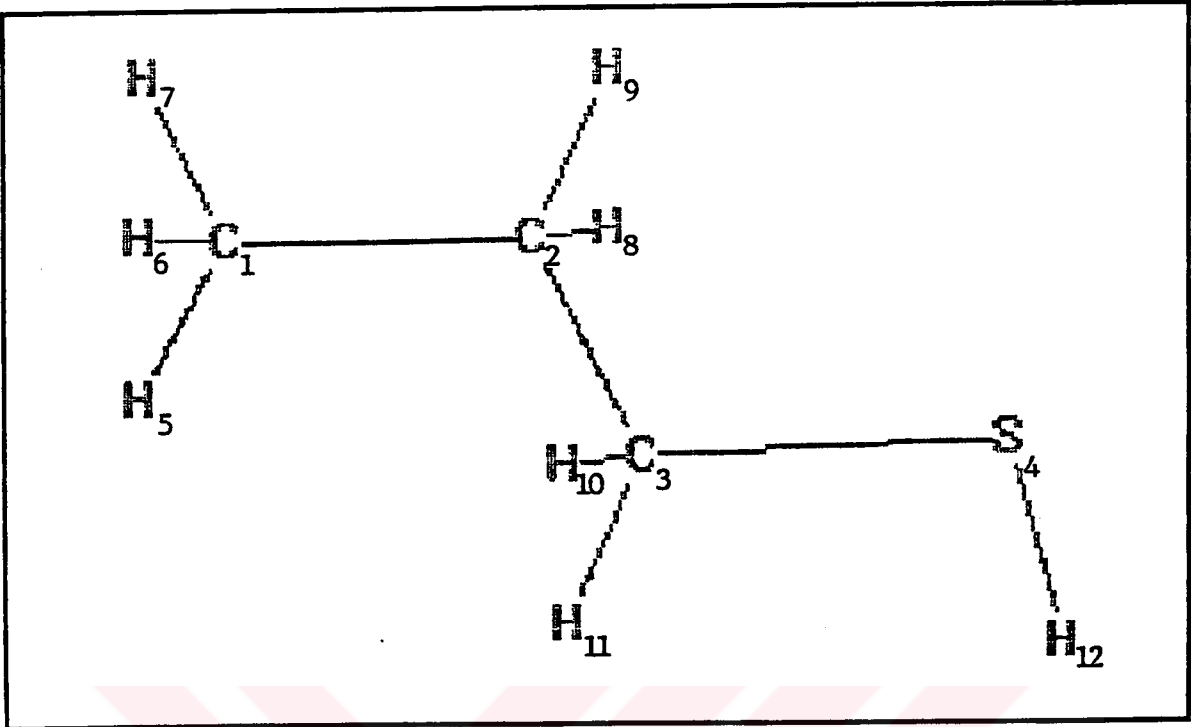


Ek 3.2(a) Propan-2-ol molekülünün geometrik modeli

Ek 3.2(b) Propan-2-ol molekülünün Z-matrisi

PM3 PRECISE GNORM=0.1

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	109.500000	1	0.000000	0	2	1	0
S	1.810000	1	109.500000	1	-120.000000	1	2	3	1
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-120.000000	1	2	1	4
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	3	2	1
H	1.340000	1	140.000000	1	-150.000000	1	4	2	1
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

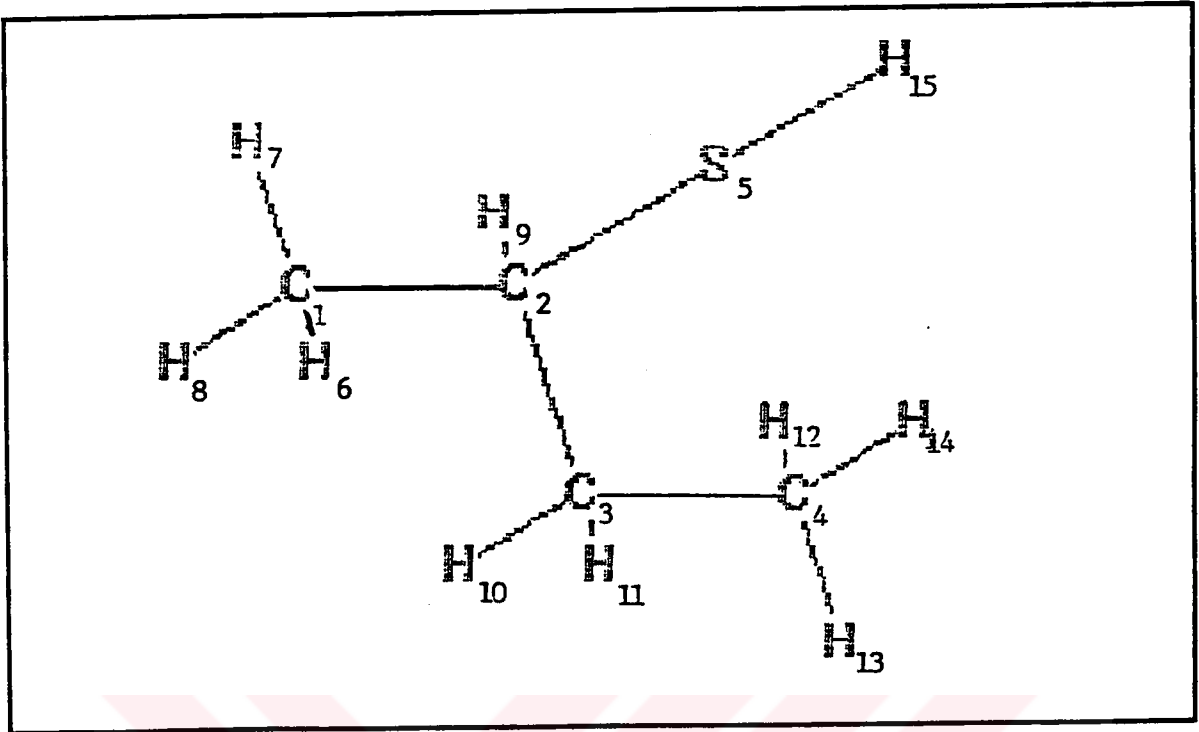


Ek 3.3(a) Propantiol molekülünün geometrik modeli

Ek 3.3(b) Propantiol molekülünün Z-matrisi

PM3 PRECISE GNORM=0.1

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	109.500000	1	0.000000	0	2	1	0
S	1.810000	1	109.500000	1	60.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	120.000000	1	1	2	4
H	1.080000	1	109.500000	1	-120.000000	1	1	2	4
H	1.080000	1	109.500000	1	0.000000	1	2	1	4
H	1.080000	1	109.500000	1	-120.000000	1	2	1	4
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	3	2	1
H	1.340000	1	140.000000	1	-150.000000	1	4	1	2
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

