

137285

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

- 139785 -

**ORGANİK BİLEŞİKLERİN $\cdot\text{OH}$ RADİKALI İLE
OKSİDASYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

**FENOL TÜREVLERİNİN $\cdot\text{OH}$ RADİKALI İLE
REAKSİYONLARININ KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

Kimya Yük. Müh. Gülin KOÇTÜRK

**FBE Kimya Bölümü Anabilim Dalı Fizikokimya Programında
Hazırlanan**

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi :09.12.2003

Tez Danışmanı

Juri Üyeleri

:Prof.Dr.Zekiye ÇINAR (YTÜ)

:Prof.Dr.İnci SÖNMEZOĞLU (YTÜ)

Prof.Dr.Mustafa BERKEM (MÜ)

Prof.Dr.Victoria AVİYENTE (BÜ)

Prof.Dr.Yüksel İNEL (BÜ)

İSTANBUL, 2003

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER.....	i
ŞEKİL LİSTESİ.....	iii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vii
TEŞEKKÜR.....	xii
ÖZET.....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. MOLEKÜLER ORBİTAL HESAPLAMALARI.....	4
2.1 Giriş.....	4
2.2 Schrödinger Denklemleri.....	5
2.3 Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	6
2.4 Varyasyon Teoremi.....	7
2.5 Atomik Orbitalerin Lineer Kombinasyonu, (LCAO) Yöntemi.....	7
2.6 Hartree-Fock Alan, HF-SCF Yöntemi.....	9
2.6.1 Hartree-Fock eşitlikleri.....	9
2.6.2 Toplam elektronik enerji.....	10
2.6.3 Kısıtlanmış ve kısıtlanmamış Hartree-Fock hesaplama yöntemleri.....	12
2.7 Yarı-Ampirik Yöntemler.....	12
2.7.1 Giriş.....	12
2.7.2 π Yaklaşımı.....	13
2.7.3 Hückel moleküler orbital (HMO) yöntemi.....	13
2.7.4 Diferansiyel çakışmanın tümüyle ihmali (CNDO).....	14
2.7.5 Diferansiyel çakışmanın kısmi ihmali (INDO).....	16
2.7.6 İki atomlu diferansiyel çakışmanın ihmali (NDDO).....	17
2.7.7 Geliştirilmiş diferansiyel çakışmanın kısmi ihmali (MINDO).....	17
2.7.8 İki atomlu çakışmanın geliştirilmiş ihmali (MNDO).....	19
2.7.9 Austin modeli (AM1).....	20
2.7.10 Parametrik yöntem numara 3 (PM3).....	20
2.7.11 Yarı-ampirik yöntemlerinin kıyaslanması.....	21
2.7.11.1 Oluşum ısıları.....	22
2.7.11.2 Geometrik parametreler.....	23
2.7.11.3 İyonizasyon potansiyelleri.....	23
2.7.11.4 Dipol momentler.....	24
2.7.11.5 Geçiş konumları.....	25
3. KURAMSAL ÇALIŞMA.....	26
3.1 Giriş.....	26
3.2 Kuramsal Yöntemler.....	26
3.2.1 Moleküler orbital hesaplar.....	26

3.2.1.1	Programın çalışma esası.....	26
3.2.1.2	Z-matrisinin yazılışı.....	27
3.2.2	Geçiş konumu teorisi.....	31
3.2.3	QSAR çalışmaları.....	34
3.3	Hesaplamalar.....	35
3.3.1	İncelenen reaksiyonlar.....	36
3.3.2	Reaktanlar.....	47
3.3.3	Geçiş konumu kompleksleri.....	48
3.3.4	Ürünler.....	48
3.4	Kinetik Hesaplamalar.....	48
4.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	51
4.1	Giriş.....	51
4.2	Reaktanlar.....	51
4.3	Radikaller.....	70
4.4	Geçiş Konumu Kompleksleri.....	138
4.5	Aktivasyon Enerjileri.....	207
4.6	Hız Sabitleri.....	208
4.7	Mulliken Yük Dağılımı.....	221
4.8	QSAR Çalışmaları.....	175
4.8.1	Birinci QSAR bağıntısı.....	224
4.8.2	İkinci QSAR bağıntısı.....	226
4.8.3	Üçüncü QSAR bağıntısı.....	227
4.8.4	Dördüncü QSAR bağıntısı.....	228
4.9	Sonuç.....	229
	KAYNAKLAR.....	233
	EK1.....	238
	ÖZGEÇMİŞ.....	261

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 3.1	4-Nitrofenol molekülünün geometrik modeli..... 29
Şekil 3.2	Benzen + $\cdot\text{OH}$ için olası reaksiyon yolları..... 36
Şekil 3.3	Fenol + $\cdot\text{OH}$ için olası reaksiyon yolları..... 37
Şekil 3.4	2-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ için olası reaksiyon yolları..... 38
Şekil 3.5	3-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ için olası reaksiyon yolları..... 39
Şekil 3.6	4-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ için olası reaksiyon yolları..... 40
Şekil 3.7	2-Hidroksifenol + $\cdot\text{OH}$ için olası reaksiyon yolları..... 41
Şekil 3.8	3-Hidroksifenol + $\cdot\text{OH}$ için olası reaksiyon yolları..... 42
Şekil 3.9	4-Hidroksifenol + $\cdot\text{OH}$ için olası reaksiyon yolları..... 43
Şekil 3.10	2-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ için olası reaksiyon yolları..... 44
Şekil 3.11	3-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ için olası reaksiyon yolları..... 45
Şekil 3.12	4-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ için olası reaksiyon yolları..... 46
Şekil 4.1	Benzen molekülünün optimum geometrik yapısı..... 55
Şekil 4.2	Fenol molekülünün optimum geometrik yapısı..... 55
Şekil 4.3	2-Nitrofenol molekülünün optimum geometrik yapısı..... 58
Şekil 4.4	3-Nitrofenol molekülünün optimum geometrik yapısı..... 58
Şekil 4.5	4-Nitrofenol molekülünün optimum geometrik yapısı..... 61
Şekil 4.6	2-Hidroksifenol molekülünün optimum geometrik yapısı..... 61
Şekil 4.7	3-Hidroksifenol molekülünün optimum geometrik yapısı..... 64
Şekil 4.8	4-Hidroksifenol molekülünün optimum geometrik yapısı..... 64
Şekil 4.9	2-Klorofenol molekülünün optimum geometrik yapısı..... 67
Şekil 4.10	3-Klorofenol molekülünün optimum geometrik yapısı..... 67
Şekil 4.11	4-Klorofenol molekülünün optimum geometrik yapısı..... 69
Şekil 4.12	Hidroksisikloheksadienil radikalinin optimum geometrik yapısı 74
Şekil 4.13	1,2-Dihidroksisikloheksadienil (<i>orto</i> -R) radikalinin optimum geometrik yapısı..... 74
Şekil 4.14	1,3-Dihidroksisikloheksadienil (<i>meta</i> -R) radikalinin optimum geometrik yapısı..... 77
Şekil 4.15	1,4-Dihidroksisikloheksadienil (<i>para</i> -R) radikalinin optimum geometrik yapısı..... 77
Şekil 4.16	Fenoksil radikalinin optimum geometrik yapısı..... 80
Şekil 4.17	1,3-Dihidroksi-2-nitrosikloheksadienil (<i>meta</i> 1-R) radikalinin optimum geometrik yapısı..... 80
Şekil 4.18	1,4-Dihidroksi-2-nitrosikloheksadienil (<i>para</i> -R) radikalinin optimum geometrik yapısı..... 83
Şekil 4.19	1,5-Dihidroksi-2-nitrosikloheksadienil (<i>meta</i> 2-R) radikalinin optimum geometrik yapısı..... 83
Şekil 4.20	1,6-Dihidroksi-2-nitrosikloheksadienil (<i>orto</i> -R) radikalinin optimum geometrik yapısı..... 86
Şekil 4.21	2-Nitrofenoksil radikalinin optimum geometrik yapısı..... 86
Şekil 4.22	1,2-Dihidroksi-3-nitrosikloheksadienil (<i>orto</i> 1-R) radikalinin optimum geometrik yapısı..... 89
Şekil 4.23	1,4-Dihidroksi-3-nitrosikloheksadienil (<i>para</i> -R) radikalinin optimum geometrik yapısı..... 89
Şekil 4.24	1,5-Dihidroksi-3-nitrosikloheksadienil (<i>meta</i> -R) radikalinin optimum geometrik yapısı..... 92

Şekil 4.25	1,6-Dihidroksi-3-nitrosikloheksadienil (<i>orto2</i> -R) radikalinin optimum geometrik yapısı.....	92
Şekil 4.26	3-Nitrofenoksil radikalinin optimum geometrik yapısı.....	95
Şekil 4.27	1,2-Dihidroksi-4-nitrosikloheksadienil (<i>orto</i> -R) radikalinin optimum geometrik yapısı.....	95
Şekil 4.28	1,3-Dihidroksi-4-nitrosikloheksadienil (<i>meta</i> -R) radikalinin optimum geometrik yapısı.....	98
Şekil 4.29	4-Nitrofenoksil radikalinin optimum geometrik yapısı.....	98
Şekil 4.30	1,2,3-Trihidroksisikloheksadienil (<i>orto</i> -R) radikalinin optimum geometrik yapısı.....	101
Şekil 4.31	1,2,4-Trihidroksisikloheksadienil (<i>meta</i> -R) radikalinin optimum geometrik yapısı.....	101
Şekil 4.32	2-Hidroksifenoksil radikalinin optimum geometrik yapısı.....	104
Şekil 4.33	1,2,3-Trihidroksisikloheksadienil (<i>orto1</i> -R) radikalinin optimum geometrik yapısı.....	104
Şekil 4.34	1,3,4-Trihidroksisikloheksadienil (<i>orto2</i> -R) radikalinin optimum geometrik yapısı.....	107
Şekil 4.35	1,3,5-Trihidroksisikloheksadienil (<i>meta</i> -R) radikalinin optimum geometrik yapısı.....	107
Şekil 4.36	3-Hidroksifenoksil radikalinin optimum geometrik yapısı.....	110
Şekil 4.37	1,2,4-Trihidroksisikloheksadienil (<i>orto</i> -R) radikalinin optimum geometrik yapısı.....	110
Şekil 4.38	4-Hidroksifenoksil radikalinin optimum geometrik yapısı.....	113
Şekil 4.39	1,2-Dihidroksi-2-klorosikloheksadienil (<i>ipso</i> -R) radikalinin optimum geometrik yapısı.....	113
Şekil 4.40	1,3-Dihidroksi-2-klorosikloheksadienil (<i>meta1</i> -R) radikalinin optimum geometrik yapısı.....	116
Şekil 4.41	1,4-Dihidroksi-2-klorosikloheksadienil (<i>para</i> -R) radikalinin optimum geometrik yapısı.....	116
Şekil 4.42	1,5-Dihidroksi-2-klorosikloheksadienil (<i>meta2</i> -R) radikalinin optimum geometrik yapısı.....	119
Şekil 4.43	1,6-Dihidroksi-2-klorosikloheksadienil (<i>orto</i> -R) radikalinin optimum geometrik yapısı.....	119
Şekil 4.44	2-Klorofenoksil radikalinin optimum geometrik yapısı.....	122
Şekil 4.45	1,2-Dihidroksi-3-klorosikloheksadienil (<i>orto1</i> -R) radikalinin optimum geometrik yapısı.....	122
Şekil 4.46	1,3-Dihidroksi-3-klorosikloheksadienil (<i>ipso</i> -R) radikalinin optimum geometrik yapısı.....	125
Şekil 4.47	1,4-Dihidroksi-3-klorosikloheksadienil (<i>para</i> -R) radikalinin optimum geometrik yapısı.....	125
Şekil 4.48	1,5-Dihidroksi-3-klorosikloheksadienil (<i>meta</i> -R) radikalinin optimum geometrik yapısı.....	128
Şekil 4.49	1,6-Dihidroksi-3-klorosikloheksadienil (<i>orto2</i> -R) radikalinin optimum geometrik yapısı.....	128
Şekil 4.50	3-Klorofenoksil radikalinin optimum geometrik yapısı.....	131
Şekil 4.51	1,2-Dihidroksi-4-klorosikloheksadienil (<i>orto</i> -R) radikalinin optimum geometrik yapısı.....	131
Şekil 4.52	1,3-Dihidroksi-4-klorosikloheksadienil (<i>meta</i> -R) radikalinin optimum geometrik yapısı.....	134
Şekil 4.53	1,4-Dihidroksi-4-klorosikloheksadienil (<i>ipso</i> -R) radikalinin optimum geometrik yapısı.....	134

Şekil 4.54	4-Klorofenoksil radikalinin optimum geometrik yapısı.....	136
Şekil 4.55	Benzen + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için geçiş konumu kompleksi.....	141
Şekil 4.56	Fenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için <i>orto</i> -kompleksi.....	141
Şekil 4.57	Fenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için <i>meta</i> -kompleksi.....	144
Şekil 4.58	Fenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için <i>para</i> -kompleksi.....	144
Şekil 4.59	Fenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H-kompleksi.....	147
Şekil 4.60	2-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için <i>meta1</i> -kompleksi.....	147
Şekil 4.61	2-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için <i>para</i> -kompleksi.....	150
Şekil 4.62	2-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için <i>meta2</i> -kompleksi.....	150
Şekil 4.63	2-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için <i>orto</i> -kompleksi.....	153
Şekil 4.64	2-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H-kompleksi.....	153
Şekil 4.65	3-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için <i>orto1</i> -kompleksi.....	156
Şekil 4.66	3-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için <i>para</i> -kompleksi.....	156
Şekil 4.67	3-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için <i>meta</i> -kompleksi.....	159
Şekil 4.68	3-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için <i>orto2</i> -kompleksi.....	159
Şekil 4.69	3-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H-kompleksi.....	162
Şekil 4.70	4-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için <i>orto</i> -kompleksi.....	162
Şekil 4.71	4-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için <i>meta</i> -kompleksi.....	165
Şekil 4.72	4-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H-kompleksi.....	165
Şekil 4.73	2-Hidroksifenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için <i>orto</i> -kompleksi.....	168
Şekil 4.74	2-Hidroksifenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için <i>meta</i> -kompleksi.....	168
Şekil 4.75	2-Hidroksifenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H-kompleksi.....	171
Şekil 4.76	3-Hidroksifenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için <i>orto1</i> -kompleksi.....	171
Şekil 4.77	3-Hidroksifenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için <i>orto2</i> -kompleksi.....	174
Şekil 4.78	3-Hidroksifenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için <i>meta</i> -kompleksi.....	174
Şekil 4.79	3-Hidroksifenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H-kompleksi.....	177
Şekil 4.80	4-Hidroksifenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için <i>orto</i> -kompleksi.....	177
Şekil 4.81	4-Hidroksifenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H-kompleksi.....	180
Şekil 4.82	2-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için <i>ipso</i> -kompleksi.....	180
Şekil 4.83	2-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için <i>meta1</i> -kompleksi.....	183
Şekil 4.84	2-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için <i>para</i> -kompleksi.....	183
Şekil 4.85	2-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için <i>meta2</i> -kompleksi.....	186
Şekil 4.86	2-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için <i>orto</i> -kompleksi.....	186
Şekil 4.87	2-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H-kompleksi.....	189
Şekil 4.88	3-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için <i>orto1</i> -kompleksi.....	189
Şekil 4.89	3-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için <i>ipso</i> -kompleksi.....	192
Şekil 4.90	3-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için <i>para</i> -kompleksi.....	192
Şekil 4.91	3-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için <i>meta</i> -kompleksi.....	195
Şekil 4.92	3-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için <i>orto2</i> -kompleksi.....	195
Şekil 4.93	3-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H-kompleksi.....	198
Şekil 4.94	4-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için <i>orto</i> -kompleksi.....	198
Şekil 4.95	4-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için <i>meta</i> -kompleksi.....	201
Şekil 4.96	4-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için <i>ipso</i> -kompleksi.....	201
Şekil 4.97	4-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H-kompleksi.....	203
Şekil 4.98	Benzen + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun Arrhenius grafiği.....	210
Şekil 4.99	Fenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun Arrhenius grafiği.....	211
Şekil 4.100	2-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun Arrhenius grafiği.....	212
Şekil 4.101	3-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun Arrhenius grafiği.....	213

Şekil 4.102	4-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun Arrhenius grafiği.....	214
Şekil 4.103	2-Hidroksifenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun Arrhenius grafiği.....	215
Şekil 4.104	3-Hidroksifenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun Arrhenius grafiği.....	216
Şekil 4.105	4-Hidroksifenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun Arrhenius grafiği.....	217
Şekil 4.106	2-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun Arrhenius grafiği.....	218
Şekil 4.107	3-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun Arrhenius grafiği.....	219
Şekil 4.108	4-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun Arrhenius grafiği.....	220
Şekil 4.109	4-Nitrofenol molekülündeki karbon, oksijen ve azot atomlarının yük yoğunlukları.....	222



ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 ΔH_f değerindeki ortalama hatalar.....	22
Çizelge 2.2 Yarı ampirik yöntemlerin ortalama hatalarının karşılaştırılması.....	23
Çizelge 2.3 İyonizasyon potansiyellerindeki ortalama hatalar.....	24
Çizelge 2.4 Dipol momentlerdeki ortalama hatalar.....	25
Çizelge 3.1 4-Nitrofenol molekülünün Z-matrisi.....	28
Çizelge 3.2 Z-Matrislerinde kullanılan geometrik parametreler.....	47
Çizelge 4.1 OH radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	52
Çizelge 4.2 Benzen molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	53
Çizelge 4.3 Fenol molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	54
Çizelge 4.4 2-Nitrofenol molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	56
Çizelge 4.5 3-Nitrofenol molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	57
Çizelge 4.6 4-Nitrofenol molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	59
Çizelge 4.7. 2-Hidroksifenol molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	60
Çizelge 4.8 3-Hidroksifenol molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	62
Çizelge 4.9 4-Hidroksifenol molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	63
Çizelge 4.10 2-Klorofenol molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	65
Çizelge 4.11 3-Klorofenol molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	66
Çizelge 4.12 4-Klorofenol molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	68
Çizelge 4.13 Benzen ve Fenol molekülleri için deneysel ve teorik geometrik parametrelerin kıyaslanması.....	69
Çizelge 4.14 Teorik ve deneysel oluşum ısı ΔH_f (kcal/mol) değerlerinin karşılaştırılması.....	70
Çizelge 4.15 Hidroksisikloheksadienil radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	72
Çizelge 4.16 1,2-Dihidroksisikloheksadienil (<i>orto</i> -R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	73
Çizelge 4.17 1,3-Dihidroksisikloheksadienil (<i>meta</i> -R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	75
Çizelge 4.18 1,4-Dihidroksisikloheksadienil (<i>para</i> -R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	76
Çizelge 4.19 Fenoksil (H-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	78
Çizelge 4.20 1,3-Dihidroksi-2-nitrosikloheksadienil (<i>meta</i> -R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	79