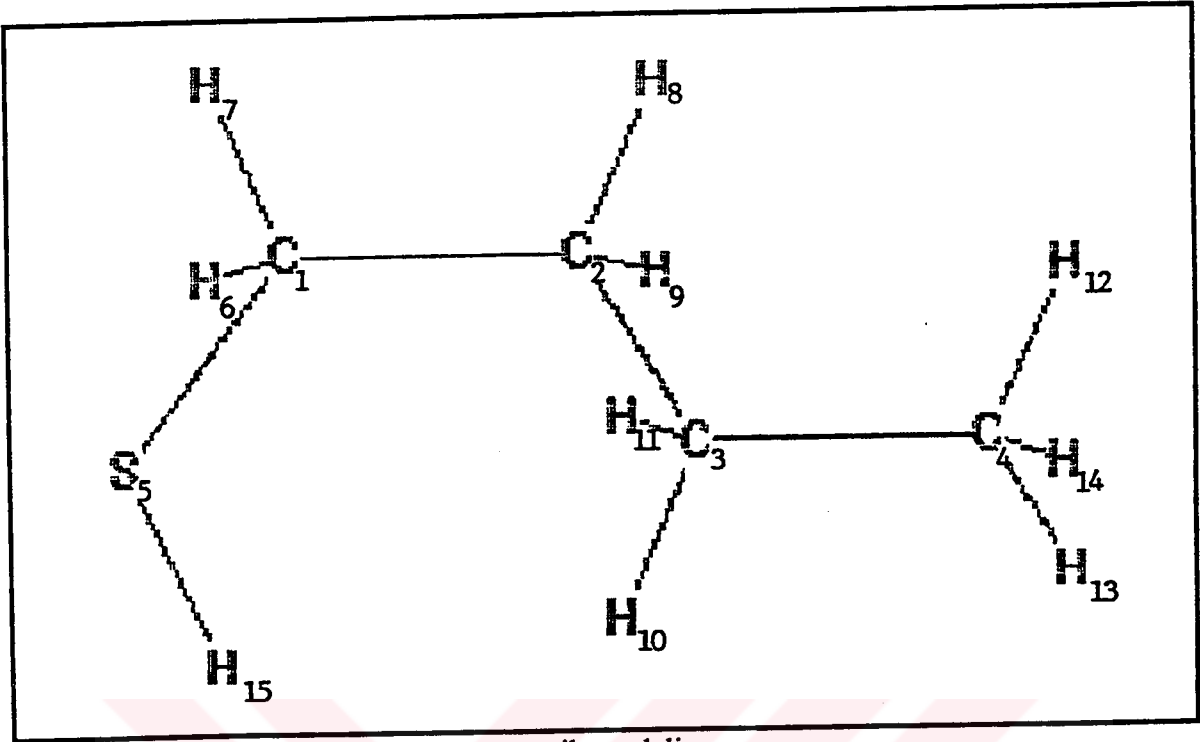


Ek 3.4(a) Bütan-2-ol molekülünün geometrik modeli

Ek 3.4(b) Bütan-2-ol molekülünün Z-matrisi

PM3 PRECISE GNORM=0.1

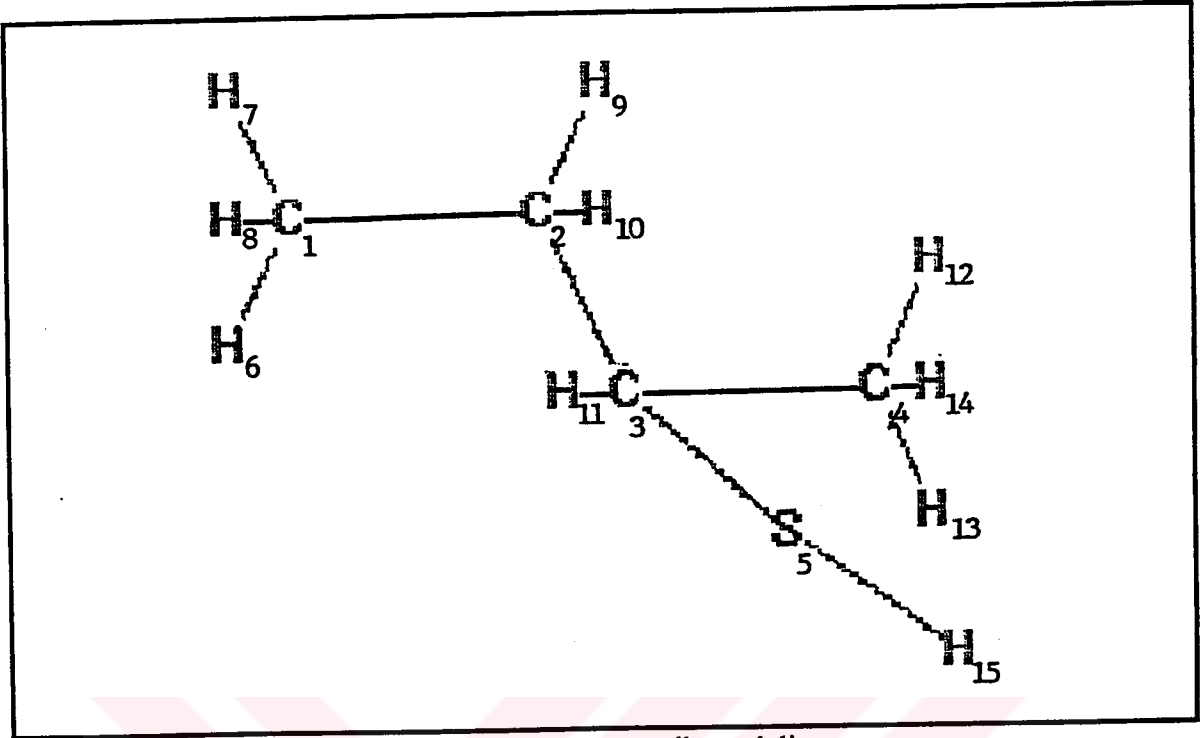
C	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0	0
C	1.5400000	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0	0
C	1.5400000	1	109.50000	1	.0000000	0	2	1	C
C	1.5400000	1	109.50000	1	180.00000	1	3	2	1
S	1.8100000	1	109.50000	1	-120.00000	1	2	1	3
H	1.0800000	1	109.50000	1	60.00000	1	1	2	3
H	1.0800000	1	109.50000	1	180.00000	1	1	2	3
H	1.0800000	1	109.50000	1	-60.00000	1	1	2	3
H	1.0800000	1	109.50000	1	120.00000	1	2	1	3
H	1.0800000	1	109.50000	1	60.00000	1	3	2	1
H	1.0800000	1	109.50000	1	-60.00000	1	3	2	1
H	1.0800000	1	109.50000	1	-60.00000	1	4	3	2
H	1.0800000	1	109.50000	1	180.00000	1	4	3	2
H	1.0800000	1	109.50000	1	60.00000	1	4	3	2
H	1.3400000	1	140.00000	1	-150.00000	1	5	2	1
O	0.0000000	0	0.0000000	0	0.0000000	0	0	0	0



Ek 3.5(a) Bütantiol molekülünün geometrik modeli

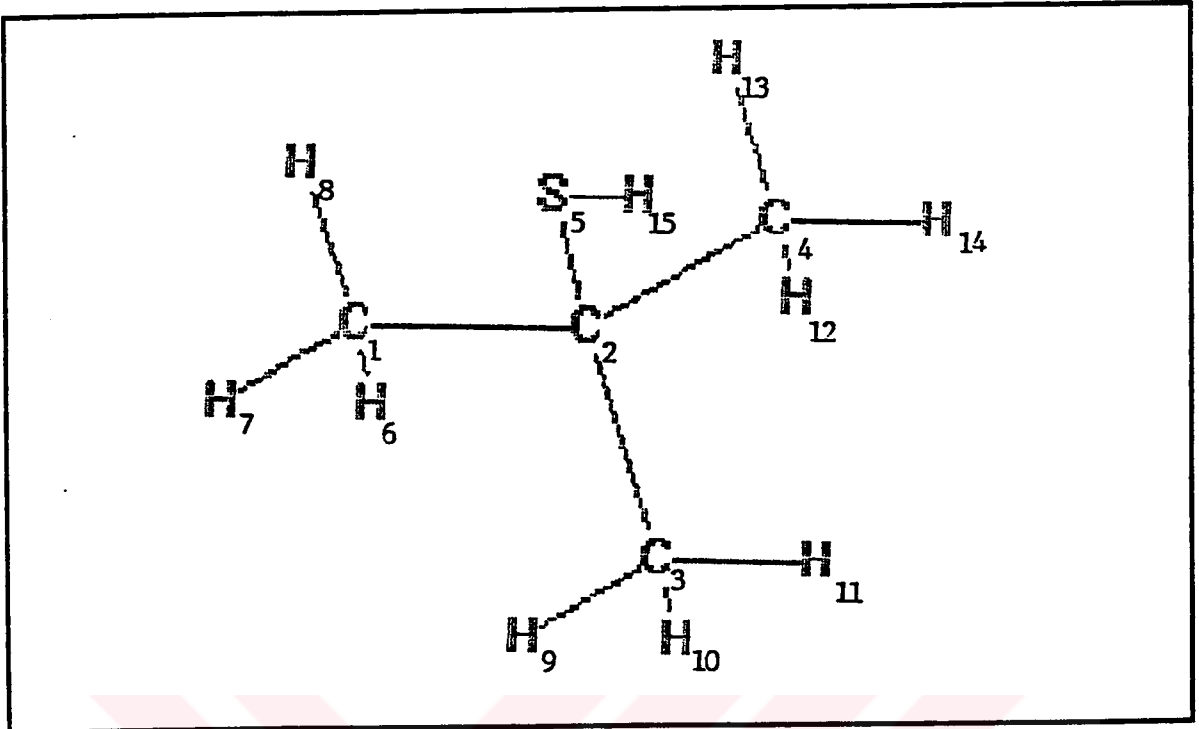
Ek 3.5(b) Bütantiol molekülünün Z-matrisi

PM3 PRECISE GNORM=0.1									
C	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0	0
C	1.5400000	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0	0
C	1.5400000	1	109.500000	1	.0000000	0	2	1	0
C	1.5400000	1	109.500000	1	180.000000	1	3	2	1
S	1.8100000	1	109.500000	1	120.000000	1	1	2	3
H	1.0800000	1	109.500000	1	-60.000000	1	1	2	3
H	1.0800000	1	109.500000	1	180.000000	1	1	2	3
H	1.0800000	1	109.500000	1	120.000000	1	2	1	3
H	1.1082102	1	109.500000	1	-120.000000	1	2	1	3
H	1.1081995	1	109.500000	1	-60.000000	1	3	2	1
H	1.1081995	1	109.500000	1	60.000000	1	3	2	1
H	1.0981828	1	109.500000	1	-60.000000	1	4	3	2
H	1.0974125	1	109.500000	1	180.000000	1	4	3	2
H	1.0981787	1	109.500000	1	60.000000	1	4	3	2
H	1.3400000	1	140.000000	1	-150.000000	1	5	1	2
O	0.0000000	0	0.0000000	0	0.0000000	0	0	0	0

Ek 3.6(a) *trans*-Bütan-2-tiol molekülünün geometrik modeliEk 3.6(b) *trans*-Bütan-2-tiol molekülünün Z-matrisi

PM3 PRECISE GNORM=0.1

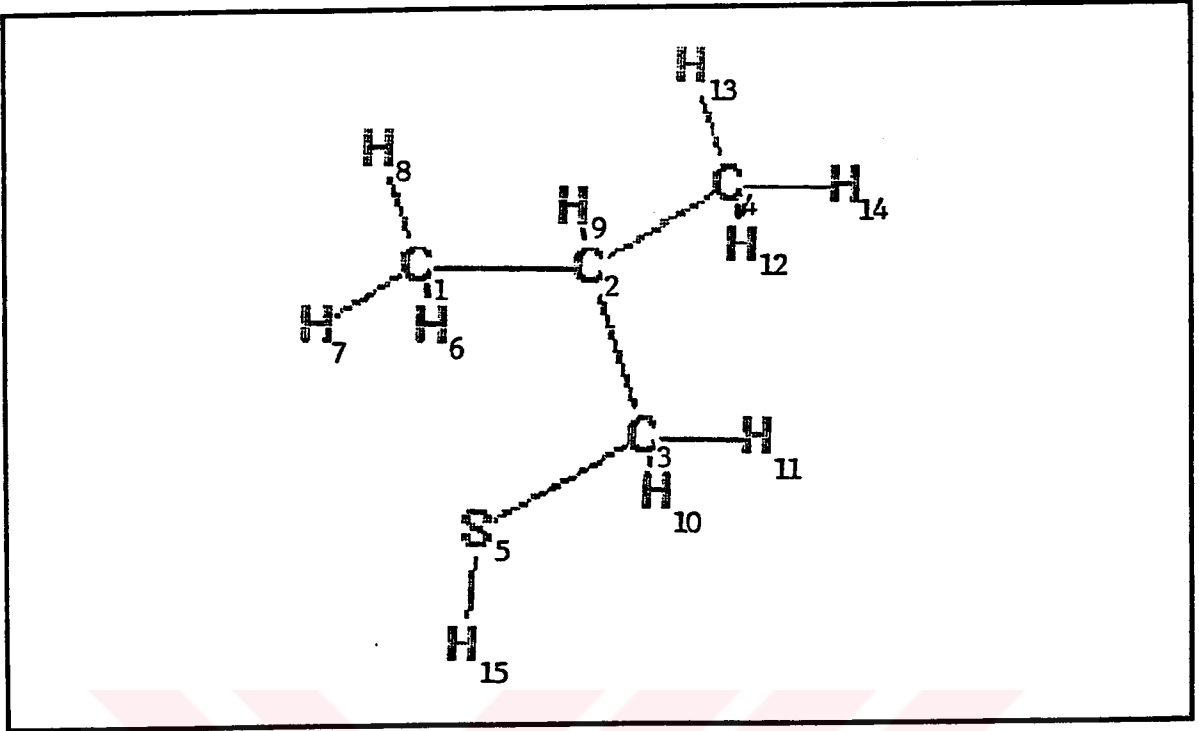
C	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0	0
C	1.5400000	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0	0
C	1.5400000	1	109.500000	1	.0000000	0	2	1	0
C	1.5400000	1	109.500000	1	180.000000	1	3	2	1
S	1.8100000	1	109.500000	1	-120.000000	1	3	2	1
H	1.0800000	1	109.500000	1	60.000000	1	1	2	3
H	1.0800000	1	109.500000	1	180.000000	1	1	2	3
H	1.0800000	1	109.500000	1	-60.000000	1	1	2	3
H	1.0800000	1	109.500000	1	120.000000	1	2	1	3
H	1.0800000	1	109.500000	1	-120.000000	1	2	1	3
H	1.0800000	1	109.500000	1	60.000000	1	3	2	1
H	1.0800000	1	109.500000	1	-60.000000	1	4	3	2
H	1.0800000	1	109.500000	1	180.000000	1	4	3	2
H	1.0800000	1	109.500000	1	60.000000	1	4	3	2
H	1.3400000	1	140.000000	1	-150.000000	1	5	3	2
O	0.0000000	0	0.0000000	0	0.0000000	0	0	0	0



Ek 3.7(a) 2-Metilpropan-2-tiol molekülünün geometrik modeli

Ek 3.7(b) 2-Metilpropan-2-tiol molekülünün Z-matrisi

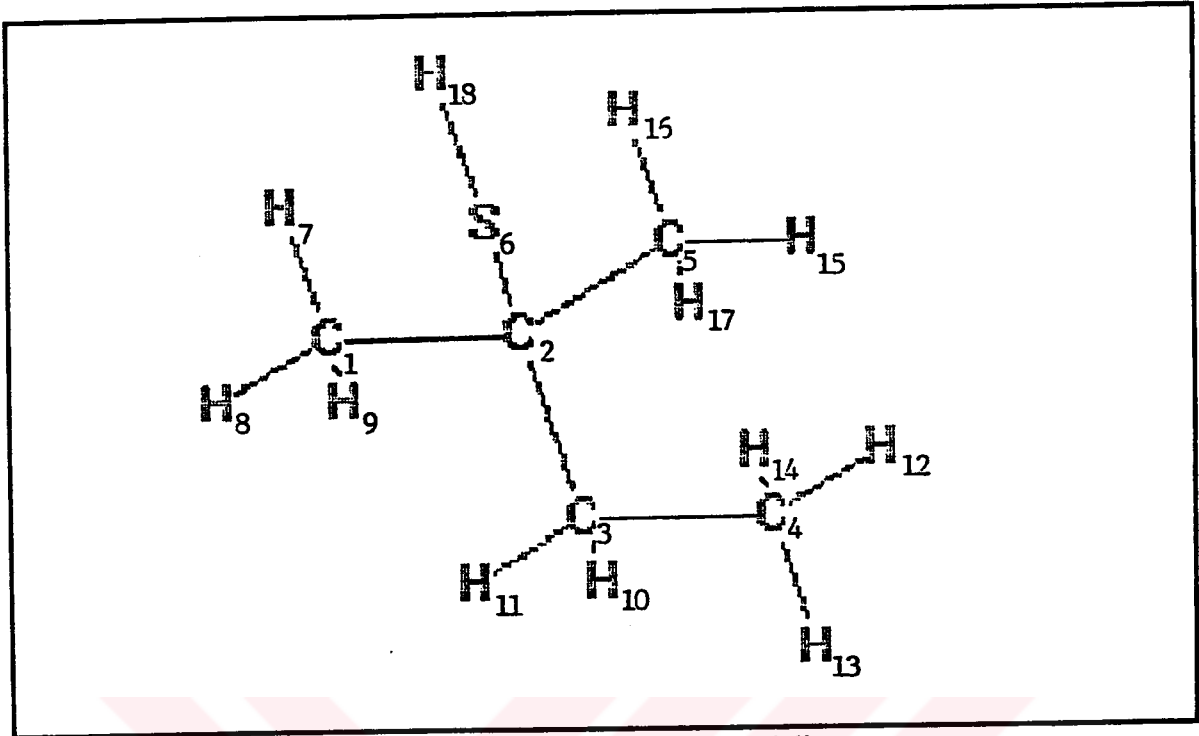
PM3 PRECISE GNORM=0.1									
C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	109.500000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.540000	1	109.500000	1	-120.000000	1	2	1	3
S	1.810000	1	109.500000	1	120.000000	1	2	1	3
H	1.080000	1	109.500000	1	50.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-180.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	4	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	4	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	-180.000000	1	4	2	1
H	1.340000	1	140.000000	1	-150.000000	1	5	2	1
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0