Çizelge 4.21	1,4-Dihidroksi-2-nitrosikloheksadienil (<i>para</i> -R)radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	81
Çizelge 4.22	1,5-Dihidroksi-2-nitrosikloheksadienil (<i>meta</i> 2-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	82
Çizelge 4.23	1,6-Dihidroksi-2-nitrosikloheksadienil (<i>orto</i> -R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	84
Çizelge 4.24	2-Nitrofenoksil (H-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	85
Çizelge 4.25	1,2-Dihidroksi-3-nitrosikloheksadienil (<i>orto</i> 1-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	87
Çizelge 4.26	1,4-Dihidroksi-3-nitrosikloheksadienil (<i>para</i> -R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	88
Çizelge 4.27	1,5-Dihidroksi-3-nitrosikloheksadienil (<i>meta</i> -R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	90
Çizelge 4.28	1,6-Dihidroksi-3-nitrosikloheksadienil (<i>orto</i> 2-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	91
Çizelge 4.29	3-Nitrofenoksil (H-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	93
Çizelge 4.30	1,2-Dihidroksi-4-nitrosikloheksadienil (<i>orto</i> -R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	94
Çizelge 4.31	1,3-Dihidroksi-4-nitrosikloheksadienil (<i>meta</i> -R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	96
Çizelge 4.32	3-Nitrofenoksil (H-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	97
Çizelge 4.33	1,2,3-Trihidroksisikloheksadienil (<i>orto</i> -R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	99
Çizelge 4.34	1,2,4-Trihidroksisikloheksadienil (<i>meta</i> -R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	100
Çizelge 4.35	2-Hidroksifenoksil (H-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	102
Çizelge 4.36	1,2,3-Trihidroksisikloheksadienil (<i>orto</i> 1-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	103
Çizelge 4.37	1,3,4-Trihidroksisikloheksadienil (<i>orto</i> 2-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	105
Çizelge 4.38	1,3,5-Trihidroksisikloheksadienil (<i>meta</i> -R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	106
Çizelge 4.39	3-Hidroksifenoksil (H-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	108
Çizelge 4.40	1,2,4-Trihidroksisikloheksadienil (<i>orto</i> -R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	109
Çizelge 4.41	4-Hidroksifenoksil (H-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	111
Çizelge 4.42	1,2-Dihidroksi-2-klorosikloheksadienil (<i>ipso</i> -R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	112
Çizelge 4.43	1,3-Dihidroksi-2-klorosikloheksadienil (<i>meta</i> 1-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	114
Çizelge 4.44	1,4-Dihidroksi-2-klorosikloheksadienil (<i>para</i> -R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	115
Çizelge 4.45	1,5-Dihidroksi-2-klorosikloheksadienil (<i>meta</i> 2-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	117

Çizelge 4.46	1,6-Dihidroksi-2-klorosikloheksadienil (<i>orto</i> -R) radikalının optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	118
Çizelge 4.47	2-Klorofenoksil (H-R) radikalının optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	120
Çizelge 4.48	1,2-Dihidroksi-3-klorosikloheksadienil (<i>orto1</i> -R) radikalının optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	121
Çizelge 4.49	1,3-Dihidroksi-3-klorosikloheksadienil (<i>ipso</i> -R) radikalının optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	123
Çizelge 4.50	1,4-Dihidroksi-3-klorosikloheksadienil (<i>para</i> -R) radikalının optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	124
Çizelge 4.51	1,5-Dihidroksi-3-klorosikloheksadienil (<i>meta</i> -R) radikalının optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	126
Çizelge 4.52	1,6-Dihidroksi-3-klorosikloheksadienil (<i>orto2</i> -R) radikalının optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	127
Çizelge 4.53	3-Klorofenoksil (H-R) radikalının optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	129
Çizelge 4.54	1,2-Dihidroksi-4-klorosikloheksadienil (<i>orto</i> -R) radikalının optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	130
Çizelge 4.55	1,3-Dihidroksi-4-klorosikloheksadienil (<i>meta</i> -R) radikalının optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	132
Çizelge 4.56	1,4-Dihidroksi-4-klorosikloheksadienil (<i>ipso</i> -R) radikalının optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	133
Çizelge 4.57	4-Klorofenoksil (H-R) radikalının optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	135
Çizelge 4.58	Radikallerin oluşum ısısı (ΔH_f) ve enerji değerleri (E)	137
Çizelge 4.59	Benzen + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri.....	139
Çizelge 4.60	Fenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun <i>orto</i> -kompleksinin optimum özellikleri..	140
Çizelge 4.61	Fenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun <i>meta</i> -kompleksinin optimum özellikleri.	142
Çizelge 4.62	Fenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun <i>para</i> -kompleksinin optimum özellikleri.	143
Çizelge 4.63	Fenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun H-kompleksinin optimum özellikleri.....	145
Çizelge 4.64	2-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun <i>meta1</i> -kompleksinin optimum özellikleri.....	146
Çizelge 4.65	2-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun <i>para</i> -kompleksinin optimum özellikleri.....	148
Çizelge 4.66	2-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun <i>meta2</i> -kompleksinin optimum özellikleri.....	149
Çizelge 4.67	2-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun <i>orto</i> -kompleksinin optimum özellikleri.....	151
Çizelge 4.68	2-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun H-kompleksinin optimum özellikleri.....	152
Çizelge 4.69	3-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun <i>orto1</i> -kompleksinin optimum özellikleri.....	154
Çizelge 4.70	3-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun <i>para</i> -kompleksinin optimum özellikleri.....	155
Çizelge 4.71	3-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun <i>meta</i> -kompleksinin optimum özellikleri.....	157
Çizelge 4.72	3-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun <i>orto2</i> -kompleksinin optimum özellikleri.....	158

Çizelge 4.73	3-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun H-kompleksinin optimum özellikleri.....	160
Çizelge 4.74	4-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun <i>orto</i> -kompleksinin optimum özellikleri.....	161
Çizelge 4.75	4-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun <i>meta</i> -kompleksinin optimum özellikleri.....	163
Çizelge 4.76	4-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun H-kompleksinin optimum özellikleri.....	164
Çizelge 4.77	2-Hidroksifenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun <i>orto</i> -kompleksinin optimum özellikleri.....	166
Çizelge 4.78	2-Hidroksifenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun <i>meta</i> -kompleksinin optimum özellikleri.....	167
Çizelge 4.79	2-Hidroksifenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun H-kompleksinin optimum özellikleri.....	169
Çizelge 4.80	3-Hidroksifenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun <i>orto1</i> -kompleksinin optimum özellikleri.....	170
Çizelge 4.81	3-Hidroksifenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun <i>orto2</i> -kompleksinin optimum özellikleri.....	172
Çizelge 4.82	3-Hidroksifenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun <i>meta</i> -kompleksinin optimum özellikleri.....	173
Çizelge 4.83	3-Hidroksifenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun H-kompleksinin optimum özellikleri.....	175
Çizelge 4.84	4-Hidroksifenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun <i>orto</i> -kompleksinin optimum özellikleri.....	176
Çizelge 4.85	4-Hidroksifenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun H-kompleksinin optimum özellikleri.....	178
Çizelge 4.86	2-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun <i>ipso</i> -kompleksinin optimum özellikleri.....	179
Çizelge 4.87	2-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun <i>meta1</i> -kompleksinin optimum özellikleri.....	181
Çizelge 4.88	2-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun <i>para</i> -kompleksinin optimum özellikleri.....	182
Çizelge 4.89	2-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun <i>meta2</i> -kompleksinin optimum özellikleri.....	184
Çizelge 4.90	2-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun <i>orto</i> -kompleksinin optimum özellikleri.....	185
Çizelge 4.91	2-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun H-kompleksinin optimum özellikleri.....	187
Çizelge 4.92	3-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun <i>orto1</i> -kompleksinin optimum özellikleri.....	188
Çizelge 4.93	3-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun <i>ipso</i> -kompleksinin optimum özellikleri.....	190
Çizelge 4.94	3-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun <i>para</i> -kompleksinin optimum özellikleri.....	191
Çizelge 4.95	3-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun <i>meta</i> -kompleksinin optimum özellikleri.....	193
Çizelge 4.96	3-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun <i>orto2</i> -kompleksinin optimum özellikleri.....	194
Çizelge 4.97	3-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun H-kompleksinin optimum özellikleri.....	196

Çizelge 4.98	4-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun <i>orto</i> -kompleksinin optimum özellikleri.....	197
Çizelge 4.99	4-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun <i>meta</i> -kompleksinin optimum özellikleri.....	199
Çizelge 4.100	4-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun <i>ipso</i> -kompleksinin optimum özellikleri.....	200
Çizelge 4.101	4-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun H-kompleksinin optimum özellikleri.....	202
Çizelge 4.102	En olası geçiş konumu için göstergeler.....	205
Çizelge 4.103	Fenol türevi + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonlarının aktivasyon enerjileri.....	207
Çizelge 4.104	Fenol türevi + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonlarının 300°K deki hız sabitleri.....	209
Çizelge 4.105	Fenol türevlerinin Mulliken yük dağılımı.....	223
Çizelge 4.106	Fenol türevlerinin Hammett katsayıları, σ	224
Çizelge 4.107	Fenol türevlerinin sınır orbitallerinin enerjileri.....	225
Çizelge 4.108	1.QSAR bağıntısına göre hesaplanmış olan fenol türevi + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonlarının hız sabitleri.....	226
Çizelge 4.109	Fenol türevlerindeki sübstitüentlerin toplam elektron yoğunlukları, q .	226
Çizelge 4.110	2.QSAR bağıntısına göre hesaplanmış olan fenol türevi + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonlarının hız sabitleri.....	227
Çizelge 4.111	Fenol türevlerinin HOMO orbitalindeki en yüksek c^2 ve halkadaki karbonların HOMO elektronlarının sayısı, Σ_n	227
Çizelge 4.112	3.QSAR bağıntısına göre hesaplanmış olan fenol türevi + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonlarının hız sabitleri.....	228
Çizelge 4.113	4.QSAR bağıntısına göre hesaplanmış olan fenol türevi + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonlarının hız sabitleri.....	229
Çizelge 4.114	Fenol türevi + $\cdot\text{OH}$ reaksiyon yollarının dallanma oranları.....	231
Çizelge 4.115	Ürün dağılımı.....	232

ÖNSÖZ

Tezimin hazırlanması sırasında bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren hocam Sayın Prof. Dr. Zekiye Çınar'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca Yrd. Doç.Dr. Nevin San, Dr. Ayfer Saraç, Dr. Melike Tagudar, Onur Çınar ve Dr. Kadir Turhan'a teşekkür ederim. Hayatım boyunca desteklerini benden esirgemeyen aileme, gösterdikleri sonsuz sabır, ilgi ve sevgilerinden dolayı oğlum İlhan Kaan Koçtürk'e ve eşim Salih Serdar Koçtürk'e teşekkürü bir borç bilirim.



ÖZET

Çok dayanıklı, suda çözünür ve çok uçucu olmaları nedeni ile fenol türevleri su ve hava için önemli bir kirletici grubunu oluştururlar. Bu maddelerin $\cdot\text{OH}$ radikalleri ile yaptıkları reaksiyonlar su ve gaz fazındaki fotodegradasyon mekanizmalarının birincil aşamasını oluşturmaktadırlar. Fakat degradasyon mekanizmalarına ilişkin bilgiler benzen için dahi henüz belirlenememiştir. Ayrıca, bu reaksiyonlara ilişkin deneysel kinetik bilgi yetersizdir. Bu nedenle, henüz incelenmemiş olan reaksiyonların hızlarını belirlemek için bazı teorik tahmin yöntemlerine ve belirli göstergelere ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu çalışmada, mekanizmalarını ve birincil ara ürünlerini belirlemek amacıyla 11 fenol türevinin $\cdot\text{OH}$ radikali ile yaptıkları reaksiyonların kinetiği teorik olarak incelenmiştir. 43 olası reaksiyon yolu için reaktanların, ürünlerin ve geçiş konumu komplekslerinin optimum geometrik parametreleri yarı-ampirik PM3 yönteminin kullanılması ile hesaplanmıştır. Moleküler orbital hesaplamaları SCF/RHF veya UHF yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Kuantum mekaniksel hesaplama sonuçlarına dayanılarak reaksiyon yollarının hız sabitleri Geçiş Konumu Teorisi ile bulunmuştur.

İncelenmiş olan tüm fenol türevleri için $\cdot\text{OH}$ radikallerinin aromatik halkanın genellikle *orto* konumundaki karbon atomuna bağlandığı bulunmuştur. Reaksiyon hızları arasındaki farklılıklar geçiş konumu komplekslerindeki H-bağları ve entropi etkileri cinsinden açıklanmıştır. Teorik hız sabitlerine dayanılarak her molekül için ürün dağılımı hesaplanmış ve ürünlerin cinsleri belirlenmiştir. Ayrıca hız sabitlerinin logaritmalarını kuantum mekaniksel indisler cinsinden ifade eden 4 değişik QSAR bağıntısı türetilmiştir.

Anahtar Kelimeler : Fotodegradasyon, Fenol, PM3 Metodu, İleri Oksidasyon

ABSTRACT

Due to their stability, solubility in water and high volatility, phenol and its derivatives constitute an important class of water and air contaminants. The reactions of these compounds with the $\cdot\text{OH}$ radicals are the primary steps in their photodegradation mechanisms in both aqueous and gas phases. However, complete degradation mechanisms, even for benzene are still uncertain. Furthermore, experimental kinetic data on these reactions are available only for a limited number of compounds. 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 reactions of $\cdot\text{OH}$ radicals with aromatic compounds whose reactions have not been investigated yet.

In this work, the kinetics of the reactions of the $\cdot\text{OH}$ radicals with 11 phenol derivatives have been investigated theoretically with the intention of determining the mechanisms and the primary intermediates. For 43 possible reaction routes, geometry optimizations of the reactants, products and the Transition State complexes have been performed with the semi-empirical PM3 method. The molecular orbital calculations have been carried out by an SCF method using the RHF or UHF formalisms. Based on the results of the quantum mechanical calculations, the rate constants of all possible reaction paths have been calculated by means of the Transition State Theory.

It has been found out that for all the molecules studied, the $\cdot\text{OH}$ radical attacks one of the carbon atoms of the aromatic ring generally the one at the *ortho* position with respect to the phenolic functionality. The differences in the reaction rates have been explained in terms of the presence of H-bonds in the activated complexes and the entropy effects. And finally four different QSARs have been derived expressing the logarithms of the rate constants in terms of the quantum mechanical indices.

Key words : Photodegradation, Phenol, PM3 Method, Advance Oxidation (AOT)

1 GİRİŞ

Aromatik bileşikler, önemli bir kirletici grubunu oluştururlar. Bu maddeler, endüstriyel kaynaklardan olduğu kadar biyolojik ve antropojenik kaynaklardan da çevreye yayılmaktadırlar (Alvarez-Idaboy vd., 2001). Ayrıca, atmosferde bulunan, diğer kimyasal maddelerin değişik reaksiyonları sonucunda da oluşabilmektedirler. Aromatik bileşiklerin $\cdot\text{OH}$ radikalleri ile yaptıkları reaksiyonlar, bu kirletici maddelerin hem gaz hem de sulu fazdaki degradasyon mekanizmalarının ilk aşamasını oluştururlar (Kwok ve Atkinson, 1995). Bu nedenle; aromatik madde + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonları, çevre, atmosfer ve yanma kimyası açısından büyük önem taşımaktadır. Bu denli önemli olmalarına karşın, literatürde bu reaksiyonlara ilişkin çok az deneysel bilgi mevcuttur (Atkinson, 1985). Ayrıca, serinin en basit üyesi olan benzen için dahi reaksiyon mekanizması tam olarak bir kesinlik kazanamamıştır (Johnson vd., 2002).

Fenol ve türevleri, dayanıklı, uçucu ve az da olsa suda çözünabildikleri için aromatik kirleticilerin en zararlı grubunu oluştururlar. Bu maddeler, çevrede birikebilirler ve canlılar açısından zehirli etkiye sahiptirler. Fenoller, endüstride boyar madde, böcek öldürücü, ilaç ve polimer sentezinde yaygın olarak kullanılırlar. Bu nedenle, endüstriyel atık sularda, kuyu ve kaynak sularında da bulunabilmektedirler. Kronik sağlık problemlerine neden olmalarından dolayı, sulardan mutlaka uzaklaştırılmaları gerekmektedir. Uçucu oluşları nedeni ile, fenoller aynı zamanda atmosferde de bulunurlar. Troposferde bulunan organik maddelerde olduğu gibi fenoller için de $\cdot\text{OH}$ radikalleri ile yaptıkları reaksiyonlar en başta gelen yok olma reaksiyonlarıdır (Kwok ve Atkinson, 1995). Kimyasal bir maddenin troposferdeki yarı-ömrü, stratosfere taşınma olasılığını gösteren en önemli parametredir. Bu nedenle; son yıllarda aromatik bileşiklerin $\cdot\text{OH}$ radikalleri ile yaptıkları reaksiyonların kinetiğinin incelenmesi büyük önem kazanmıştır (D'Oliveria vd., 1993; Ku vd., 1996; Jardim vd., 1997; Wang vd., 1999; Chan vd., 2001; Peiro vd., 2001; Pandiyan vd., 2002).