Ek 3.8(a) 2-Metilpropantiol molekülünün geometrik modeli

Ek 3.8(b) 2-Metilpropantiol molekülünün Z-matrisi

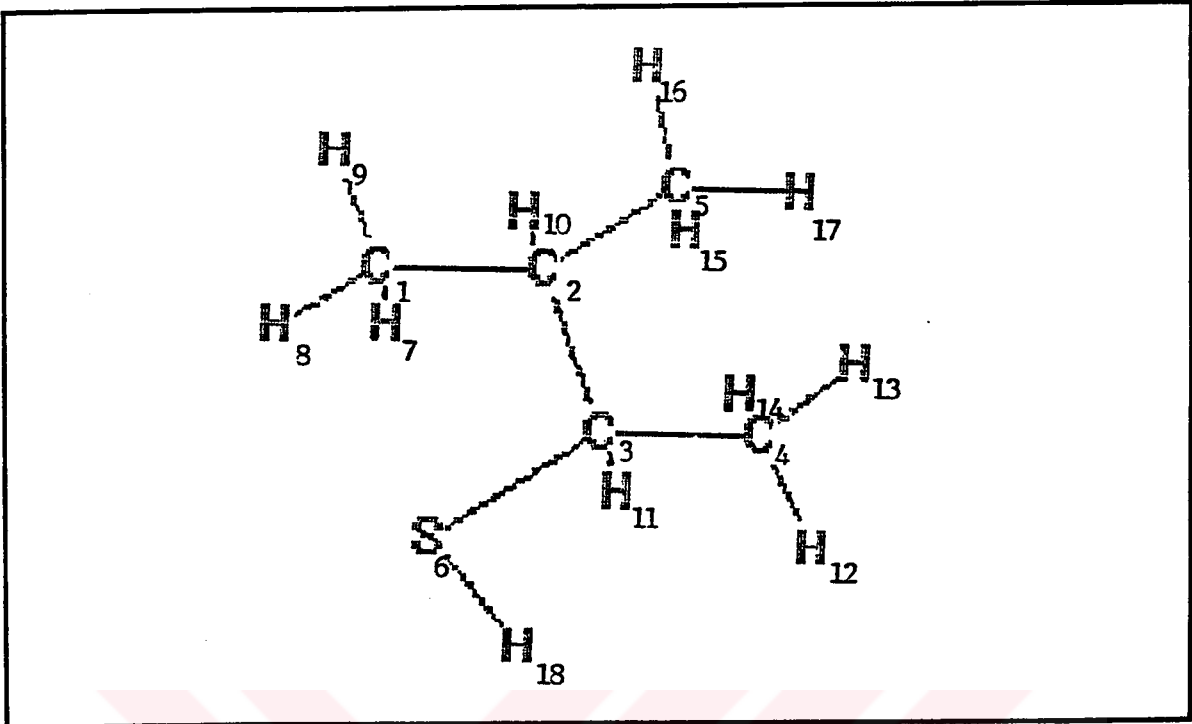
PM3 PRECISE GNORM=0.1									
C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	109.500000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.540000	1	109.500000	1	-120.000000	1	2	1	3
S	1.810000	1	109.500000	1	60.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-180.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	120.000000	1	2	1	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	4	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	4	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	4	2	1
H	1.340000	1	140.000000	1	150.000000	1	5	3	2
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0



Ek 3.9(a) 2-Metilbütan-2-tiol molekülünün geometrik modeli

Ek 3.9(b) 2-Metilbütan-2-tiol molekülünün Z-matrisi

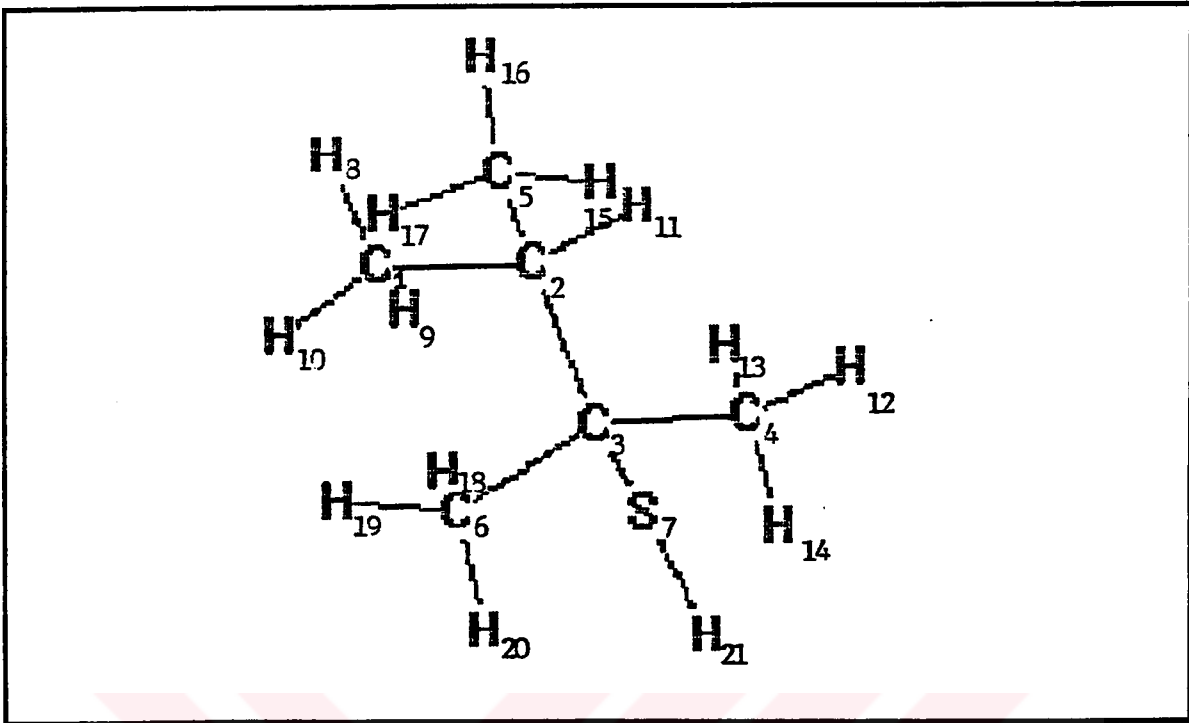
PM3 PRECISE GNORM=0.1									
C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	109.500000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	3	2	1
C	1.540000	1	109.500000	1	-60.000000	1	2	3	4
S	1.810000	1	109.500000	1	60.000000	1	2	3	4
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	5	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	5	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	5	2	3
O	1.340000	1	100.000000	1	-180.000000	1	6	2	3
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0



Ek 3.10(a) 3-Metilbütan-2-tiol molekülünün geometrik modeli

Ek 3.10(b) 3-Metilbütan-2-tiol molekülünün Z-matrisi

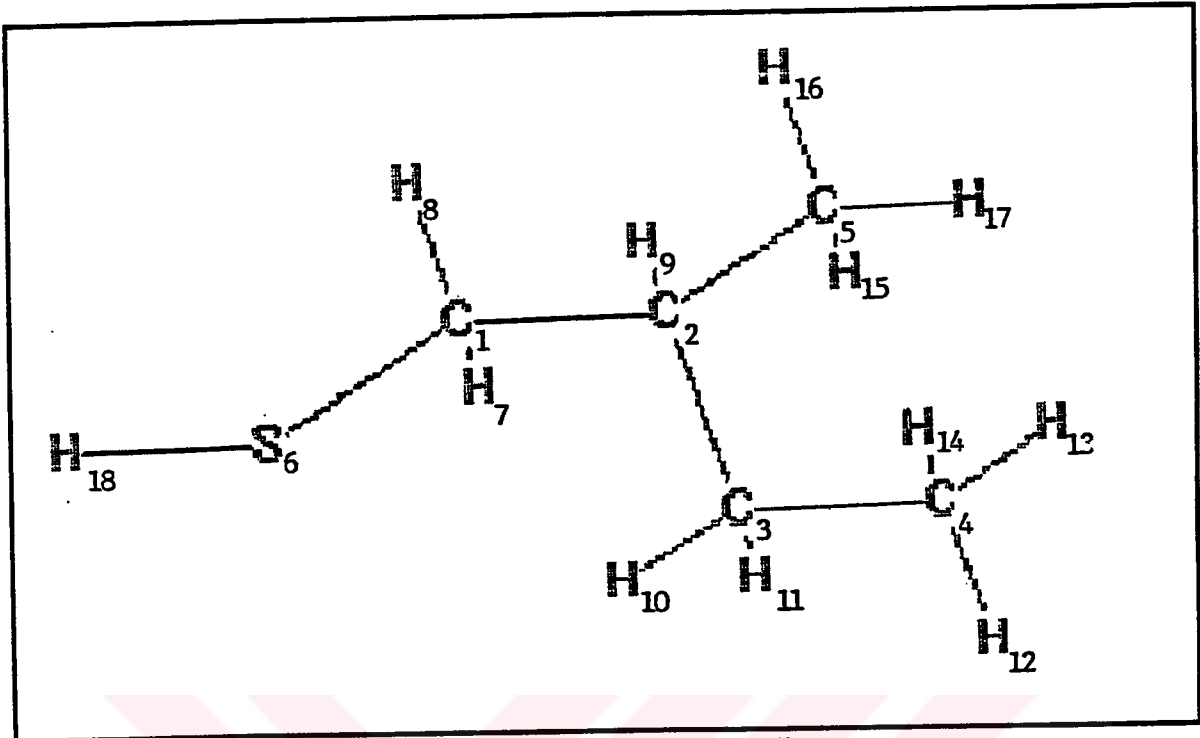
PM3 PRECISE GNORM=0.1									
C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	109.500000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	3	2	1
C	1.540000	1	109.500000	1	-120.000000	1	2	1	3
S	1.810000	1	109.500000	1	60.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-180.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	120.000000	1	2	1	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	-180.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	5	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	5	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	-180.000000	1	5	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	6	3	2
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0