UV/ozon, UV/H₂O₂ ve UV/TiO₂ gibi modern su ve hava arıtım teknolojileri aslında $\cdot\text{OH}$ radikali üreten fotokimyasal işlemlerdir (Bahnemann vd., 1994; Mills ve LeHunte, 1997; Pichat, 1997). Aromatiklerin fotokimyasal olarak üretilmiş olan bu $\cdot\text{OH}$ radikalleri ile yaptıkları reaksiyonlar fotodegradasyon mekanizmalarının ilk aşamasını oluşturur. Bu maddelerin TiO₂ beraberindeki su ve gaz fazındaki fotokatalitik degradasyon reaksiyonları, son 20 yıldır pek çok araştırmacı tarafından incelenmiştir (Wei vd., 1990; D'Oliveria vd., 1990; Matthews ve McEvoy, 1992; Das vd., 1992; Wei ve Wan, 1992; Huang vd., 1999;

Stafford vd., 1997). Sonuçlar, tüm aromatik maddelerin bir hidroksillenme mekanizması sonucu CO₂, H₂O ve sübstituent gruba bağlı HCl gibi küçük moleküllere dönüştüğünü göstermektedir. Ancak; reaksiyonlar sırasında oluşan ara ürünlerin neler olduğu ve reaksiyon mekanizmaları için elde edilen sonuçlar birbirleri ile oldukça çelişkilidir (Uc vd., 2000).

Pandiyan vd. (2002), klorofenollerin degradasyon reaksiyonlarını incelemiş ve klor atomlarının sayısı arttıkça degradasyon hızının da arttığı sonucuna varmışlardır. D'Oliveira vd. (1993) bir seri klorofenolün fotokatalitik degradasyonunu incelemişler ve deneysel olarak ara ürünleri belirlemişlerdir. Aromatik halkanın hidroksillendiği ve OH grubunun *para* ve/veya *orto* pozisyonlarına takıldığı sonucuna varmışlardır. 2- ve 3-klorofenolün fotodegradasyonu (D'Oliveira vd., 1990; Peiro vd., 2001) incelenmiş ve iki madde için de *para*- hidroksillenmenin ana reaksiyon yolu olduğu bulunmuştur. Stafford vd. (1997) 4-klorofenolün fotokatalitik degradasyonunu incelemişler ve 4-klorokatekolün birincil ana ürün olduğunu bulmuşlardır. Azot içeren aromatikler de çok büyük ilgi çekmektedir (Huang vd., 1999). Bu maddeler sadece ciddi sağlık problemlerine neden olmakla kalmazlar aynı zamanda kullanılan katalizörlere de büyük zarar verirler. Fakat azot içeren aromatiklerin fotodegradasyon reaksiyonuna ilişkin literatürde çok az bilgi vardır (Dieckmann ve Gray, 1996; Chen ve Ray, 1998).

Barzaghi ve Herrmann (2002) fenolün OH radikalleri ile sulu çözeltilerdeki reaksiyonunu incelemişler ve OH radikalının aromatik halkanın *orto* pozisyonunu tercih ettiği sonucuna varmışlardır. Aynı reaksiyon gaz fazında da deneysel olarak incelenmiş, OH radikalının fenol ile elektrofilik bir katılma reaksiyonu meydana getirdiği sonucuna varılmıştır. Gaz fazında da OH radikali *orto/para* konumlarını tercih etmektedir (Berndt ve Böge, 2003). Fenolik gruptan hidrojen koparılması ise olasılığı çok düşük olan bir reaksiyon olarak saptanmış ve sonuçta ürünlerin en çok % 9 oranında fenoksil radikali içerdiği bulunmuştur (Olariu vd., 2000).

Fenol türevlerinden *para* konumunda sübstituent içerenler üzerinde en çok çalışılmış olan bileşiklerdir. O'Shea ve arkadaşları (1994) TiO₂ beraberinde fenol, *p*-krezol, *p*-florofenol ve *p*-klorofenol'ün fotodegradasyonunu incelemişler ve reaksiyon sonucunda *o*-hidroksifenol olduğunu saptamışlardır. Aynı maddeler ile gerçekleştirilen teorik bir çalışmada DFT/B3LYP ve Ab initio/HF yöntemleri ile reaksiyon ürünleri belirlenmiş ve *orto* konumuna katılmaların reaksiyon ürünlerinin % 50'sini oluşturduğu sonucuna varılmıştır (Lundqvist ve Eriksson, 2000). Dieckmann ve Gray (1996) 4-nitrofenol'ün fotodegradasyon reaksiyonunun birincil ara ürününün 4-nitrokatekol olduğunu deneysel olarak bulmuşlardır. Aynı reaksiyon yarı-

ampirik PM3 yöntemiyle incelenmiş ve 4-nitrokatekol'ün bağıl miktarının % 99.1 olduğu hesaplanmıştır (San vd., 2002).

Dihidroksibenzenler çok zehirli oluşları ve fenolün fotodegradasyon reaksiyonlarının birincil ara ürünü oldukları için büyük önem taşırlar. Bu grubun üyesi olan 4-hidroksifenol'ün fotokatalitik degradasyon reaksiyonu deneysel olarak incelenmiş ve sonuçta bu maddenin 1,2,4-trihidroksibenzen'e dönüştüğü saptanmıştır (Li vd., 1999). Olariu ve arkadaşları (2000), 2-hidroksifenol'ün OH radikalleri ile reaksiyonunu incelemişler ve reaksiyon mekanizmasının OH radikalının *orto/para* konumlarına elektrofilik katılması olduğu sonucuna varmışlardır.

Hidroksil radikallerinin aromatik maddeler ile yaptıkları reaksiyonların kinetiği geniş olarak 30 yıldır incelenmesine karşın ölçülen hız sabitleri arasında bir uyum yoktur. Bu reaksiyonlar için aktivasyon enerjisi oldukça düşük hatta bazen negatif olarak bulunmaktadır (Smith ve Ravishankara, 2002). Son yıllarda bunun nedeni $\cdot\text{OH}$ radikali ile aromatik reaktan molekülü arasındaki hidrojen bağları cinsinden açıklanmaya başlanmıştır (Alvarez-Idaboy vd., 2001). $\cdot\text{OH}$ radikalleri aromatik halka gibi elektronca zengin gruplara takıldıklarında reaksiyon öncesi bir kompleks meydana gelir. Böyle bir kompleksin varlığı Uc vd. (2000) tarafından toluen için saptanmıştır. Oldukça dayanıklı olan bu kompleksin enerjisi reaktanlardan genellikle daha düşüktür. Bunun sonucu olarak bazı reaksiyonlar için aktivasyon enerjisi negatif olarak bulunmakta veya sonuçta çok düşük aktivasyon enerjileri saptanmaktadır. Ancak, fenol türevleri için böyle bir kompleksin varlığı henüz saptanmamıştır (Lundqvist ve Eriksson, 1999). Bu maddelerin OH radikali ile reaksiyonlarının aktivasyon enerjilerinin düşük oluşu ürün ve aktifleşmiş komplekslerdeki H-bağlarından kaynaklanmıştır.

Bu çalışmada; fenol türevi + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonlarının mekanizmasını, reaksiyon hızlarını ve olası ara ürünleri belirleyebilmek için 11 fenol türevinin $\cdot\text{OH}$ radikalleri ile yaptıkları reaksiyonların kinetiği teorik olarak incelenmiştir. 43 olası reaksiyon yolu için reaktanlar, geçiş konumu kompleksi ve ürünlerin moleküler orbital hesaplamaları yarı-ampirik PM3 yöntemi ile yapılmış, reaksiyon hızları ise Geçiş Konumu Teorisi ile bulunmuştur. Her aromatik molekül için en olası reaksiyon yolu saptanmış, hız sabitlerini moleküler özellikler cinsinden ifade edebilmek amacı ile dört ayrı QSAR bağıntısı türetilmiştir.

2 MOLEKÜLER ORBİTAL HESAPLAMALARI

2.1 Giriş

Moleküler orbital hesaplamalarının ana amacı atomların ve moleküllerin elektronik yapılarını belirlemektir. Bu hesaplamalar aşağıda sıralandığı şekilde gerçekleşir:

- 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 molekülün enerjisi için;

$$E = \frac{\int \Psi^* H \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \quad (2.1)$$

eşitliğinin minimum değeri hesaplanır. Bu eşitlikte;

H : Hamilton operatörü

ψ : Moleküler dalga fonksiyonu

ψ^* : Dalga fonksiyonunun eşlenik kompleksidir (Levine, 1983).

Moleküler orbital hesapları günümüzde kullanıldığı haliyle üç ana bölüme ayrılabilir.

- 1) Yarı - ampirik yöntemler
- 2) Ab initio yöntemler
- 3) Fonksiyonel yoğunluk yöntemi

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 duyarlar. Her iki yöntemin sonucunda da esas olarak elektronik dalga fonksiyonu ve elektronik enerji hesaplanır. Daha sonra, bu büyüklüklere bağlı olarak molekülün tüm fiziksel ve kimyasal bilgileri elde edilebilir. Örneğin; dayanıklı bir molekülün en düşük enerjisi bu molekülün denge yapısına karşılık 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.

2.2 Schrödinger Denklemi

Bir molekülün Schrödinger denklemi en kısa ile,

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

şeklinde yazılabilir (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. 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;

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{i=1}^n \left(Z_{\mu} / r_{\mu i} \right) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n 1 / r_{ij} \quad (2.3)$$

şeklini alır (Lowe, 1993). Bu eşitlikte i ve j altlıkları n tane elektron için, μ ise N tane çekirdek için kullanılmıştır. Eşitlik (2.3)'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 arasında itme enerjisi;

$$V_{nn} = \sum_{\mu=1}^{N-1} \sum_{\nu=\mu+1}^N (Z_{\mu} Z_{\nu} / r_{\mu\nu}) \quad (2.4)$$

dır. Bu eşitlikte;

V_{nn} : Çekirdek – çekirdek itme enerjisini,

Z : Çekirdeklerin atom numarasını,

r : Çekirdekler arası uzaklığı

göstermektedir. Moleküldeki toplam çekirdek sayısı N dir. μ , ν altlıkları çekirdekler için kullanılmıştır.

2.3 Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Kuantum mekaniksel yarı - ampirik yöntemler ve Ab initio yöntemlerin her ikisi de Born-Oppenheimer yaklaşımına dayanır. Hesaplamaların kolaylaşması açısından Born-Oppenheimer yaklaşımı büyük önem taşır. Elektronlar ve çekirdekler arasındaki kütle farkı göz önünde bulundurulduğunda elektronların çekirdeklere oranla çok daha hafif oldukları ve bu nedenle elektronların çekirdeklere oranla çok büyük bir hızla hareket etmeleri Born-Oppenheimer yaklaşımının dayanak noktasını oluşturur. 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 fonksiyonunu yazacak olursak;

$$\Psi = \Psi_N \cdot \Psi_e \quad (2.5)$$

Ψ_N : Çekirdeklerin hareketini gösteren nükleer dalga fonksiyonu

Ψ_e : Elektronların hareketini gösteren elektronik dalga fonksiyonudur.

Burada Ψ_N , çekirdeklerin hareketini gösteren nükleer dalga fonksiyonu Born-Oppenheimer yaklaşımına göre ihmal edilirse moleküler dalga fonksiyonu olarak sadece Ψ_e , elektronların hareketini gösteren elektronik dalga fonksiyonu kullanılabilir. Buradan da molekülün enerjisi,

$$E = \int \Psi^* H \Psi d\tau \quad (2.6)$$

ile gösterilebilir. Bu eşitlikte;

Ψ : Moleküldeki tüm elektronların hareketini gösteren dalga fonksiyonu,

H : 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 yaklaşımının güvenilirliği ekzite haller için az olup, normal haldeki moleküller için iyidir.

2.4 Varyasyon Teoremi

Bu teorem molekülün gerçek dalga fonksiyonu yerine uygun olan yaklaşık bir fonksiyonun kullanılmasını sağlar. Schrödinger denkleminin özelliğinden dolayı, Eşitlik (2.6)'da ψ yerine yaklaşık bir dalga fonksiyonu kullanılır ise (2.7) eşitliğindeki integralin değeri molekülün normal halindeki enerjisinden daima daha büyük olur.

$$\int \Phi^* H \Phi d\tau > E_0 \quad (2.7)$$

Burada,

Φ : Elektronların hareketini gösteren yaklaşık dalga fonksiyonu,

E_0 : Molekülün normal halindeki mümkün olan en düşük enerjisidir.

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).

2.5 Atomik Orbitallerin Lineer Kombinasyonu, (LCAO) Yöntemi

LCAO "Atomik Orbitallerin Lineer Kombinasyonu" yöntemi; moleküllerin gerçek dalga fonksiyonları yerine kullanılabilecek uygun bir dalga fonksiyonu yazmak için kullanılan en yaygın yöntemdir. Buna 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).

$$\Psi = C_1\chi_1 + C_2\chi_2 + \dots + C_n\chi_n \quad (2.8)$$

Burada,

ψ : Moleküler orbital dalga fonksiyonu,

$\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n$: Atomik orbital dalga fonksiyonları,

$C_1, C_2, \dots, C_n$: 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 (2.2) eşitliğinde olduğu gibidir. Bu eşitliğin her iki tarafı Ψ^* ile çarpılır, $-\infty, +\infty$ arasında integral alınır ve enerji, E çözülür ise;

$$E = \frac{\int \Psi^* H \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \quad (2.1)$$

olduğu bulunur. Moleküler orbital dalga fonksiyonu ψ 'nin (2.8) eşitliğindeki karşılığı yerine konulup gerekli düzenlemeler yapıldıktan sonra, elde edilen denklemler homojen bir denklem sistemi oluştururlar. Bu denklemleri sağlayan E değeri, katsayı determinanı sıfıra eşitlenerek bulunur.

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & & & \\ H_{31} - ES_{31} & & & \\ \vdots & & & \\ H_{n1} - ES_{n1} & & H_{nm} - ES_{nm} \end{vmatrix} = 0 \quad (2.9)$$

Determinantına molekülün “Seküler determinanı” denir. (2.9) eşitliği ile gösterilen seküler determinantta;

$$H_{ij} = \int \chi_i H \chi_j d\tau \quad (2.10)$$

$$S_{ij} = \int \chi_i \chi_j d\tau \quad (2.11)$$

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.

2.6 Hartree-Fock Alan, HF-SCF Yöntemi

Yarı-ampirik kuantum mekaniksel yöntemlerin ve Ab initio 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 değiştikçe 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 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.

2.6.1 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,

$$\Phi_i = \sum_j c_{ij} \chi_j \quad (2.12)$$

şeklinde yazılabilir. Varyasyon teoreminin kullanımı ile Schrödinger denklemi,

$$F\Phi_i = \epsilon_i \Phi_i \quad (2.13)$$

şeklini alır. Bu tür eşitliklere “Hartree-Fock Eşitlikleri” denir. Burada F, “Fock operatörü” dür (Lowe, 1993). Fock operatörü F’i veren eşitlik aşağıda gösterilmiştir.

$$F(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\mu} (z_{\mu} / r_{\mu 1}) + \sum_{j=1}^n (2J_j - K_j) \quad (2.14)$$

Eşitlikte kullanılan 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,

$$J_j = \int \Phi^*(2) (1/r_{12}) \Phi_j(2) d\tau(2) \quad (2.15)$$

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

$$K_j \Phi_i(1) = \int \Phi_j^*(2) (1/r_{12}) \Phi_i(2) d\tau(2) \Phi_j(1) \quad (2.16)$$

şeklinde yazılabilir. (2.13) eşitliğinden de görüldüğü gibi Φ moleküler orbitalleri Fock operatörünün öz fonksiyonlarıdır 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 operatörde F ’in özdeğeri olan Φ moleküler orbitalini içermektedir. Sonuç olarak F ’i bulabilmek için Φ ’ye, Φ 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 yönteme de kendince yeterli olan (SCF) yöntemi denir.

2.6.2. Toplam elektronik enerji

Hartree-Fock eşitliğinde yer alan ϵ_i ;

$$\epsilon_i = \int \Phi_i^* F \Phi_i d\tau \quad (2.17)$$

integrali ile hesaplanır. Bu integralin sonucunda;

$$\varepsilon_i = H_{ii} + \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.18)$$

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;

$$J_{ij} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_i J_j \Phi_i d\tau \quad (2.19)$$

$$K_{ij} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_i K_j \Phi_i d\tau \quad (2.20)$$

Yukarıdaki eşitlikte 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. Bahsedilen 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.

$$E_{elec} = \sum_{i=1}^n \left[2\varepsilon_i - \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \right] \quad (2.21)$$

2.6.3 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 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 olan 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.

2.7 Yarı-Ampirik Yöntemler

2.7.1 Giriş

Daha önce 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 hesaplanması kolaylaştırılmıştır. Yöntemlerin güvenilirliği her şeyden önce parametrelerin doğru olmasına bağlıdır. Yarı-ampirik yöntemler günümüzde yaygın olarak kullanılan popüler yöntemler olmakla birlikte, yeterli deneysel bilginin olmaması uygulamalarında sorunlar 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.

2.7.2 π yaklaşımı

Moleküler orbital hesaplamaları kolaylaştırmak amacıyla, konjuge π sistemine 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.

2.7.3 Hückel moleküler orbital (HMO) yöntemi

Hamilton operatörü, Hückel moleküler orbital yönteminde yaklaşık bir şekliyle kullanılır. Bu yöntemde ayrıca seküler determinantdaki integraller için bazı yaklaşık değerler kullanılır. Bunlara genel olarak “Hückel Yaklaşımları” adı verilir (Lowe, 1993).

$$S_{ij} = \int \chi_i \chi_j d\tau \quad (2.11)$$

şeklindeki integrallere çakışma integralleri denir. 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.

$$i = j, S_{ij} = \int \chi_i \chi_j d\tau = 1 \quad (2.22)$$

$i \neq j$, 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. İki komşu atom için çakışma integralinin değeri gerçekte 0.3 civarındadır (Lowe, 1993). Hückelin bu yaklaşımı çok iyi bir yaklaşım olmamakla beraber kalitatif inceleme açısından çok büyük bir yanlışlığa neden olmamaktadır.

$i = j$ için,

$$H_{ij} = \int \chi_i H \chi_j d\tau \quad (2.10)$$

veya

$$H_{ji} = \int \chi_j H \chi_i d\tau \quad (2.23)$$

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

$$H_{ij} = \alpha \quad (2.24)$$

α çekirdeğin elektrik yüküne ve orbitalin cinsine bağlıdır.

i ve j farklı atomlar ise,

$$i \neq j \quad H_{ij} = \int \chi_i H \chi_j d\tau = \beta \quad (2.25)$$

olarak gösterilen integraller “Rezonans integralleri” dir. 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;

$$H_{ij} = 0 \quad (2.26)$$

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 aynı cinsteki atomik orbitallerden meydana gelmiş demektir. α ve β elektronların enerjisini gösterdiğinden ikisi de negatif büyüklüklerdir.

2.7.4 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 hesaba 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.

$$dS = \chi_A \chi_B dV \quad (2.27)$$

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 orbitallerinden 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 birkaç angstrom uzaklıkta bulunan iki nötral atom da birbirlerini çekebilirlerdi. Bunu düzeltmek için elektron-çekirdek etkileşimi aşağıdaki eşitlikte olduğu gibi değiştirilmiştir.

$$V_{AB} = Z_B \cdot \gamma_{AB} \quad (2.28)$$

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,

$$E_{AB} = Z_A \cdot Z_B / R_{AB} \quad (2.29)$$

eşitliği ile verilmiştir. 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,

$$E_{H_1H_2} = \frac{1}{R_{12}} - V_{AB} \quad (2.30)$$

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 düzleminin üstünde veya dışında olduğu ve su molekülünün ne şekilde bağlandığı belirlenmiştir. Ayrıca metal iyonunun iyonizasyon potansiyellerine, orbital enerjilerine ve kompleksteki yük dağılımına etkileri belirlenmiştir.

2.7.5 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 χ akışmanın tümüyle değil kısmen ihmal edilmesinin daha doğru olacağı öne sürülmüştür (Stewart, 1990a). Literatürde INDO adı ile bilinen diferansiyel χ akışmanın kısmi ihmal 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).

2.7.6 İki atomlu diferansiyel χ akışmanın ihmal (NDDO)

Şimdiye kadar açıklanmış yöntemlerin hiçbiri paylaşılmamış iki elektron çifti arasındaki itmeyi gösteremez. İki atomlu diferansiyel χ akışmanın ihmal, 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, 1990b).

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 yapılabilirse 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.

2.7.7 Geliştirilmiş diferansiyel χ akışmanın kısmi ihmal (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).

$$E_{AB} = (1-a) Z_A Z_B \gamma_{AB} + a(Z_A Z_B / R_{AB}) \quad (2.31)$$

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 geldiğini göstermektedir.

Sonuç olarak MINDO/3 çok büyük bir başarıdır. Araştırmacılar ilk olarak kimyasal sistemleri modellemek için kullanılabilecekleri hızlı ve hassas olan genel, teorik bir yöntem bulmuşlardır. Bu yöntem ortaya çıkışına kadar hiçbir 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 C_2F_4 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 ayrıca iki atomlu parametreler de optimize edilmiştir.

2.7.8 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. Bunu düzeltmek için Dewar NDDO yaklaşımına dayanan yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntem MINDO/3 ortaya çıktıktan iki yıl sonra Dewar ve Thiel (Dewar ve Thiel, 1977) tarafından tamamlanmıştır. 1977 yılında ortaya çıkmış olan bu yönteme 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 etmiştir.

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, 1990b). 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 fark edilmiştir. 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).

2.7.9 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 de 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.

$$\Delta E_{AB} = Z_A \cdot Z_B / R_{AB} \sum_i^4 \left[a_i(A) e^{-b_i^{(A)} [R_{AB} - c_i(A)]^2} + a_i(B) e^{-b_i^{(B)} [R_{AB} - c_i(B)]^2} \right] \quad (2.33)$$

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 yöntem 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.

2.7.10 Parametrik yöntem numara 3 (PM3)

CNDO yönteminden MINDO/3 ve MNDO yöntemine gelişim gerçekleştirilirken, her seferinde daha çok sayıda parametre atomik spektrumları 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 on iki elementin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir.

2.7.11 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 hiçbiri ile kıyaslanmayacak kadar iyiydi. Hızlı sonuç vermesi de hesaba katıldığında MINDO/3 popüler bir yöntem olmuştu. Ancak kısa bir süre sonra daha önce akla gelmeyen bazı kısıtlamalarının olduğu görülmüştü. Bugün MINDO/3 yöntemini daha önceki yöntemlerle değil kendisinden sonra ortaya çıkmış olan MNDO, AM1 ve PM3'le kıyaslamak daha doğru olacaktır (Stewart, 1990b).

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, 1990b).

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.

2.7.11.1 Oluşum ısıları

Genel olarak üç yöntemde gerçeğe oldukça yakın oluşum ısıları vermektedirler.

Çizelge 2.1 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 içeren 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 2.1'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 2.1'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).



2.7.11.2 Geometrik parametreler

Üç yöntemde moleküllerin normal haldeki geometrilerini oldukça hassas olarak hesaplamaktadır. Yöntemlerdeki ortalama hata Çizelge 2.2’de özetlenmiştir.

Çizelge 2.2 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 peroksitteki 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).

2.7.11.3 İyonizasyon potansiyelleri

İyonizasyon potansiyelleri üç yöntemde de Koopman teoremine göre hesaplanır (Turro, 1978). Bu teoriye göre kapalı kabuklu sistemlerde iyonizasyon potansiyeli orbital enerjisinin ters işaretlisine eşittir. İyonizasyon potansiyellerindeki hata incelendiğinde belirli bir düzen gözlenememektedir. Çizelge 2.3’de iyonizasyon potansiyellerindeki ortalama hatalar kıyaslamalı olarak verilmiştir (Zerner, 1990).

256 bileşik için yapılan inceleme sonucunda ortalama hatalar MNDO yönteminde 0.78 eV , AM1 yönteminde 0.61 eV ve PM3 yönteminde 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.

Çizelge 2.3 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 içeren bileşikler	1.15	0.92	0.56

2.7.11.4 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 momentteki hatalar MNDO ve PM3 ile hesaplanandan daha küçüktür (Zerner, 1990). Çizelge 2.4’de yöntemler arasındaki hatalar karşılaştırılmıştır.

Çizelge 2.4 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 içeren 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.

2.7.11.5 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).

3 KURAMSAL ÇALIŞMA

3.1 Giriş

Bu çalışmada, fenol türevlerinin OH radikali ile yaptıkları reaksiyonların kinetiği teorik olarak incelenmiştir. Çalışmalara benzenden başlanmış sırası ile fenol, 2-nitrofenol, 3-nitrofenol, 4-nitrofenol, 2-hidroksifenol, 3-hidroksifenol, 4-hidroksifenol, 2-klorofenol, 3-klorofenol ve 4-klorofenol moleküllerinin OH radikali ile yaptıkları gaz fazı reaksiyonları modellenmiştir. Literatürde mevcut bulunan deneysel bulgular OH radikallerinin doymuş hidrokarbonlar ile moleküllerden hidrojen atomu koparılması, doymamış hidrokarbonlarla ve aromatik yapıdaki maddelerle OH katılması reaksiyonlarını meydana getirdiğini göstermektedir (Atkinson, 1985). Bu amaçla incelenen tüm reaksiyonlar için olası reaksiyon yolları belirlenmiş, her reaksiyon yolu için reaktan, ürün, geçiş konumu komplekslerinin kuantum mekaniksel yarı-ampirik PM3 yöntemi ile moleküler orbital hesaplamaları yapılmış, geometrileri optimize edilmiştir. Elde edilen optimum geometrik parametreler kullanılarak her yapının titreşim frekansları, termodinamik ve elektronik özellikleri hesaplanmıştır. Daha sonra kuantum mekaniksel hesaplama sonuçlarına dayanarak her reaksiyonun ayrı ayrı hız sabiti ve aktivasyon enerjisi geçiş konumu teorisinin kullanımı ile beş farklı sıcaklık için hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar birbirleri ile kıyaslanarak her molekül için en olası reaksiyon yolu ve OH radikali ile yaptığı reaksiyonun ürün dağılımı belirlenmiştir. Çalışmanın son kısmında deneysel reaksiyon hızlarını moleküler özellikler cinsinden açıklayabilmek amacı ile bir QSAR çalışması yapılmıştır.

3.2. Kuramsal Yöntemler

3.2.1. Moleküler orbital hesaplar

Bu çalışmada incelenmiş olan tüm fenol türevi + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonlarının moleküler orbital hesaplamaları, daha önce Bölüm 2’de açıklanmış olan kuantum mekaniksel yarı-ampirik PM3 yöntemi ile yapılmıştır. Hesaplamalarda MOPAC 6 paket programı kullanılmış (Stewart, 1990b) ve tüm hesaplamalar Pentium 500 PC’de gerçekleştirilmiştir.

3.2.1.1 Programın çalışma esası

PM3 yöntemi, yarı-ampirik kuantum mekaniksel bir yöntemdir. Moleküllerin bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açıları gibi optimum geometrik parametrelerini, moleküler yük dağılımını, dipol momentini ve termodinamik özelliklerini hesaplamak amacı ile kullanılır.

Yarı-ampirik bir yöntem olduğundan hesaplamalarda moleküldeki her atom için deneysel verilerden elde edilen bazı parametreler kullanılmaktadır (Dewar ve Thiel, 1977). Ekonomik olmaları açısından günümüzde yaygın olarak kullanılan 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 ve 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, 1990a).

3.2.1.2 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 3.1’den de görüldüğü gibi, Z-matrisinin ilk satırına gerekli olan anahtar kelimeler yazılmıştır. Bu anahtar kelimeler ile programa hangi yöntemle göre hesap yapılacağı ve neyin hesaplanması gerektiği anlatılır. Matrisin ikinci ve üçüncü satırlarına program kullanıcısı tarafından istenilen isim veya numaralar yazılabilir, ikinci ve üçüncü satır hesaplamalar sırasında program tarafından dikkate alınmaz. Dördüncü satır ve bu satırı takip eden her satır, moleküldeki atomların konumlarını anlatan satırlardır. Moleküldeki tüm atomlar tanımlandıktan sonra Z-matrisinin bittiğini belirtmek üzere son satıra sıfır yazılır.

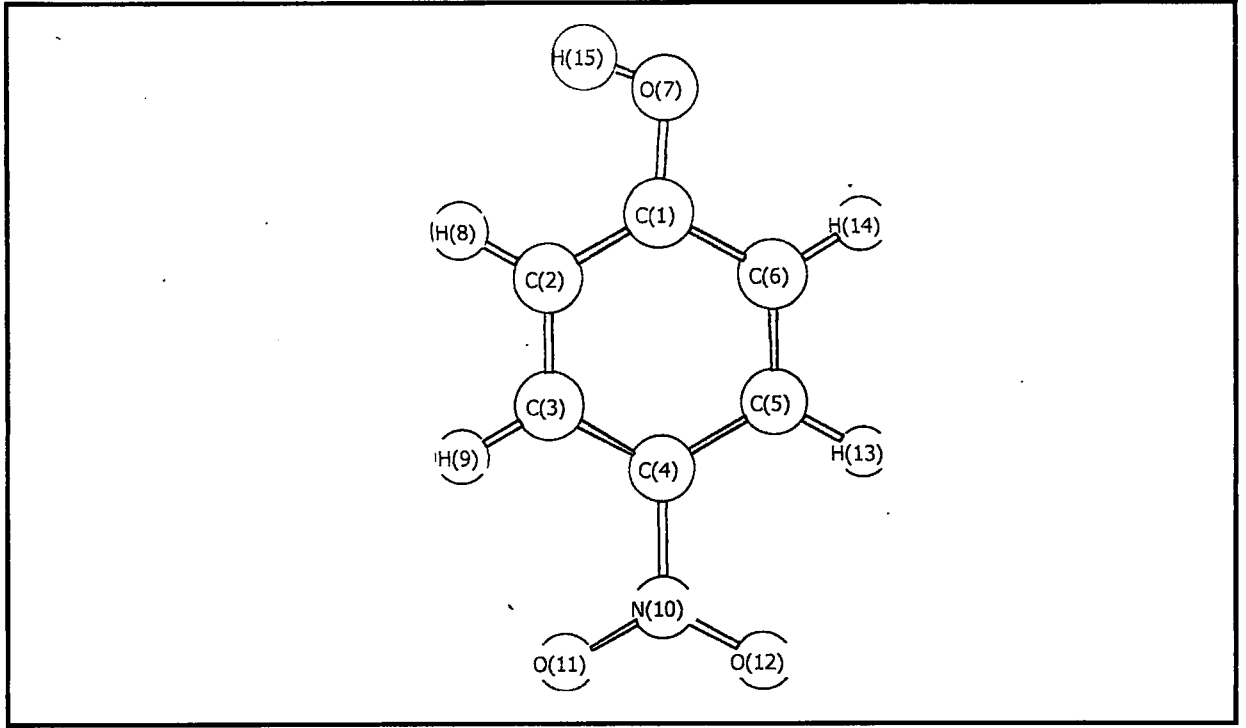
Çizelge 3.1 4-Nitrofenol molekülünün Z-matrisi

PM3		PRECISE		GNORM=0.1									
4NITROFENOL		REAKTAN											
XX	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0	0	0	0	0	0
C	1.3821545	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0	0	0	0	0	0
C	1.4024437	1	60.409014	1	.0000000	0	1	2	0	0	0	0	0
C	1.3953226	1	59.575399	1	179.997835	1	1	3	2	0	0	0	0
C	1.3923569	1	59.832125	1	179.998551	1	1	4	3	0	0	0	0
C	1.3909902	1	60.037102	1	179.998498	1	1	5	4	0	0	0	0
C	1.4006458	1	59.641458	1	179.998498	1	1	6	5	0	0	0	0
O	1.3685463	1	116.100830	1	179.998600	1	2	7	6	0	0	0	0
H	1.0958437	1	120.948305	1	179.999819	1	3	2	7	0	0	0	0
H	1.0949214	1	119.597996	1	179.999593	1	4	3	2	0	0	0	0
N	1.4700000	1	120.000000	1	180.000000	1	5	4	3	0	0	0	0
O	1.2100000	1	120.000000	1	180.000000	1	11	5	6	0	0	0	0
O	1.2100000	1	120.000000	1	0.000000	1	11	5	6	0	0	0	0
H	1.0950246	1	119.828849	1	-179.999225	1	6	5	4	0	0	0	0
H	1.0956030	1	120.682438	1	179.999281	1	7	6	5	0	0	0	0
H	.9490691	1	107.850554	1	.002527	1	8	2	3	0	0	0	0
O													

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

Siklik yapıdaki bir molekül için Z-matrisi yazılırken, molekülün geometrik bilgilerinin tam olarak bilgisayar tarafından tanımlanabilmesi için hayali bir X atomu tanımlanır. Bu atomun MOPAC6'daki sembolü XX'dir.

Aşağıda, 4-Nitrofenol için Z-matrisinin yazılışı ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Siklik bir yapıda olduğundan, atomların geometrik konumlarını tam olarak bilgisayara verebilmek amacı ile Şekil 3.1'de gösterilen hayali bir X atomu kullanılmıştır. Bu atom halkanın orta noktasına yerleştirilmiş ve koordinatları (0, 0, 0) olarak matrisin dördüncü satırına yazılmıştır. Şekil 3.1'de gösterilen sıra numaralarına göre, sırası ile diğer atomların geometrik parametreleri (Benson, 1976) matrisin diğer satırlarına aşağıda açıklandığı şekilde yazılmıştır.



Şekil 3.1 4-Nitrofenol molekülünün geometrik modeli.

Z-matrisine enerji hesaplamaları ve titreşim frekansları için FORCE anahtar kelimesi ilave edilmiş, 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. Bağ mertebeleri için de BONDS Z-matrisine ilave edilen diğer anahtar kelimedir. THERMO ise bazı termodinamik hesapların yapılması amacı ile Z-matrisine ilave edilir.

1. **Atom:** Molekülde tanımlanan ilk atom, XX sembolü ile gösterilen hayali atomdur. Çizelge 3.1'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 $1.38 \text{ \AA}$ dır.
3. **Atom:** Karbon atomudur. Sembolü 6. satır 1. sütunda yer alır. 1. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1.40 olarak hesaplanmıştır. 2. atom ile yaptığı açı 60.4° olarak hesaplanmıştır.
4. **Atom:** Karbon atomudur. Sembolü 7. satır 1. sütunda yazılıdır. 1. atoma bağlıdır ve aralarındaki uzaklık $1.40 \text{ \AA}$ dur. Hayali XX atomu ile yaptığı bu bağ ile C(3) - XX bağ arasındaki açı 59.6° dir. 4. atomun konumunu tam olarak belirleyebilmek için üçüncü bir

parametreye gerek vardır. Bu parametre dihedral açıdır. Bu açı, moleküle XX - C(3) doğrultusunda bakılarak çizilen Newman izdüşümünde C(2)'ye göre yapmış olduğu 180° lik açıdır.