Ek 3.11(a) 2,3-Dimetilbütan-2-tiol molekülünün geometrik modeli

Ek 3.11(b) 2,3-Dimetilbütan-2-tiol molekülünün Z-matrisi

PM3 PRECISE GNORM=0.1									
C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	109.500000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	3	2	1
C	1.540000	1	109.500000	1	120.000000	1	2	1	3
C	1.540000	1	109.500000	1	60.000000	1	3	2	1
S	1.810000	1	109.500000	1	-60.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-120.000000	1	2	1	3
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	5	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	5	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	5	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	6	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	6	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	6	3	2
H	1.340000	1	140.000000	1	-150.000000	1	7	3	2
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

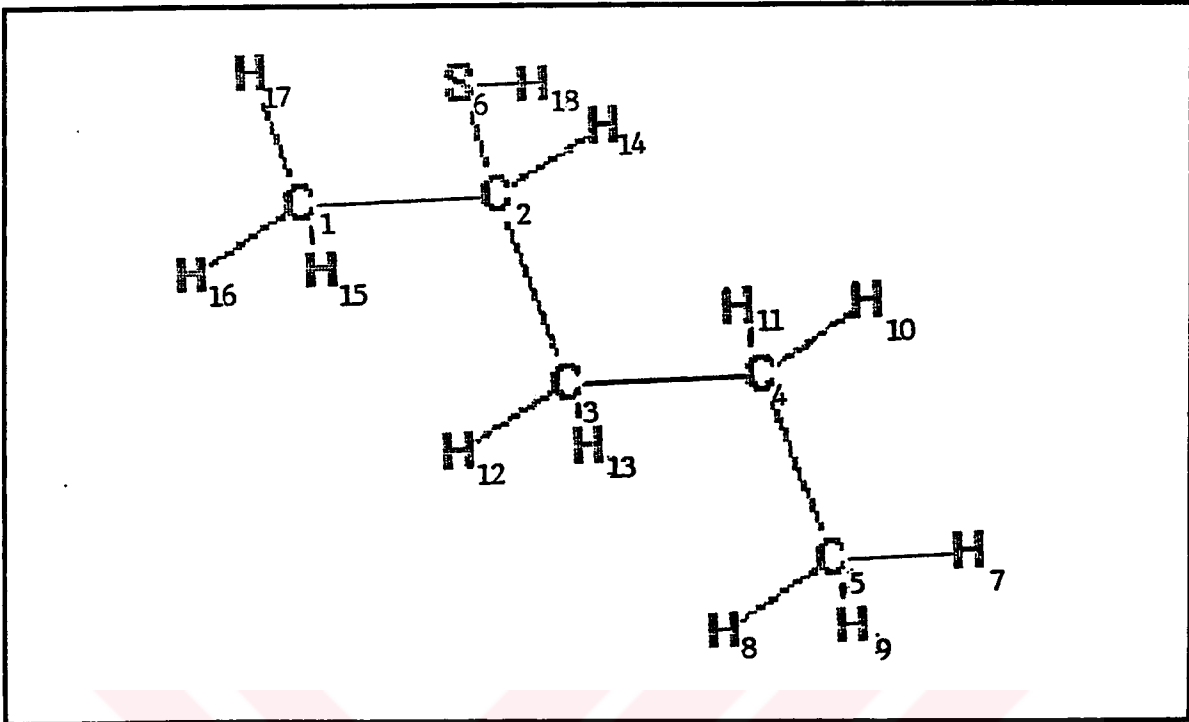


Ek 3.12(a) 2-Metilbütantiol molekülünün geometrik modeli

Ek 3.12(b) 2-Metilbütantiol molekülünün Z-matrisi

PM3 PRECISE GNORM=0.1

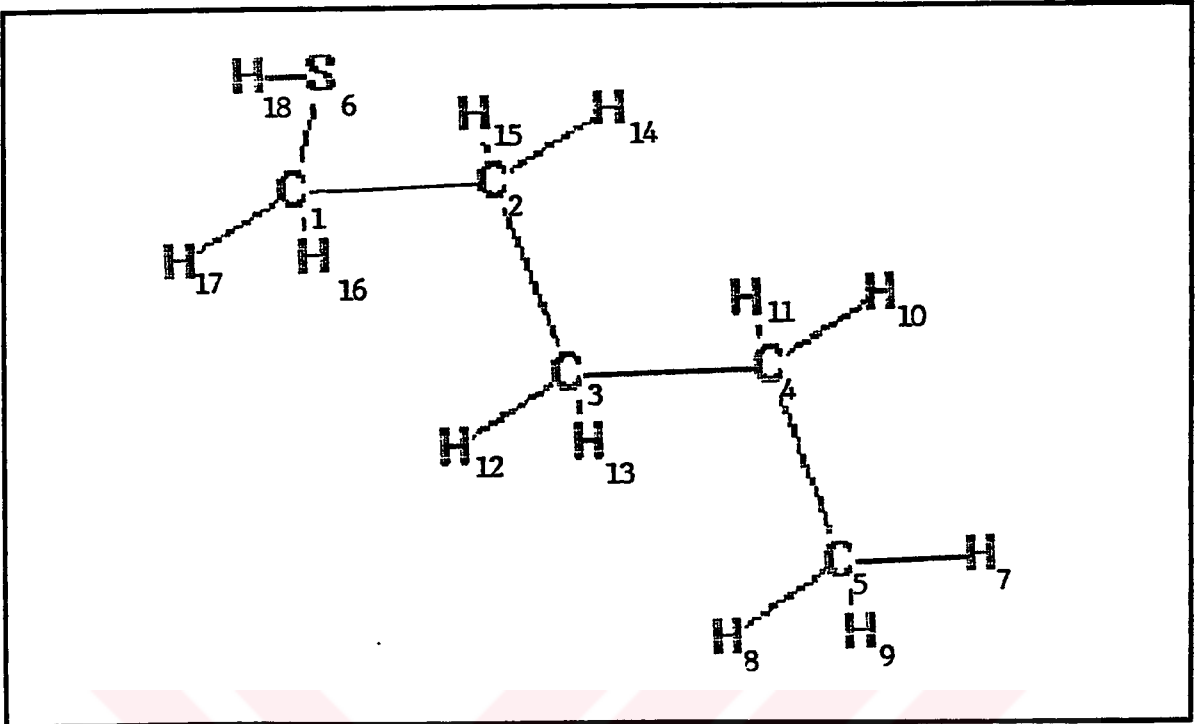
C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	109.500000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	3	2	1
C	1.540000	1	109.500000	1	-120.000000	1	2	1	3
S	1.810000	1	109.500000	1	-60.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	120.000000	1	2	1	3
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	-180.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	5	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	5	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	-180.000000	1	5	2	1
H	1.340000	1	140.000000	1	-150.000000	1	6	1	2
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0



Ek 3.13(a) Pentan-2-tiol molekülünün geometrik modeli

Ek 3.13(b) Pentan-2-tiol molekülünün Z-matrisi

PM3 PRECISE GNORM=0.1									
C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	109.500000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	3	2	1
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	4	3	2
S	1.810000	1	109.500000	1	120.000000	1	2	1	3
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	120.000000	1	4	5	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-120.000000	1	4	5	3
H	1.080000	1	109.500000	1	120.000000	1	3	4	2
H	1.080000	1	109.500000	1	-120.000000	1	3	4	2
H	1.080000	1	109.500000	1	120.000000	1	2	3	1
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	1	2	3
H	1.340000	1	140.000000	1	-150.000000	1	6	2	1
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