5. **Atom :** Karbon atomudur. Sembolü 8. satır, 1. sütunda yazılıdır. 1. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1.39 dır. XX atomu ile yaptığı bağ ile C(4) - XX bağı arasındaki açı 59.8° olarak hesaplanmıştır. 3. karbon atomu ile yaptığı dihedral açı 180° dir.
6. **Atom :** Karbon atomudur. Sembolü 9. satır 1. sütunda yer almaktadır. 1. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1.39 Å° dur. XX atomu ile yaptığı bağ ile XX - C(5) bağı arasındaki açı 60° dir. 4 nolu karbon atomuna göre yaptığı dihedral açı 180° dir.
7. **Atom:** Karbon atomudur. Sembolü 10. satır ve 1. sütunda yer almaktadır. 1. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1.40 Å° dur. XX atomu ile yaptığı bağ ile XX - C(6) bağı arasındaki açı 59.6° dir. 5. karbon atomuna göre dihedral açısı 180° dir.
8. **Atom:** Oksijen atomudur. Sembolü 11. satır ve 1. sütundadır. 2. karbon atomuna bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1.37 Å° dur. 2. nolu karbon atomu ile yaptığı bağın, C(2)-C(7) bağı ile yaptığı açı 116.1° dir. 6. nolu karbon atomuna göre 180° lik bir dihedral açı yapar.
9. **Atom:** Hidrojen atomudur. 3. karbon atomuna bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1.096 Å° dur. 3. karbon atomu ile yaptığı bağın, C(3) - C(2) bağı ile yaptığı açı 120.9° dir. 7. karbon atomuna göre dihedral açısı 180° dir.
10. **Atom :** Hidrojen atomudur. 4. karbon atomuna bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1.095 Å° dur. Bağlı olduğu 4. karbon atomu ile yaptığı bağın C(4) - C(3) bağı ile yaptığı açı 119.6° dir. 2. karbon atomuna göre dihedral açısı 180°dir.
11. **Atom:** Azot atomudur. Sembolü 14. satır ve 1. sütunda yer alır. 5. nolu karbon atomuna bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1.47 Å° dur. N(11) - C(5) bağının, C(5) - C(4) bağı ile yaptığı açı 120.0° dir. 3. karbon atomu ile dihedral açısı 180° dir.
12. **Atom:** Oksijen atomudur. Sembolü 15. satır, 1. sütunda yer alır. 11 nolu azot atomuna bağlıdır. N(11) - O(12) bağının, C(5) - N(11) bağı ile yaptığı açı 120° dir. N(11) ile O(12) arasındaki uzaklık 1.21 Å° dur. O(12) nin 6 nolu karbon atomuna göre dihedral açısı 180° dir.

- 13. Atom :** Oksijen atomudur. Sembolü 16. satır ile 1. sütunda yer alır. 11. azot atomuna bağlıdır. Azot atomu ile arasındaki mesafe 1.21 Å° dur. N atomu ile yaptığı bağın, N(11) - C(5) bağı ile yaptığı açı 120° dir. 6 nolu karbon atomuna göre dihedral açısı 0° dir.
- 14. Atom:** Hidrojen atomudur. 6. karbon atomuna bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1.095 Å° dur. Bu bağın, C(6) - C(5) bağı ile arasındaki açı 119.8° dir. 4. karbon atomuna göre dihedral açısı 180° dir.
- 15. Atom:** Hidrojen atomudur. 7 nolu karbon atomuna bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1.096 Å° dur. Bu bağın C(7) - C(6) bağı ile yaptığı açı 120.7° dir. 5. karbon tomu ile dihedral açısı 180° dir.
- 16. Atom:** Hidrojen atomudur. 0.949 Å° lük bir mesafe ile O(8) atomuna bağlıdır. O(8) ile yaptığı bağın, O(8) - C(2) bağı ile yaptığı açı 107.9° dir. 3. karbon atomuna göre dihedral açısı 0.002° dir.

En son satıra molekülde tanımlanması gereken tüm atomların bittiğini belirtmek amacıyla sıfır yazılır.

3.2.2 Geçiş konumu teorisi

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

Geçiş Konumu Teorisi, bir reaksiyondaki reaktifler ile geçiş konumu kompleksi arasında bir dengenin var olduğu prensibine dayanır.



reaksiyonu için bu dengeye ait olan denge sabiti;

$$K_{\dagger} = \frac{C^{\dagger}}{C_A \cdot C_B} \quad (3.2)$$

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

Geçiş Konumu Teorisine 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 ν ise reaksiyon ürünlerinin oluşum hızı;

$$\text{Hız} = \nu \cdot C^\ddagger \quad (3.3)$$

şeklinde yazılabilir. (3.2) eşitliğinden geçiş konumu kompleksinin konsantrasyonu;

$$C^\ddagger = K_\ddagger \cdot C_A \cdot C_B \quad (3.4)$$

olarak yazılabilir ve (3.3) eşitliğinde yerine konur ise ürünlerin oluşum hızı;

$$\text{Hız} = \nu \cdot K^\ddagger \cdot C_A \cdot C_B \quad (3.5)$$

olarak yazılır. Diğer taraftan, reaksiyon denklemi;



olarak yazıldığında reaksiyon hızı;

$$\text{Hız} = k \cdot C_A \cdot C_B \quad (3.7)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikte, k reaksiyon hız sabitini göstermektedir. (3.5) ve (3.7) eşitliklerinin karşılaştırılması ile;

$$k = \nu \cdot K^\ddagger \quad (3.8)$$

olduğu yazılabilir. Bu eşitliğe göre reaksiyon hızının bulunabilmesi için öncelikle denge sabitinin hesaplanması gereklidir. Denge sabiti istatistik mekanik yöntemlere göre partiyon fonksiyonlarının kullanımı ile hesaplanır (Levine, 1983). (3.2) eşitliğindeki $K_\ddagger$ denge sabitini partiyon fonksiyonları cinsinden yazarsak;

$$K_\ddagger = \frac{q'_\ddagger}{q'_A \cdot q'_B} \quad (3.9)$$

olduğu görülür. Buradaki eşitlikte q'_A , q'_B ve $q'_\ddagger$ sırasıyla A, B reaktanlarının ve geçiş konumu komplekslerinin birim hacimdeki moleküler partiyon fonksiyonlarıdır. Moleküler partiyon fonksiyonu;

$$q' = q \cdot e^{-E_a / kT} \quad (3.10)$$

eşitliği ile tanımlanır. Bu eşitlikte, E_0 sıfır noktası enerjisini, q ise sıfır noktası enerjisine göre moleküler partiyon fonksiyonunu göstermektedir. (3.10) eşitliği, (3.9) eşitliğinde yerine konulursa denge sabiti;

$$K_{\dagger} = \frac{q_{\dagger}}{q_A \cdot q_B} \cdot e^{-E_a / RT} \quad (3.11)$$

olarak elde edilir. E_a , aktivasyon enerjisini, geçiş konumu kompleksi ile reaktanların sıfır noktası enerjileri arasındaki farkı göstermektedir. Partiyon fonksiyonları moleküler hareketlere göre çarpanlara ayrılırlar. Buna göre geçiş konumu kompleksinin partiyon fonksiyonu;

$$q_{\dagger} = q_{tit} \cdot q^{\dagger} \quad (3.12)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikte;

q_{tit} : Geçiş konumu kompleksindeki özel titreşim hareketine ait olan partiyon fonksiyonunu.

$q^{\dagger}$: Geçiş konumu kompleksinin q_{tit} hareketi dışında kalan diğer tüm hareketlerini gösteren partiyon fonksiyonunu göstermektedir.

Özel titreşim hareketinin frekansı ν olduğuna göre,

$$q_{tit} = \frac{k.T}{h \cdot \nu} e^{-h\nu / 2kT} \quad (3.13)$$

olarak yazılabilir. ν çok küçük olduğunda $h\nu / kT \ll 1$ 'dir. Bu durumda e'li terim bire indirgendiğinden,

$$q_{tit} = \frac{k.T}{h \cdot \nu} \quad (3.14)$$

olur ve (3.12) eşitliği

$$q_{\dagger} = \frac{k.T}{h \cdot \nu} q^{\dagger} \quad (3.15)$$

halini alır. $q_{\dagger}$ 'ın bu karşılığının kullanılması ile,

$$K_{\dagger} = \frac{k.T}{h.\sqrt{q_A.q_B}} e^{-E_a/RT} \quad (3.16)$$

olduğu elde edilir. $K^{\dagger}$;

$$K^{\dagger} = \frac{q^{\dagger}}{q_A.q_B} e^{-E_a/RT} \quad (3.17)$$

olarak tanımlanırsa,

$$k = \frac{kT}{h}.K^{\dagger} \quad (3.18)$$

olduğu bulunur. Bu eşitlik Eyring eşitliği olarak bilinir (Alberty ve Silbey, 1992). Denge sabiti $K^{\dagger}$, reaktanların ve aktifleşmiş kompleksin partision fonksiyonları yardımıyla hesaplanır. (3.17) eşitliği (3.18) eşitliğinde yerine konulursa,

$$k = \frac{kT}{h} \cdot \frac{q^{\dagger}}{q_A.q_B} \cdot e^{-E_a/RT} \quad (3.19)$$

olduğu görülür. (3.19) eşitliği kullanılarak hız sabiti hesaplayabilmek için öncelikle aktifleşmiş kompleksin partision fonksiyonunun hesaplanması gereklidir. Bu hesabın yapılabilmesi için de kompleksin geometrisinin ve eylemsizlik 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).

3.2.3 QSAR çalışmaları

Yapılan çalışmada; OH radikalleri ile 11 adet fenol türevinin yaptığı reaksiyonların hızları teorik olarak incelenmiştir. Hesaplamalar sonucunda elde edilen farklı hız sabitlerini organik bileşiklerin moleküler özellikleri cinsinden açıklayabilmek amacı ile QSAR (kantitatif yapı-aktivite bağıntısı) çalışması yapılmıştır. Hammett ve Taft'ın geliştirdiği modeller üzerinde yapılan çalışmaların bir uzantısı olarak QSAR çalışmaları geliştirilmiştir (Nirmalakhandan ve Speece, 1988). Bu çalışmalar, bilgisayarların gelişimi 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 molekülü 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 olmaktadır. Fenol türevi, sübstitüentin özelliklerine göre belirli reaksiyonlara daha yavaş veya daha hızlı olarak girer. Buna, sübstitüentin aromatik halkadaki karbon atomlarını ve bulunan diğer sübstitüentleri elektriksel olarak etkilemesi neden olur. 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.

İleri düzeyde bilgisayar yöntemlerinin son yıllarda 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 bilgisayarlarda gelişmiş moleküler orbital hesaplarının yaygın olarak her alanda kullanılmasına olanak vermektedir.

Bu çalışmada, incelenen 11 adet fenol türevinin OH radikalleri ile yaptıkları reaksiyonların hızlarına ilişkin QSAR bağıntıları türetilmiştir.

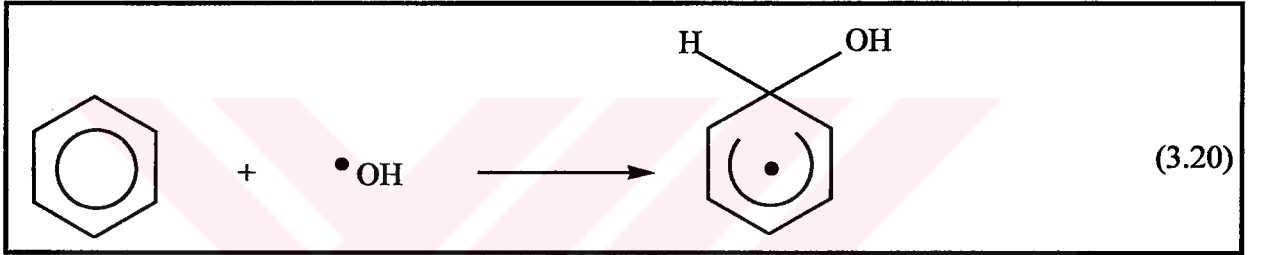
3.3 Hesaplamalar

Bu çalışmada fenol türevlerinin OH radikali ile yapmış oldukları reaksiyonların kinetiği teorik olarak incelenmiştir. Kinetik hesaplamaları yapabilmek için aynen deneysel bir kinetik

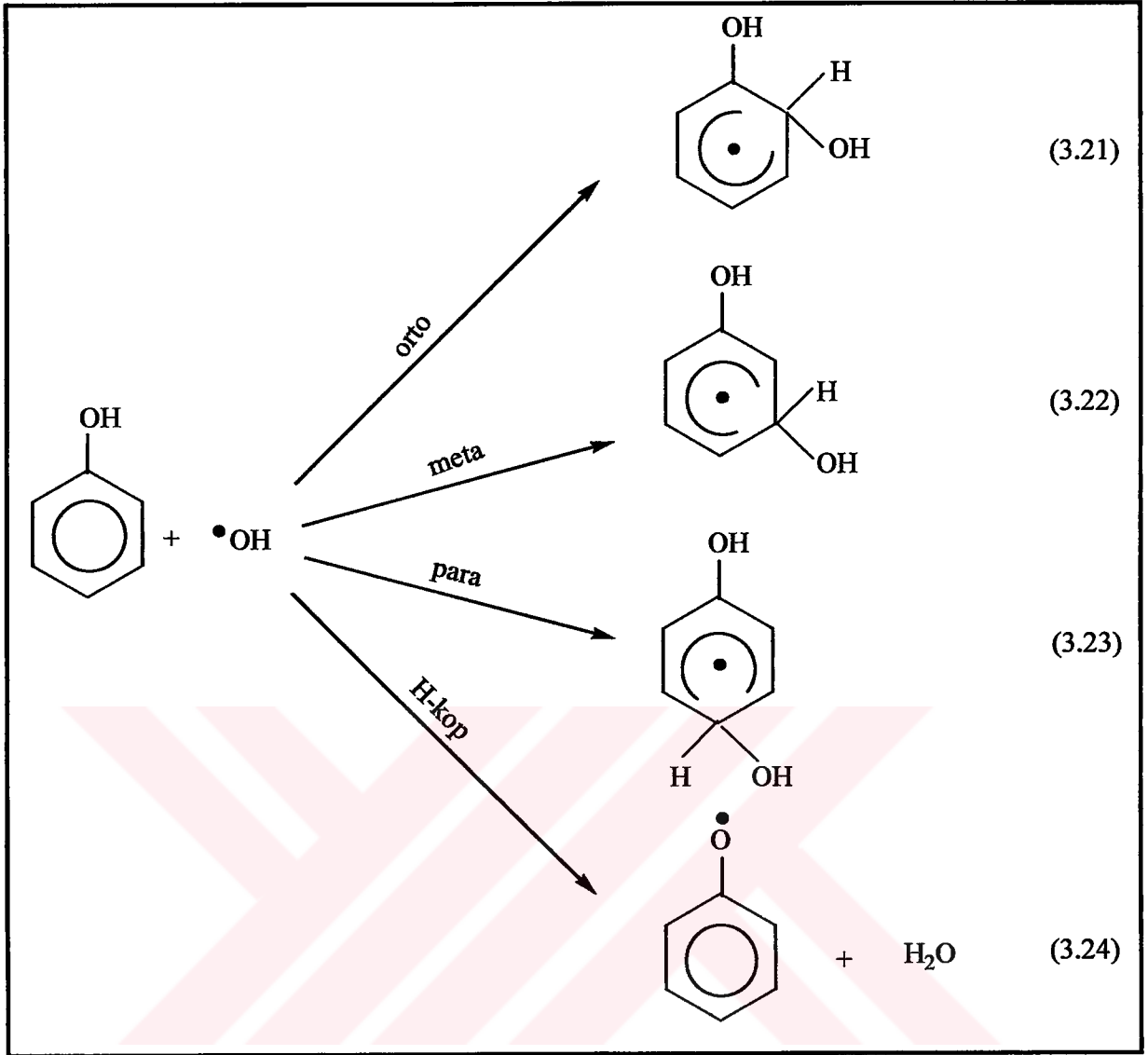
çalışmada olduğu gibi reaktan molekülleri hazırlanır. Bu hazırlık aşaması deneysel çalışmalarda bir saflaştırma işlemidir. Teorik çalışmalarda ise moleküllerin kuantum mekaniksel moleküler orbital hesapları yapılarak en düşük enerjili konumlarının bulunması işlemidir. Aynı şekilde çalışmanın ikinci aşamasında reaksiyon ürünleri için moleküler orbital hesapları yapılmış ve ürün moleküllerinin en düşük enerjili yapıları bulunmuştur. Daha sonra reaktanlar ve ürünler için elde edilen parametreler kullanılarak geçiş konumu kompleksinin geometrik yapısı ve enerjisi aynı yöntem ile hesaplanmıştır.

Yarı-ampirik kuantum mekaniksel hesaplamalar, incelenen tüm reaktif, geçiş konumu kompleksleri ve ürünler için Bölüm 3.2.1.2’de açıklandığı gibi Z-matrisleri yazılarak MOPAC 6 paket programı kullanılarak yapılmıştır.

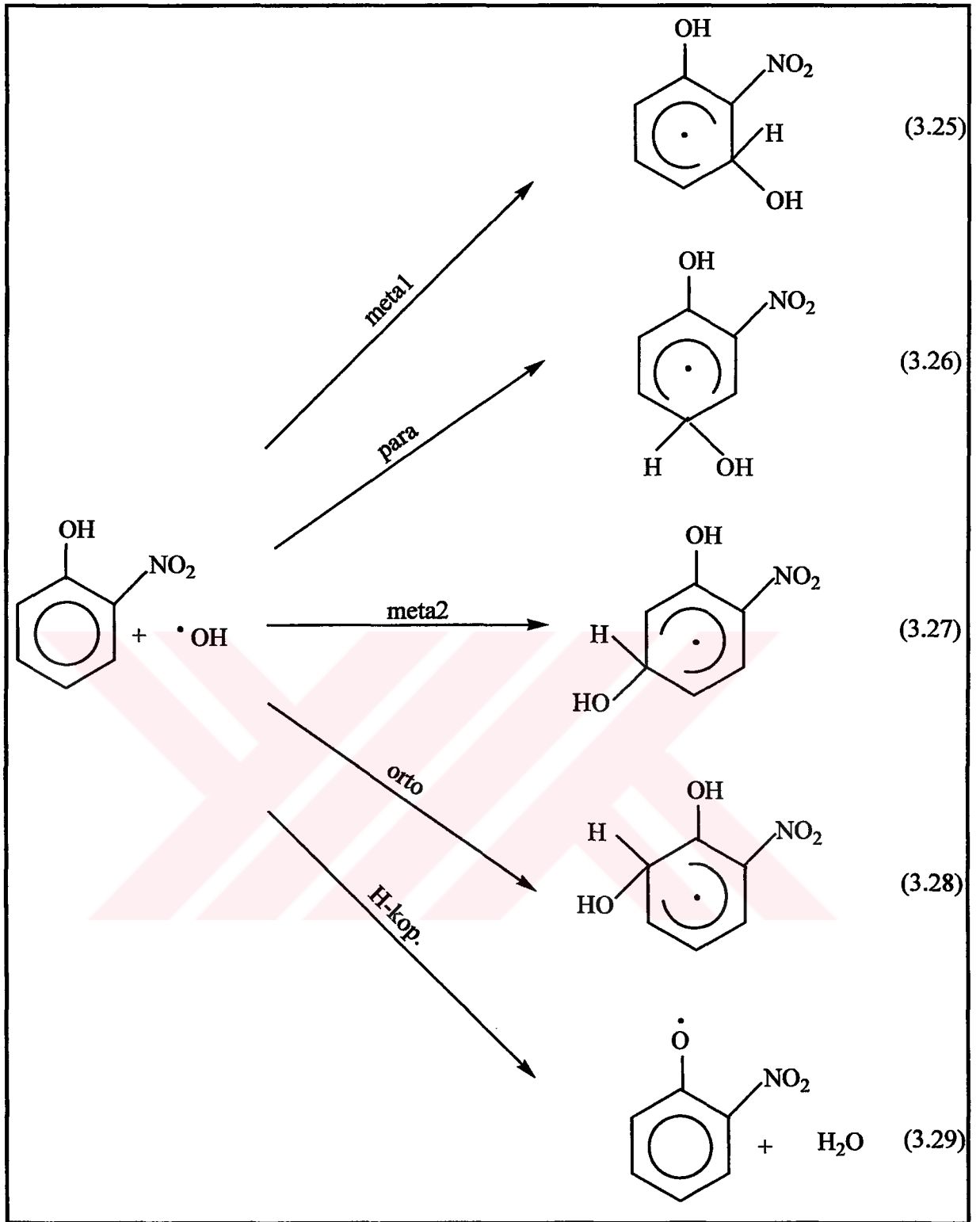
3.3.1 İncelenen reaksiyonlar



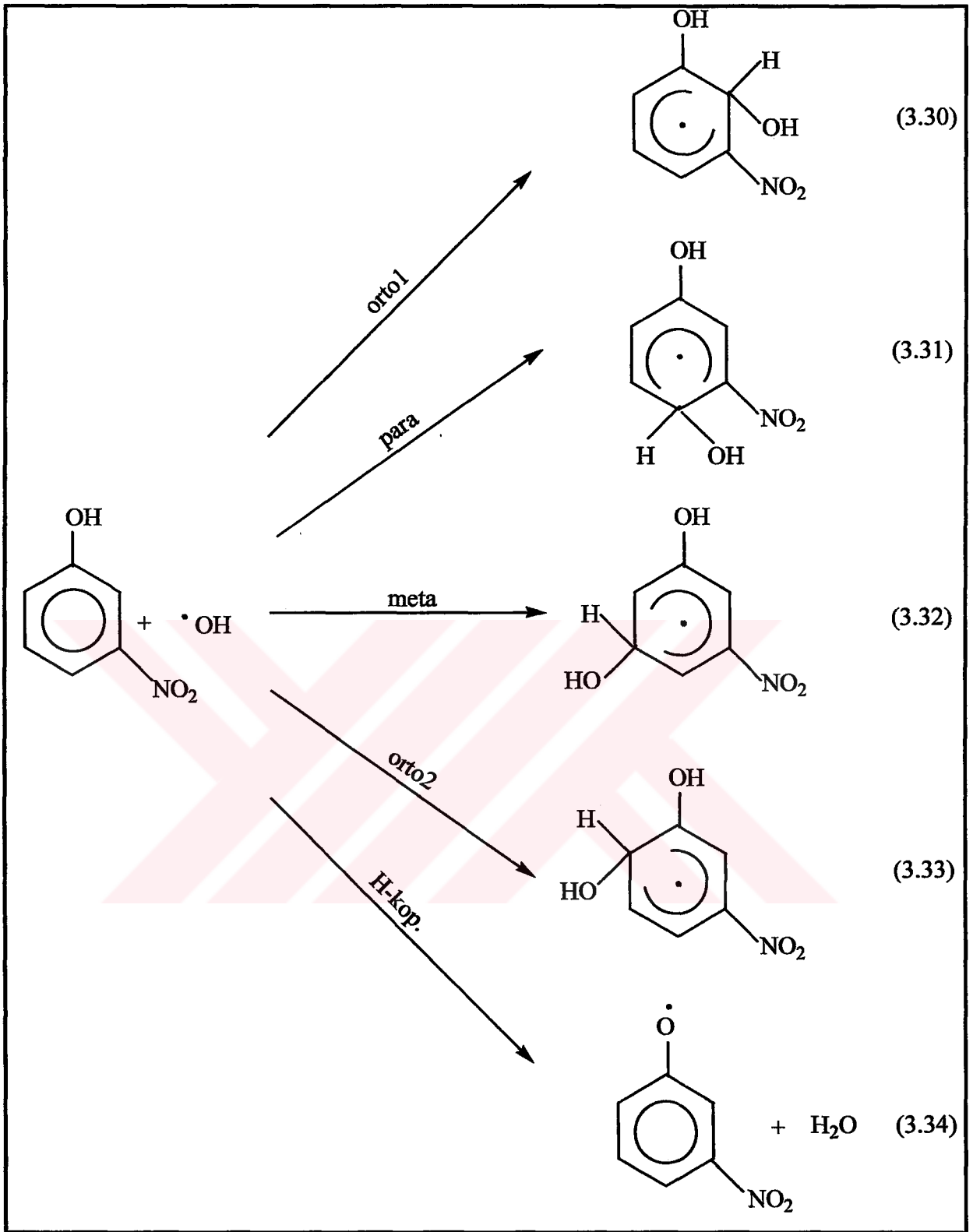
Şekil 3.2 Benzen + $\bullet\text{OH}$ için olası reaksiyon yolları



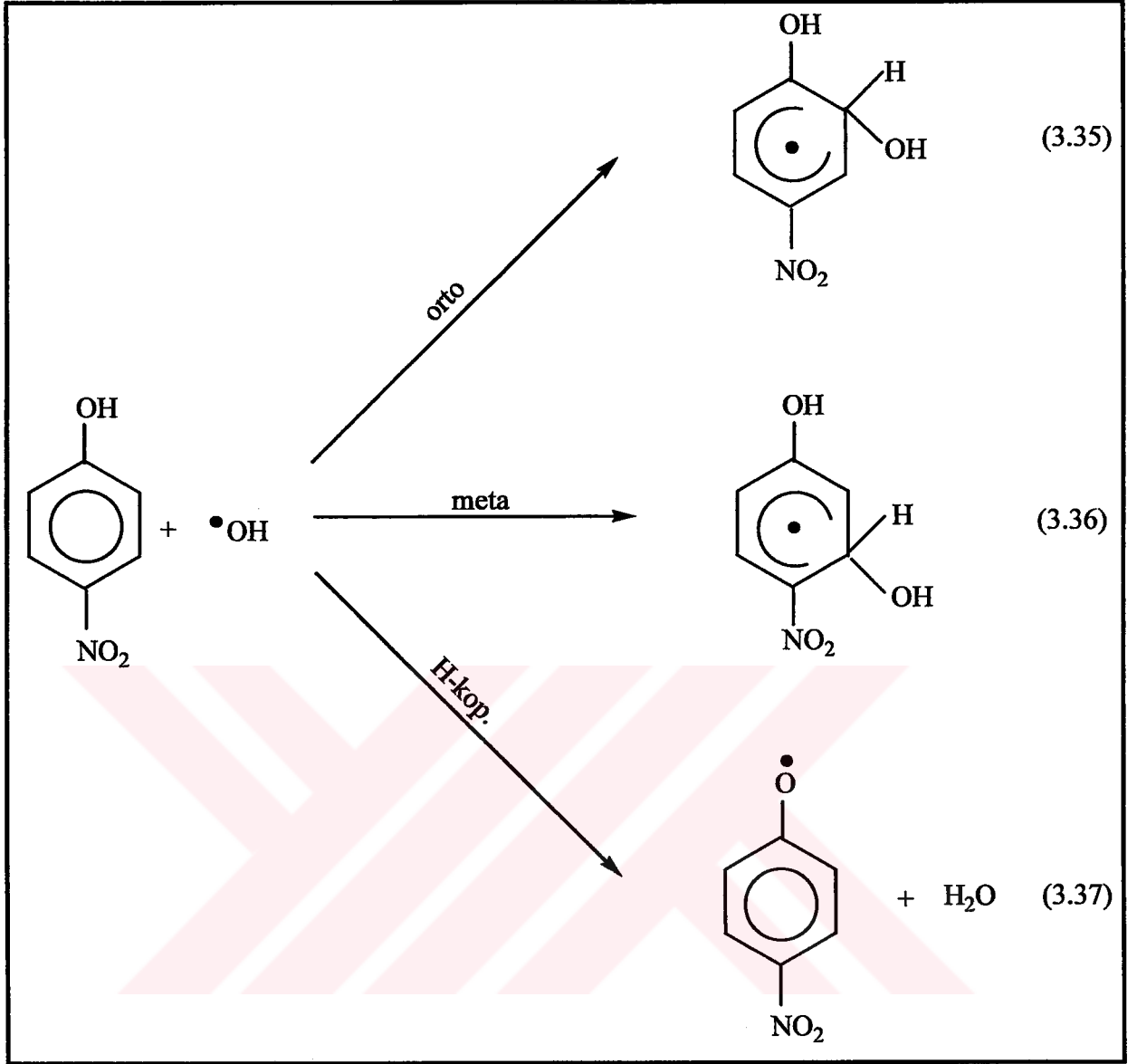
Şekil 3.3 Fenol + $\bullet\text{OH}$ için olası reaksiyon yolları



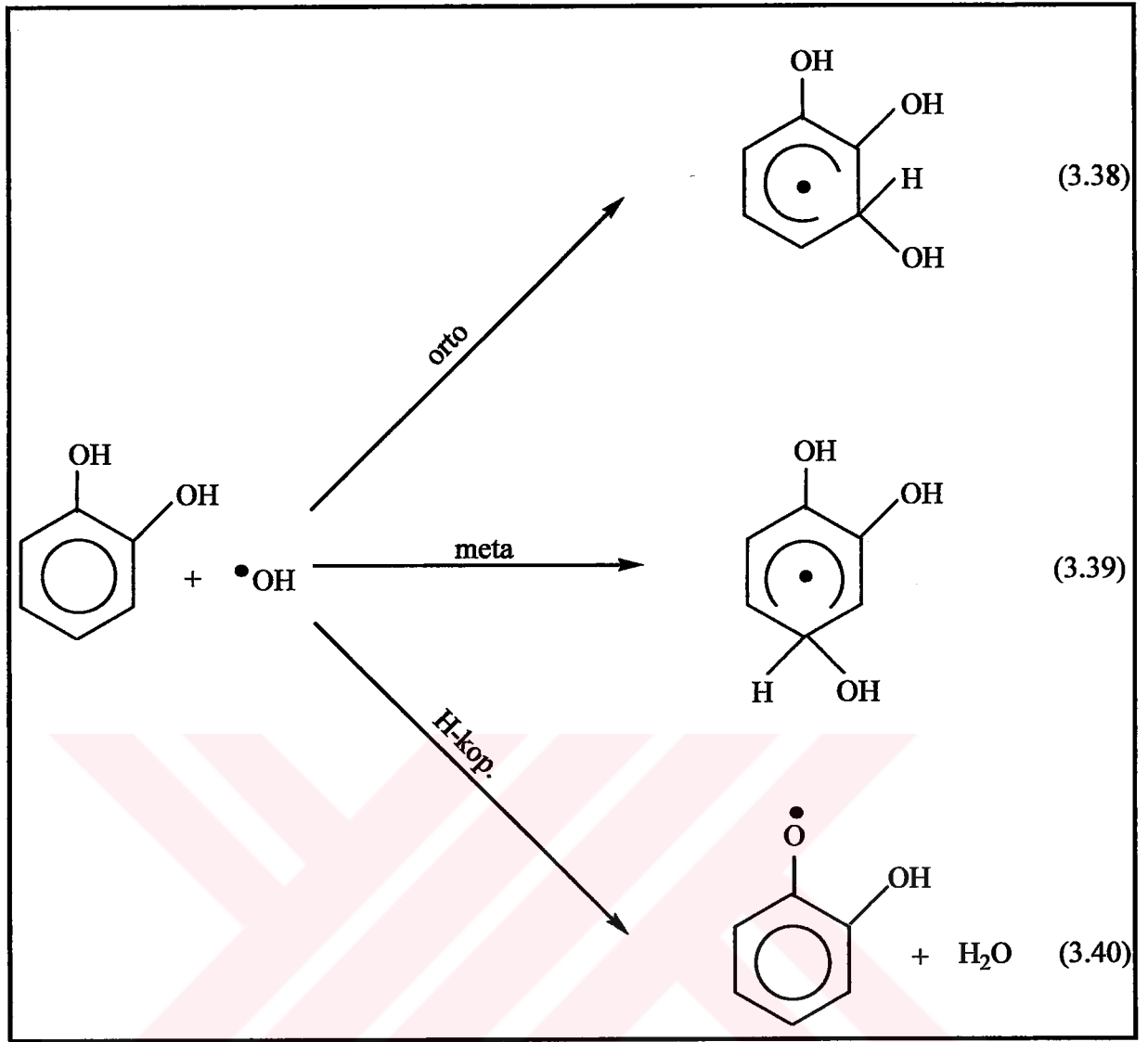
Şekil 3.4 2-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ için olası reaksiyon yolları



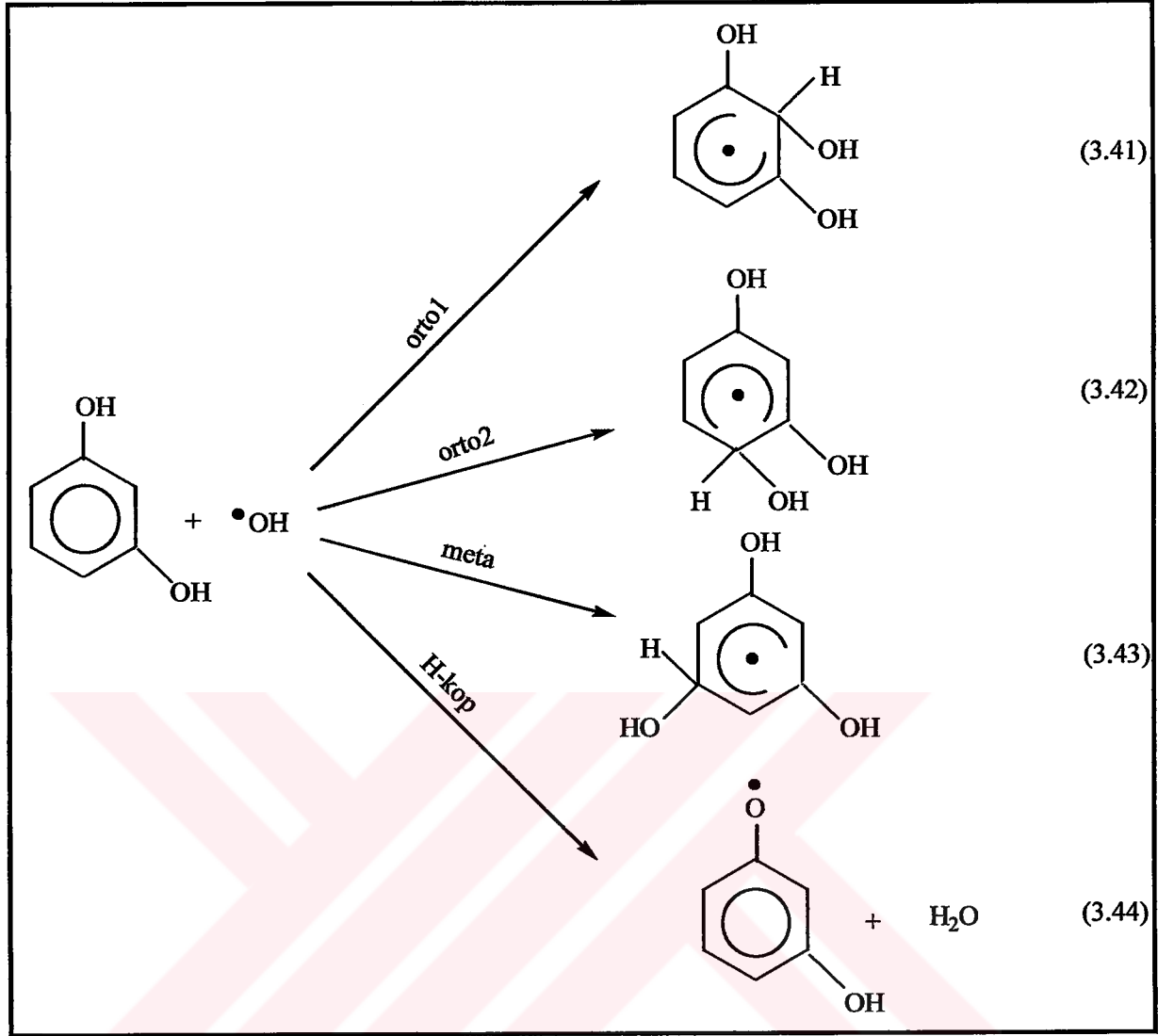
Şekil 3.5 3-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ için olası reaksiyon yolları