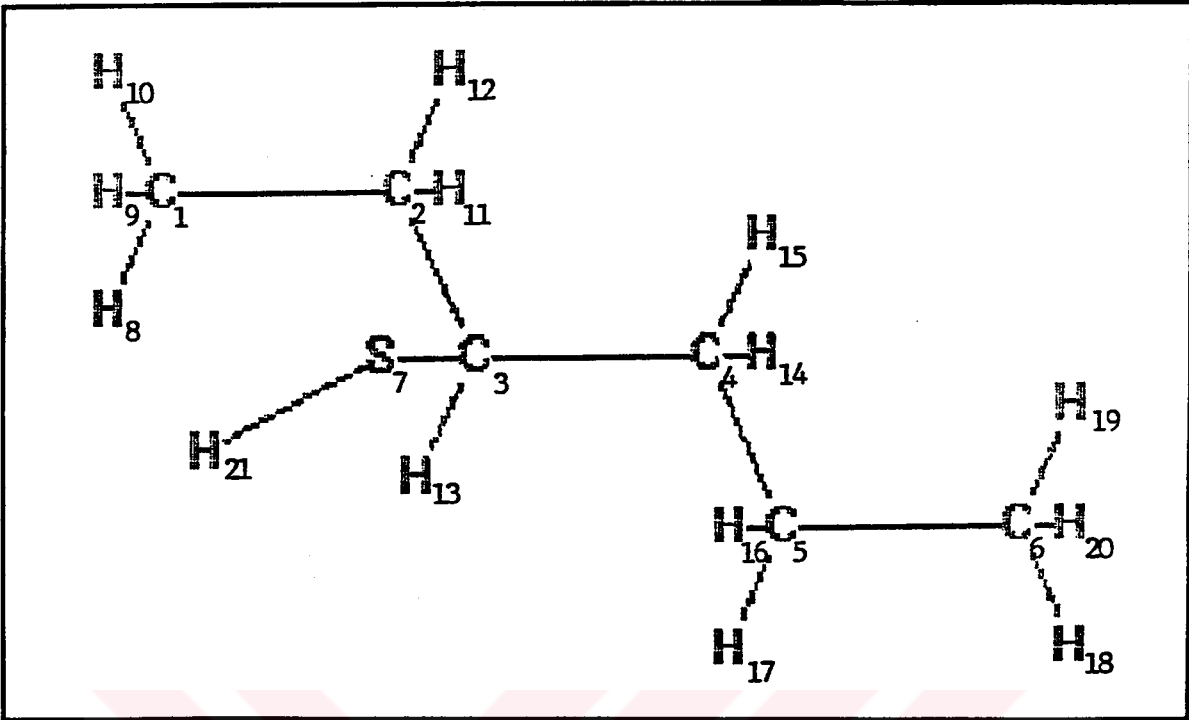


Ek 3.14(a) Pentantiol molekülünün geometrik modeli

Ek 3.14(b) Pentantiol molekülünün Z-matrisi

PM3 PRECISE GNORM=0.1

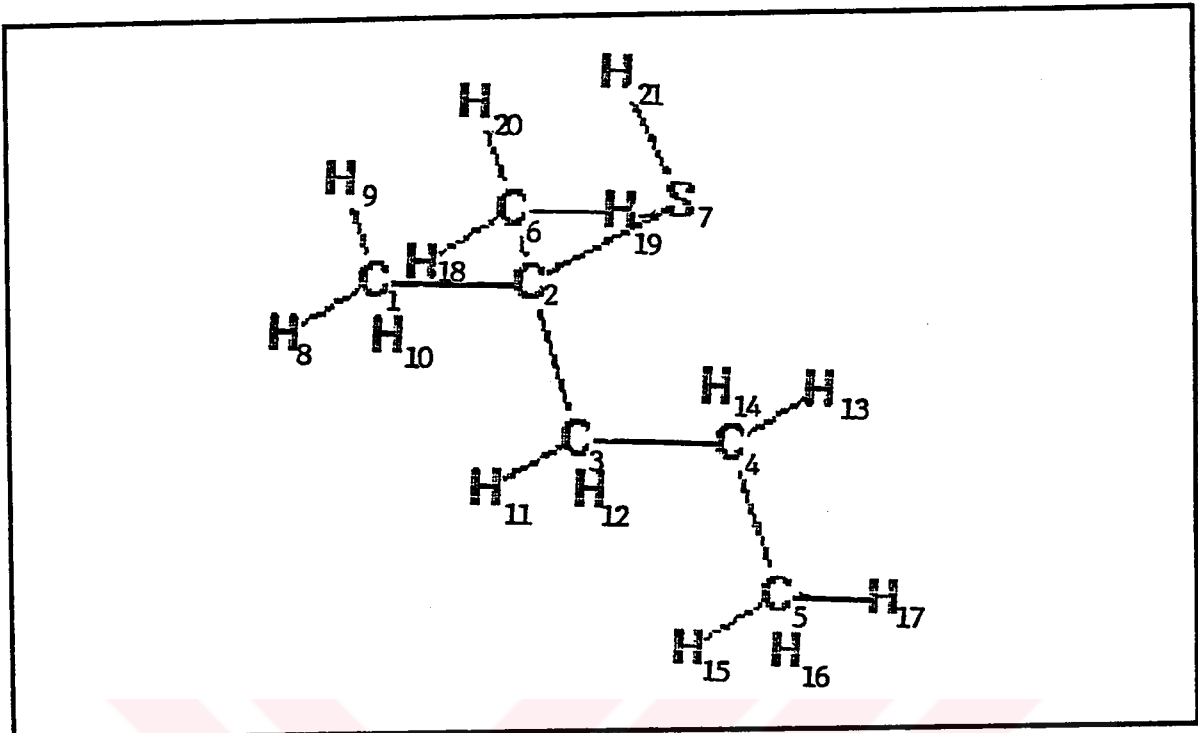
C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	109.500000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	3	2	1
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	4	3	2
S	1.810000	1	109.500000	1	120.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	120.000000	1	4	5	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-120.000000	1	4	5	3
H	1.080000	1	109.500000	1	120.000000	1	3	4	2
H	1.080000	1	109.500000	1	-120.000000	1	3	4	2
H	1.080000	1	109.500000	1	120.000000	1	2	3	1
H	1.080000	1	109.500000	1	-120.000000	1	2	3	1
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	1	2	3
H	1.340000	1	140.000000	1	-150.000000	1	6	1	2
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0



Ek 3.16(a) *trans*-Hekzan-3-tiol molekülünün geometrik modeli

Ek 3.16(b) *trans*-Hekzan-3-tiol molekülünün Z-matrisi

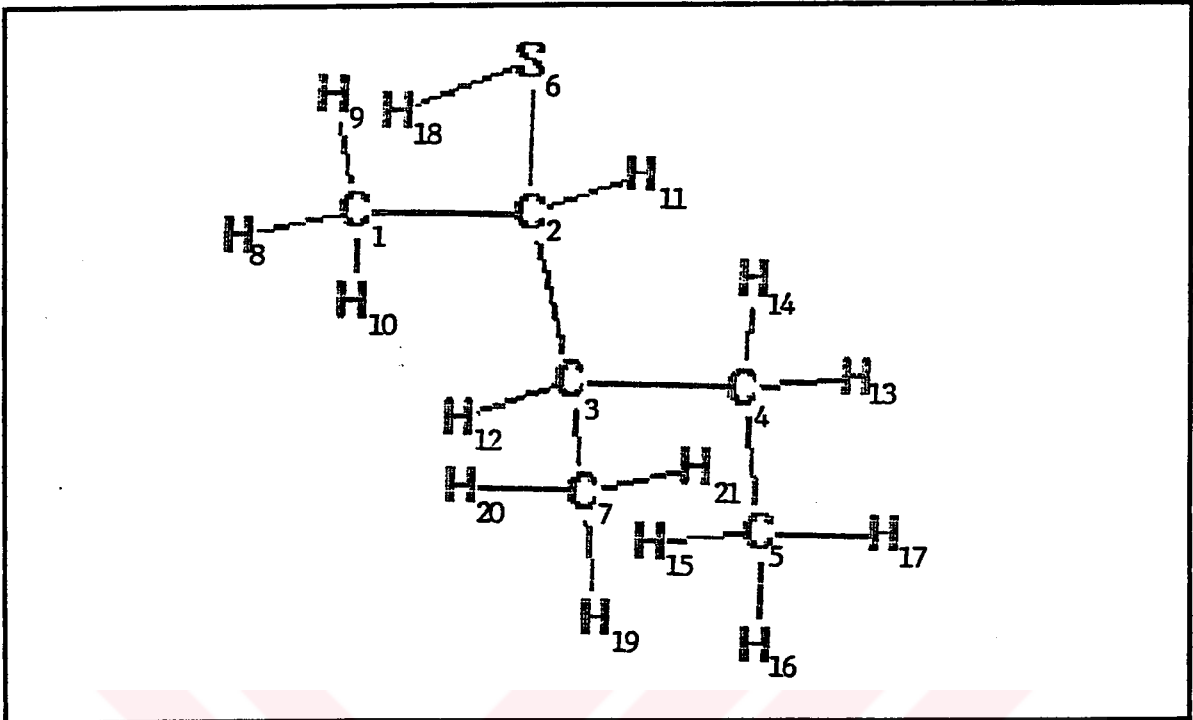
PM3 PRECISE GNORM=0.1									
C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	109.500000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	3	2	1
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	4	3	2
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	5	4	3
S	1.810000	1	109.500000	1	-60.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	2	3	4
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	2	3	4
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-120.000000	1	6	5	4
H	1.080000	1	109.500000	1	0.000000	1	6	5	4
H	1.080000	1	109.500000	1	120.000000	1	6	5	4
H	1.340000	1	100.000000	1	-150.000000	1	7	3	4
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0