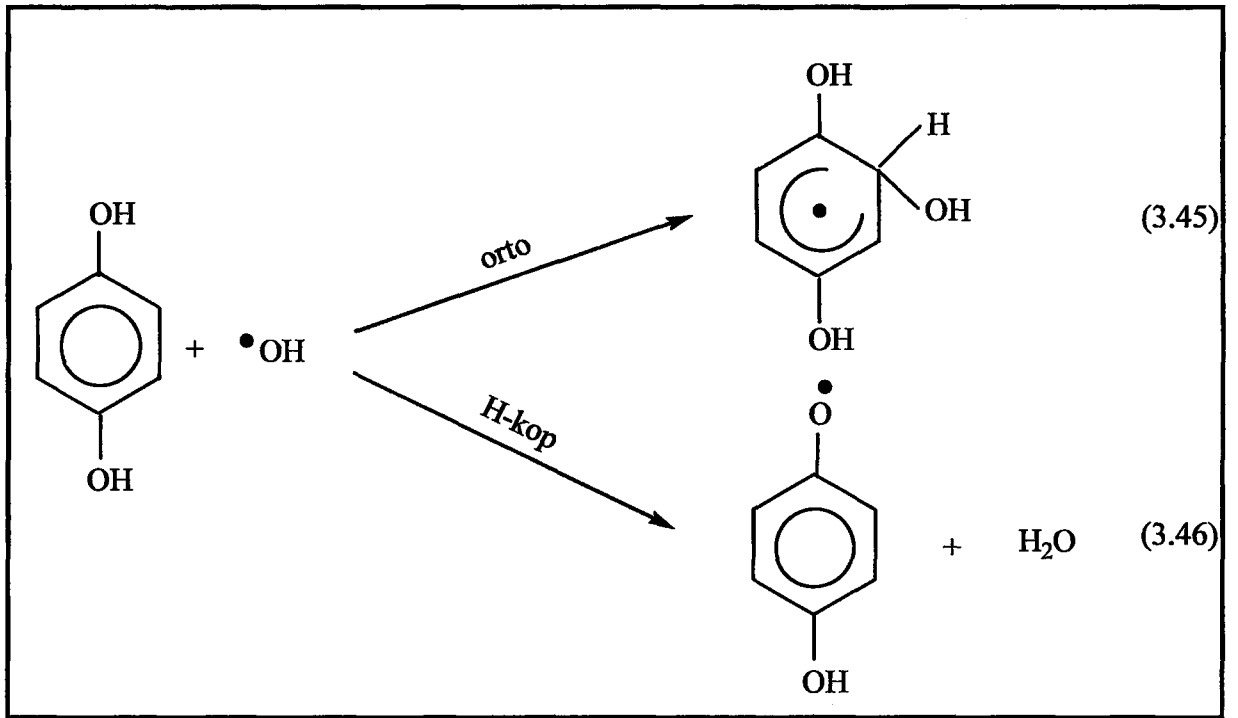
Şekil 3.6 4-Nitrofenol + $\bullet\text{OH}$ için olası reaksiyon yolları



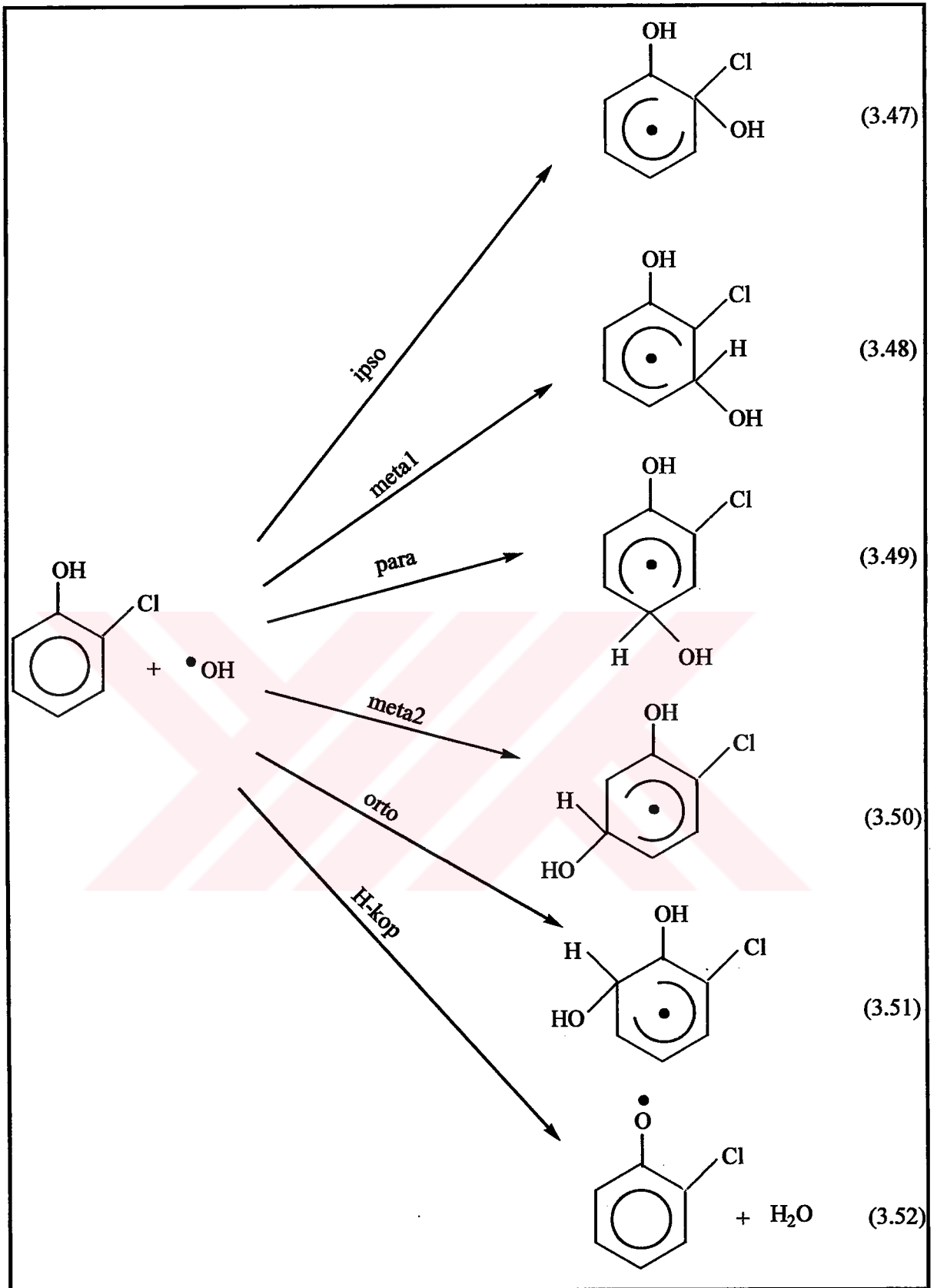
Şekil 3.7 2-Hidroksifenol + $\bullet\text{OH}$ için olası reaksiyon yolları



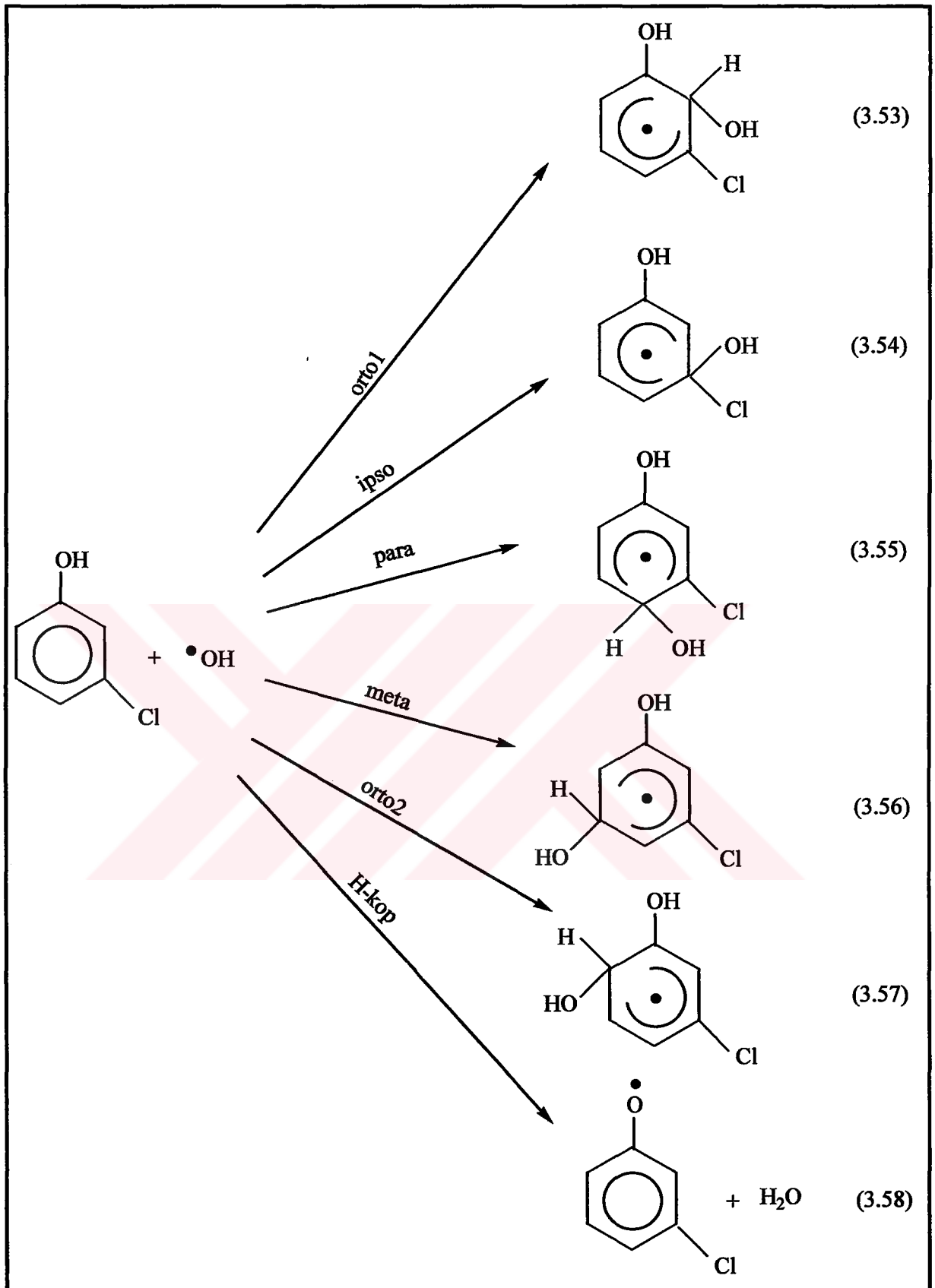
Şekil 3.8 3-Hidroksifenol + $\bullet\text{OH}$ için olası reaksiyon yolları



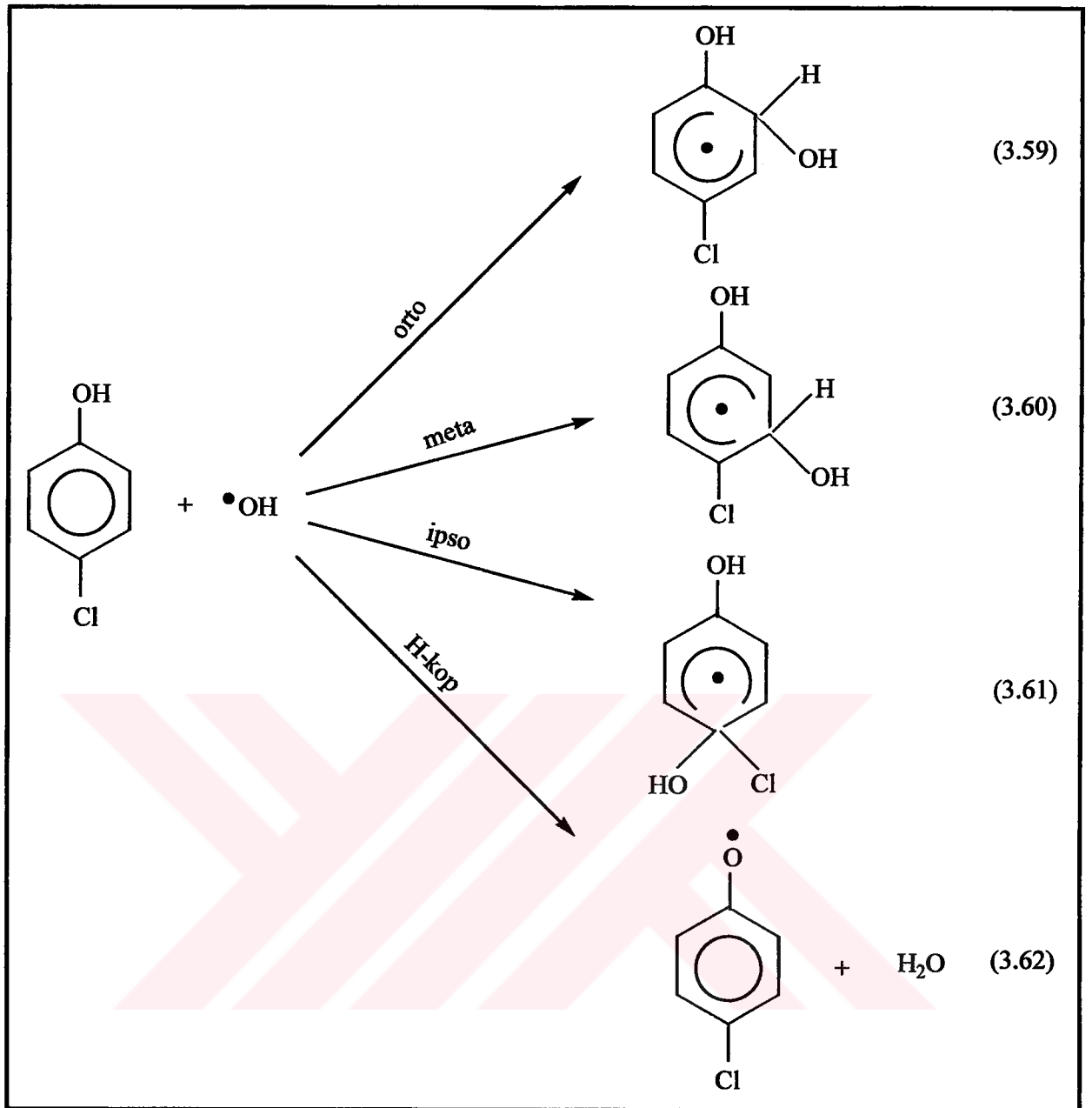
Şekil 3.9 4-Hidroksifenol + $\bullet\text{OH}$ için olası reaksiyon yolları



Şekil 3.10 2-Klorofenol + $\bullet\text{OH}$ için olası reaksiyon yolları



Şekil 3.11 3-Klorofenol + $\bullet\text{OH}$ için olası reaksiyon yolları



Şekil 3.12 4-Klorofenol + $\bullet\text{OH}$ için olası reaksiyon yolları

3.3.2 Reaktanlar

Hesaplamalarda öncelikle reaktan konumunda olan fenol türevlerinin ve OH radikalının yarı-ampirik PM3 metodu kullanılarak moleküler orbital hesaplamaları yapılmış, geometriler optimize edilmiştir. Optimum geometrik parametreler kullanılarak her reaktanın elektronik özellikleri bulunmuştur. Bu amaçla Bölüm 3.2.1.2’de açıklandığı gibi fenol türevleri için Z-matrisleri yazılmıştır.

Yarı ampirik kuantum mekaniksel yöntemle hesaplama yapılırken, reaktanları optimize etmek amacıyla kullanılan anahtar kelimeler sırası ile PM3 GNORM = 0.01 ve PRECISE dir. GNORM = 0.01 SCF iterasyonları sonucunda elde edilen elektronik enerjiler arasındaki farkın en büyük değerinin 0.01 olması gerektiğini, PRECISE ise mümkün olduğunca hassas bir hesaplamanın yapılmasını sağlamak üzere kullanılmıştır. FORCE anahtar kelimesi ise titreşim frekanslarının hesaplanması için anahtar kelime olarak kullanılmıştır. İncelenen tüm moleküllerin enerji yüzeylerinde gerçek birer durağan nokta ve minimum olduklarından elde edilen tüm titreşim frekanslarının pozitif olmasına dikkat edilmiştir.

Çizelge 3.2 Z-matrislerinde kullanılan geometrik parametreler

C-C	1.540 Å ^(a)
C-O	1.400 Å ^(b)
C-H	1.090 Å ^(b)
O-H	0.960 Å ^(a)
N-H	1.010 Å ^(a)
C-N	1.470 Å ^(a)
H-C-C	109.5° ^(c)
C-C-C	120.0° ^(a)
C-O-H	109.5° ^(c)

(a) : Benson (1976)

(b) : Clark (1985)

(c) : Sverdlov vd. (1974)

Organik bileşiklerin en dayanıklı konformasyonunun belirlenebilmesi amacıyla, olası konformasyonlar tek tek incelenmiş ve enerjisi en düşük olan konformasyon en dayanıklı olan konformasyon olarak belirlenmiştir. Aynı hesaplamalar ikinci reaktan olan OH radikali için de yapılmıştır. Ancak bu reaktanın bir radikal olması nedeniyle UHF anahtar kelimesi diğerlerine ilave olarak kullanılmış ve hesaplar kısıtlanmamış Hartree-Fock yöntemine göre yapılmıştır.

Reaktanlara ait yapılan tüm hesaplarda kullanılan moleküllerin en dayanıklı konformasyonuna ait olan geometrik modeller Chem 3D programı ile çizilmiştir.

3.3.3. Geçiş konumu kompleksleri

Bu çalışmada, geçiş konumu komplekslerinin bulunması amacıyla reaktanlardan yararlanılmıştır. Reaktanların optimum geometrik parametreleri kullanılarak reaksiyon yolunun cinsine göre uygun bir başlangıç geometri tahmini yapılmıştır. OH katılması ile gerçekleşen reaksiyonlar için geçiş konumu kompleksleri modellenirken reaksiyon koordinatı olarak C-O bağı seçilmiş, hesaplamalar sırasında bu bağı uzunluğu 1.980-2.000 Å arasında değiştirilmiştir. Tüm hesaplamalarda OH radikalının bağlandığı karbon atomuna ait C-C-H açısı 120° olarak alınmıştır. -OH grubundan hidrojen koparılması ile gerçekleşen reaksiyonlarda geçiş konumu komplekslerindeki kopmakta olan hidrojen atomunun geometrik konumunu tam olarak belirleyebilmek amacıyla tüm geçiş konumu modellerinde bu hidrojen atomuna hayali bir X atomu bağlanmıştır. Reaksiyon yolu olarak oluşmakta olan O-H bağı uzunluğu seçilmiş, yaklaşan OH radikalının moleküle göre yerini belirleyebilmek için de bu gruba ait olan dihedral açılar hesaplamalar sırasında değiştirilmiştir. Geçiş konumu komplekslerine ait olan Z-matrislerinde moleküller için kullanılan anahtar kelimelere ek olarak NLLSQ eklenmiştir. NLLSQ doğrusal olamayan en küçük kareler yöntemi ile minimizasyon yapılacağını belirten anahtar kelimedir.