Ek 3.17(a) 2-Metilpentan-2-tiol molekülünün geometrik modeli

Ek 3.17(b) 2-Metilpentan-2-tiol molekülünün Z-matrisi

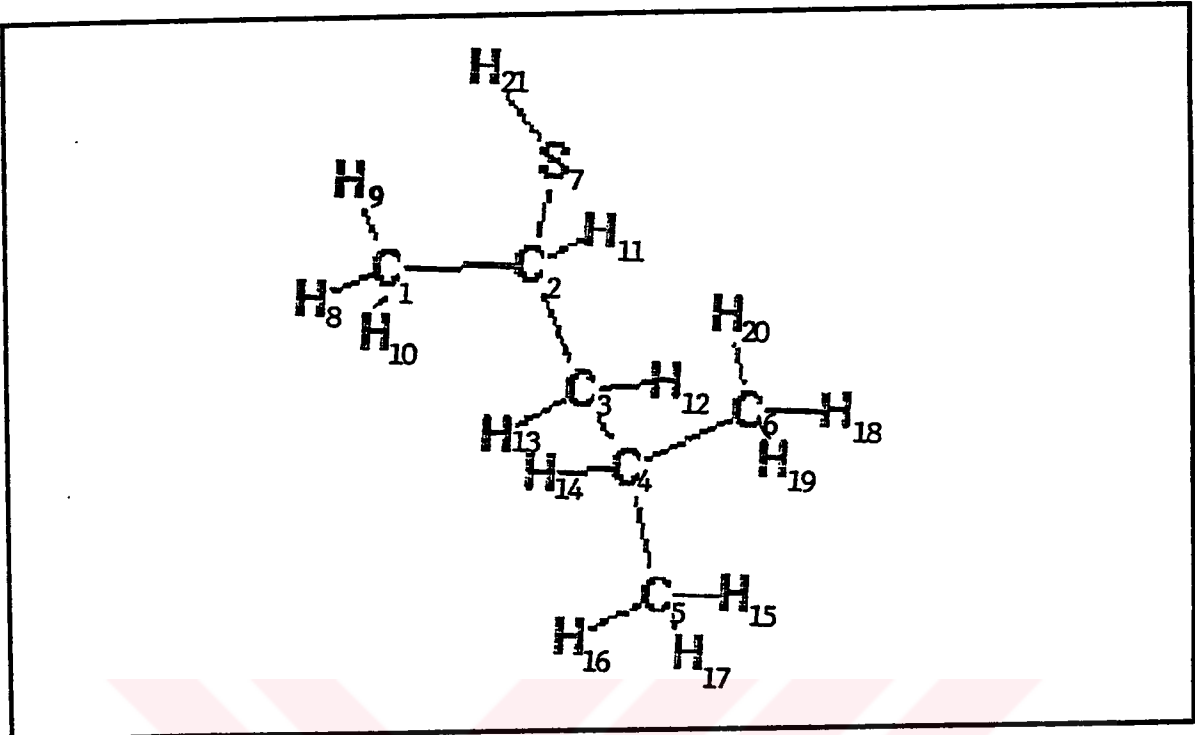
PM3 PRECISE GNORM=0.1									
C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	109.500000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	3	2	1
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	4	3	2
C	1.540000	1	109.500000	1	120.000000	1	2	1	3
S	1.810000	1	109.500000	1	-120.000000	1	2	1	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	6	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	6	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	6	2	3
H	1.340000	1	100.000000	1	-60.000000	1	7	2	1
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0



Ek 3.18(a) 3-Metilpentan-2-tiol molekülünün geometrik modeli

Ek 3.18(b) 3-Metilpentan-2-tiol molekülünün Z-matrisi

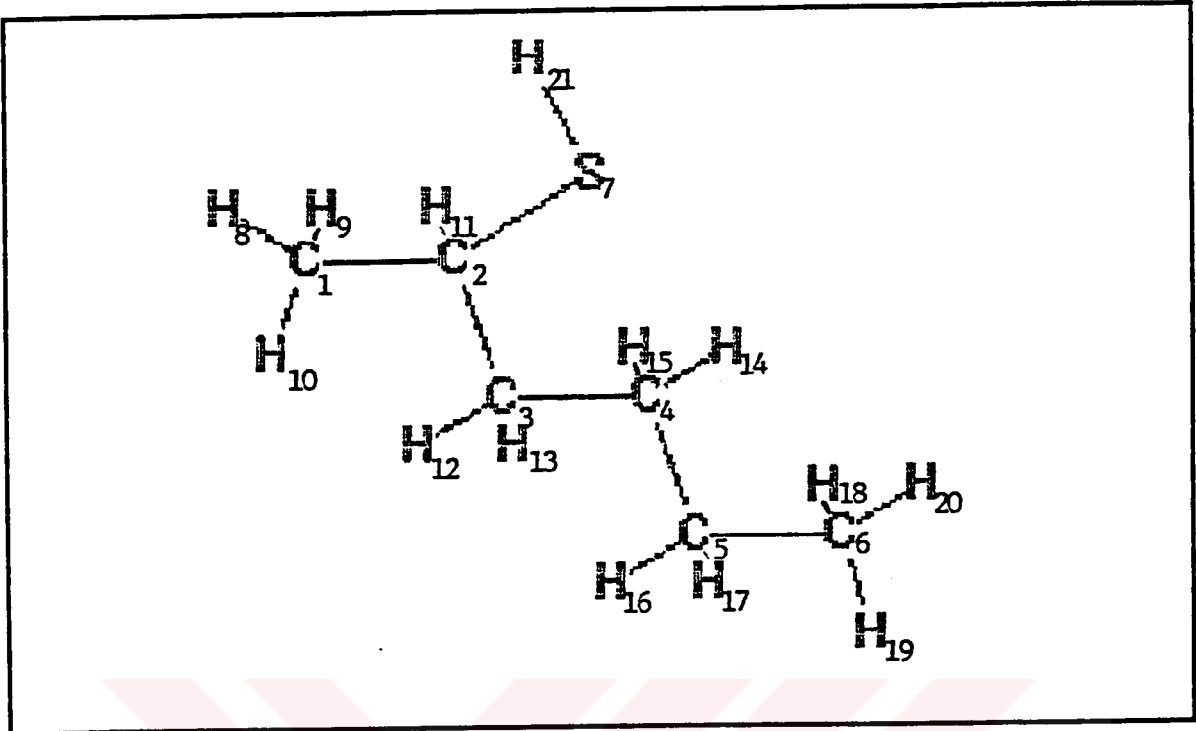
PM3 PRECISE GNORM=0.1									
C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	109.500000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	3	2	1
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	4	3	2
S	1.810000	1	109.500000	1	120.000000	1	2	1	3
C	1.540000	1	109.500000	1	-60.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	120.000000	1	2	3	1
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	5	4	3
H	1.340000	1	140.000000	1	-180.000000	1	6	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	120.000000	1	7	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	0.000000	1	7	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	-120.000000	1	7	3	2
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0



Ek 3.19(a) 4-Metilpentan-2-tiol molekülünün geometrik modeli

Ek 3.19(b) 4-Metilpentan-2-tiol molekülünün Z-matrisi

PM3 PRECISE GNORM=0.1									
C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	109.500000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	3	2	1
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	4	3	2
C	1.540000	1	109.500000	1	-70.000000	1	4	3	2
S	1.810000	1	109.500000	1	120.000000	1	2	1	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	2	3	4
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	6	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	6	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	6	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	7	2	1
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

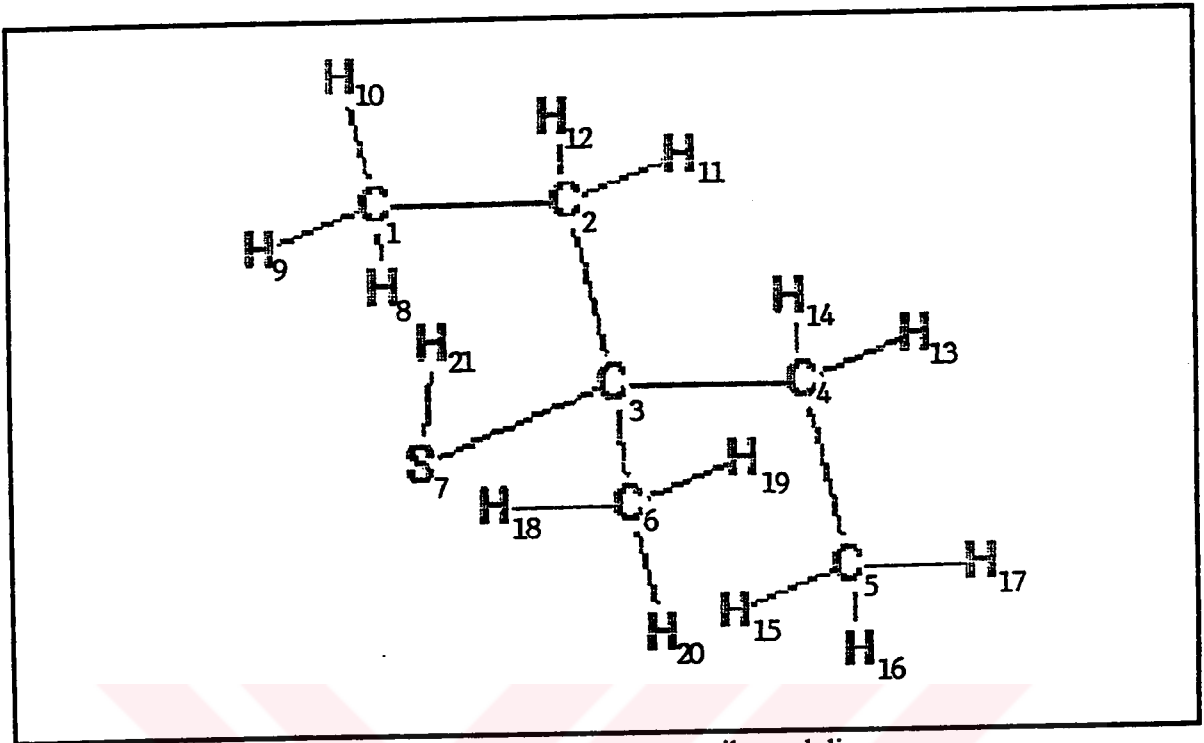


Ek 3.20(a) Hekzan-2-tiol molekülünün geometrik modeli

Ek 3.20(b) Hekzan-2-tiol molekülünün Z-matrisi

PM3 PRECISE GNORM=0.1

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	109.500000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	3	2	1
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	4	3	2
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	5	4	3
S	1.810000	1	109.500000	1	-120.000000	1	2	1	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-120.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	120.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	0.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	2	3	4
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	6	5	4
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	6	5	4
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	6	5	4
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	7	2	1
O	1.340000	1	100.000000	1	-60.000000	1	0	0	0
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

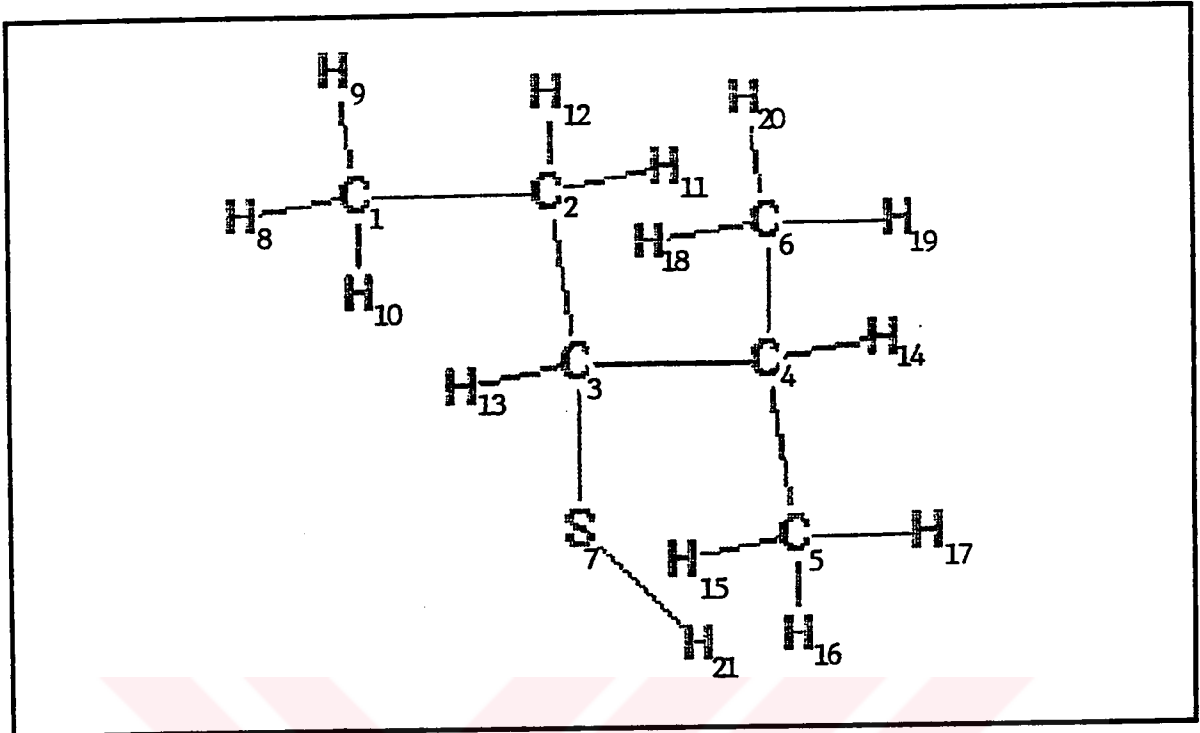


Ek 3.21(a) 3-Metilpentan-3-tiol molekülünün geometrik modeli

Ek 3.21(b) 3-Metilpentan-3-tiol molekülünün Z-matrisi

PM3 PRECISE GNORM=0.1

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	109.500000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.540000	1	109.500000	1	-180.000000	1	3	2	1
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	4	3	2
C	1.540000	1	109.500000	1	-60.000000	1	3	2	1
S	1.810000	1	109.500000	1	60.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-180.000000	1	2	3	4
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	2	3	4
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	6	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	6	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	6	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	7	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	0	0	0
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0



Ek 3.22(a) *trans*-2-Metilpentan-3-tiol molekülünün geometrik modeli

Ek 3.22(b) *trans*-2-Metilpentan-3-tiol molekülünün Z-matrisi

PM3 PRECISE GNORM=0.1

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	109.500000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	3	2	1
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	4	3	2
C	1.540000	1	109.500000	1	-60.000000	1	4	3	2
S	1.810000	1	109.500000	1	-60.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	1	2	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	2	3	4
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	2	3	4
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	4	3	2
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	5	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	-60.000000	1	6	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	180.000000	1	6	4	3
H	1.080000	1	109.500000	1	60.000000	1	6	4	3
H	1.340000	1	100.000000	1	100.000000	1	7	3	2
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi : 21.05.1968

Doğum yeri : İstanbul

Lise : 1979-1985 Özel Kadıköy Kız Koleji

Lisans : 1985-1989 Yıldız Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü

Yüksek Lisans : 1990-1993 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya programı

Doktora : 1995-2000 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya programı

Çalıştığı kurum(lar)

1992-1995 Türkiye İş Bankası A.Ş.

1995-1999 İzzetpaşa İlköğretim Okulu, Öğretmen

1999- Halit Berk İlköğretim Okulu, Öğretmen