Geometri optimizasyonundan sonra elde edilen yapının gerçekten geçiş konumuna ait olup olmadığını belirlemek için kuvvet sabiti matrisinde her yapıya ait sadece tek bir negatif titreşim frekansının olmasına özen gösterilmiştir.

Hesaplamalarda kullanılan geçiş konumu komplekslerinin Z-matrisleri Ek 1 de gösterilmiştir.

3.3.4 Ürünler

Bu çalışmada incelenen tüm OH katılması reaksiyonları sonucunda hidroksisikloheksadienil tipinde bir radikal oluşmaktadır. Hidrojen koparılması ile gerçekleşen reaksiyonlarda ise bir fenoksil radikali ve su molekülü oluşmaktadır. Meydana gelen her radikal için aynı hesaplamalar yapılmış ve moleküler özellikleri bulunmuştur.

3.4 Kinetik Hesaplamalar

Bu çalışmada incelenen fenol türevi + $\cdot\text{OH}$ radikali 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 optimum geometriye ait Z-matrisleri

kullanılarak PM3 sonuçlarına göre belirlenmiştir. Termodinamik parametrelerin hesaplanması amacıyla Z-matrislerine THERMO, ROT = 1 ve TRANS anahtar kelimeleri ilave edilmiştir.

THERMO, termodinamik parametreleri moleküler hareketlere bağlı olarak hesaplamak amacıyla kullanılmıştır. İç enerji, ısı kapasitesi partiyon fonksiyonu ve entropi gibi termodinamik parametreler THERMO anahtar kelimesinin kullanılması ile beş ayrı sıcaklık için hesaplanmıştır. Seçilen sıcaklıklar 200, 250, 300, 350 ve 400 K dır. Dönme hareketinin katkısının hesaplanabilmesi için simetri numarasının verilmesi gereklidir. Simetri numarası ROT = 1 anahtar kelimesi ile verilmiştir. Geçiş konumu kompleksi için hesaplama yapılırken TRANS anahtar kelimesi de kullanılır. Bu anahtar kelimenin kullanılması için reaksiyon koordinatına ait olan imajiner frekans, termodinamik hesaplamalara katılmaz. Buna göre, 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;

$$E_a = \Delta H_f^\ddagger - \sum_R \Delta H_f \quad (3.63)$$

Bu eşitlikte;

$\Delta H_f^\ddagger$: Geçiş konumu kompleksinin oluşum ısısı,

$\sum_R \Delta H_f$: Reaktanların oluşum ısılarının toplamını göstermektedir.

Hız sabitleri, Bölüm 3.2.2’de açıklanmış olan Geçiş Konumu Teorisinin temel eşitliği;

$$k = \frac{kT}{h} \cdot \frac{q^\ddagger}{q_A \cdot q_B} \cdot e^{-E_a/RT} \quad (3.64)$$

ile hesaplanmıştır. Bu eşitlikle;

k : Boltzman sabiti

h : Planck sabiti

T : Mutlak sıcaklık

q^+ , q_A , q_B : Geçiş konumu kompleksi ve reaktanlara ait olan partisyon fonksiyonlarıdır. Aşağıda 4-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için 300 K sıcaklıkta PM3 yöntemi sonuçlarına göre hız sabitinin hesaplanması örnek olarak gösterilmiştir.



Bu reaksiyon için yapılan termodinamik hesaplamalar sonucunda 4-Nitrofenol molekülü için partisyon fonksiyonu $q_{4\text{-NP}} = 6.349 \times 10^{42}$, $\cdot\text{OH}$ için $q_{\cdot\text{OH}} = 7.267 \times 10^{27}$, geçiş konumu kompleksi için $q_{\ddagger} = 4.290 \times 10^{47}$ olarak hesaplanmıştır. Reaksiyon için aktivasyon enerjisinin hesaplanması ise eşitlik (3.20) de olduğu gibi;

$$E_a = -23.237 - (2.855 - 31.627)$$

$$E_a = 5.535 \text{ kcal/mol}$$

olarak bulunmuştur. Bütün bu değerler eşitlik (3.64) de yerine konulacak olursa hız sabiti;

$$k = \frac{(1.38 \times 10^{-16}) \cdot (300)}{(6.63 \times 10^{-27})} \cdot \frac{(3.82 \times 10^{46})}{(7.267 \times 10^{27}) \cdot (6.349 \times 10^{42})} (e^{-5535/(1.987 \times 300)})$$

$$k = 4.796 \times 10^{-16} \text{ cm}^3/\text{molekül.s dir.}$$

OH katılması ile gerçekleşen geçiş konumu komplekslerinin dayanıklılıklarını birbiriyle kıyaslayabilmek ve olası reaksiyon yolunu belirleyebilmek amacıyla reaksiyonda oluşmakta olan (C-O) bağlarının bağ mertebesi de moleküler orbital hesaplamaları ile PM3 yöntemi kullanılarak bulunmuştur. Bu amaçla Z-matrisine BONDS ve VECTORS anahtar kelimeleri ilave edilmiştir. Bu anahtar sözcükler dalga fonksiyonlarının katsayılarını ve bu katsayıların kullanılması ile hesaplanmış olan bağ mertebelerini elde etmek için kullanılırlar.

4 SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Giriş

Bu çalışmada, çevre kimyası, atmosfer kimyası ve biyokimya açısından büyük önem taşıdıklarından fenol türevlerinin OH radikali ile yapmış oldukları reaksiyonların kinetiği Bölüm 3’de açıklandığı şekilde teorik olarak incelenmiştir. İncelenmiş olan moleküller benzen (Benzen), fenol (Fenol), 2-nitrofenol (2-NP), 3-nitrofenol (3-NP), 4-nitrofenol (4-NP), 2-hidroksifenol (2-HP), 3-hidroksifenol (3-HP), 4-hidroksifenol (4-HP), 2-klorofenol (2-CP), 3-klorofenol (3-CP) ve 4-klorofenol (4-CP) ‘dür. Bu moleküllerin OH radikali ile reaksiyonlarının meknizmalarının ve kinetiğinin belirlenmesi amacı ile öncelikle reaktan olan moleküllerin, geçiş konumu komplekslerinin ve ürünlerin yarı-ampirik PM3 yöntemi 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 kullanılarak reaksiyonların kinetik parametreleri bulunmuştur.

Bu çalışmada en olası reaksiyon yolunu belirlemek amacıyla, incelenmiş olan her reaksiyon için, mümkün olan tüm reaksiyon yollarına ilişkin hesaplamalar yapılmıştır. Ayrıca fenol türevleri + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonlarının hız sabitlerini moleküler özellikler cinsinden ifade eden QSAR bağıntıları türetilmiştir.

4.2 Reaktanlar

İncelenen reaksiyonlarda reaktan konumunda bulunan aromatik moleküllerin hazırlanmış olan model ve Z matrisleri kullanılarak PM3 yöntemi ile geometrileri optimize edilmiştir. Sübstitüent gruplar ve atomlar tek bağlar etrafında döndürülerek her bir molekülün en dayanıklı konformasyonu saptanmıştır. Moleküllerin dayanıklı konformasyonlarına ait optimum geometrik parametreleri bu parametrelere dayanılarak hesaplanmış olan oluşum ısıları ΔH_f , toplam enerjileri E Çizelge 4.1-4.12’de listelenmiş, geometrik yapıları ise moleküllerdeki her atomun optimum konumuna ait kartezyen koordinatları kullanılarak Chem 3D Plus (Cambridge Soft Corporation) paket programı ile çizilmiş ve Şekil 4.1-4.11’de gösterilmiştir.

Elde edilen geometrik parametre sonuçları benzen ve fenol molekülleri için Çizelge 4.13’de literatürden bulunan deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır. Çizelge değerlerinden görüldüğü

gibi bağ uzunluklarında PM3 yöntemindeki hata $\pm 0.004-0.007$ Å° arasındadır. En büyük hata fenol molekülündeki O-H bağ uzunluğundadır. Bunun nedeni oksijen atomundaki iki adet ortaklanmamış elektron çiftinin varlığıdır. Bölüm 2’de de belirtildiği gibi PM3 yönteminde elektron çiftleri arasındaki itmeler hesaba katıldığı halde bu atomların yer aldığı moleküllerde geometrik parametreler gerçek değerlerinden farklı olarak bulunabilmektedir (Zerner, 1990). Bağ açıları bakımından ise kullanılan yöntem gerçek değerlerle uyumlu sonuçlar vermiştir. Sadece fenol molekülündeki H-O-C açısı 1.2^0 lik farkla gerçek değerinden daha düşük olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.14’de incelenen fenol türevlerinin teorik ve deneysel oluşum ısıları, ΔH_f listelenmiştir. Teorik sonuçlar deneysel değerler ile karşılaştırıldığında PM3 sonuçlarında 0.110-3.500 kcal/mol kadar hata olduğu görülmektedir. Genel olarak elde edilen sonuçlar deneysel değerler ile uyum içindedir.

Çizelge 4.1 OH Radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

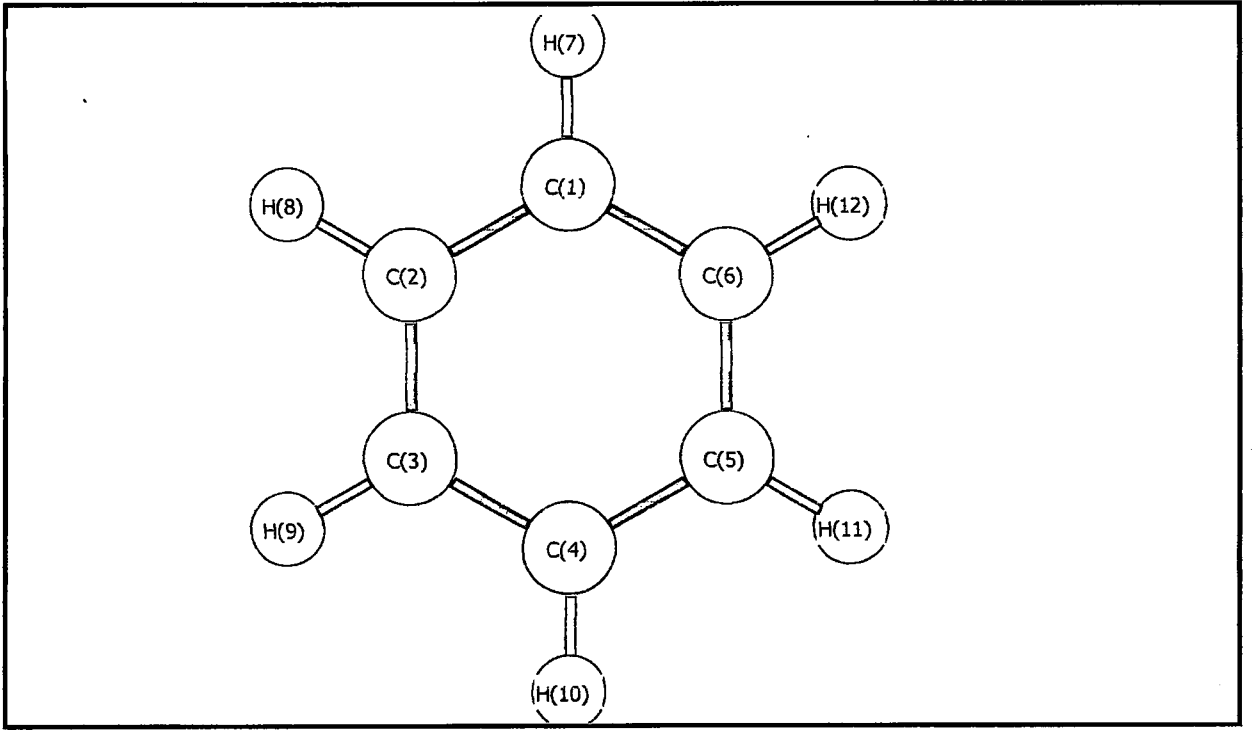
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å°)		Dihedral Açılar (°)	
OH	0.937	---	---
Bağ Açıları (°)		Enerji	
---	---	ΔH_f (kcal/mol)	2.841
		E (eV)	-307.13

Çizelge 4.2 Benzen molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

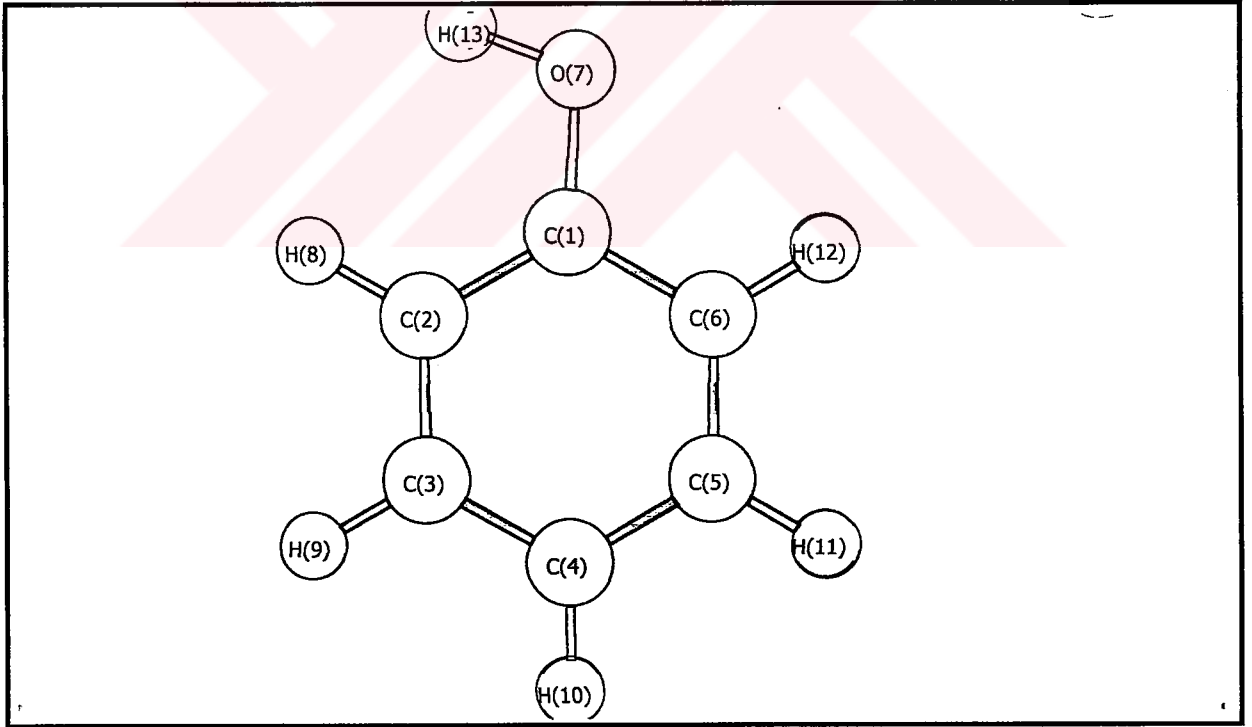
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ H ₇	1.095	C ₁ C ₂ C ₃ H ₉	180.0
C ₁ C ₂	1.391	C ₂ C ₃ C ₄ H ₁₀	180.0
C ₂ C ₃	1.391	C ₃ C ₄ C ₅ H ₁₁	180.0
C ₃ C ₄	1.391	C ₄ C ₅ C ₆ H ₁₂	180.0
C ₄ C ₅	1.391	C ₅ C ₆ C ₁ H ₇	180.0
C ₅ C ₆	1.391	C ₆ C ₁ C ₂ H ₈	180.0
C ₆ C ₁	1.391	H ₇ C ₁ C ₂ C ₃	180.0
C ₂ H ₈	1.095	H ₈ C ₂ C ₃ C ₄	180.0
C ₃ H ₉	1.095	H ₉ C ₃ C ₄ C ₅	180.0
C ₄ H ₁₀	1.095	H ₁₀ C ₄ C ₅ C ₆	180.0
C ₅ H ₁₁	1.095	H ₁₁ C ₅ C ₆ C ₁	180.0
C ₆ H ₁₂	1.095	H ₁₂ C ₆ C ₁ C ₂	180.0
Bağ Açıları (°)		Enerji	
C ₁ C ₂ C ₃	120.0	ΔH _f (kcal/mol)	23.454
C ₁ C ₂ H ₈	120.0	E (eV)	-802.82
C ₆ C ₁ H ₇	120.0		
C ₅ C ₆ C ₁	120.0		
C ₄ C ₅ C ₆	120.0		
C ₃ C ₄ C ₅	120.0		
C ₂ C ₃ C ₄	120.0		
C ₆ C ₁ C ₂	120.0		
H ₈ C ₂ C ₃	120.0		
H ₉ C ₃ C ₄	120.0		
H ₁₀ C ₄ C ₅	120.0		
H ₁₁ C ₅ C ₆	120.0		
H ₁₂ C ₆ C ₁	120.0		

Çizelge 4.3 Fenol molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.369	H ₁₃ O ₇ C ₁ C ₆	177.6
C ₁ C ₂	1.401	H ₁₃ O ₇ C ₁ C ₂	0.0
C ₂ H ₈	1.096	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	180.0
O ₇ H ₁₃	0.949	C ₁ C ₂ C ₃ H ₉	180.0
C ₂ C ₃	1.390	C ₂ C ₃ C ₄ H ₁₀	180.0
C ₃ C ₄	1.390	C ₃ C ₄ C ₅ H ₁₁	180.0
C ₄ C ₅	1.393	C ₄ C ₅ C ₆ H ₁₂	180.0
C ₅ C ₆	1.388	C ₅ C ₆ C ₁ O ₇	180.0
C ₆ C ₁	1.402	C ₆ C ₁ C ₂ H ₈	180.0
C ₂ H ₈	1.096	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	0.0
C ₃ H ₉	1.095	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	0.0
C ₄ H ₁₀	1.095	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	0.0
C ₅ H ₁₁	1.095	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	0.0
C ₆ H ₁₂	1.096	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	0.0
		C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	0.0
Bağ Açıları (°)		Enerji	
C ₃ C ₄ H ₁₀	119.9	ΔH_f (kcal/mol)	-21.671
O ₇ C ₁ C ₂	122.9	E (eV)	-1096.70
C ₆ C ₁ C ₂	120.9		
C ₁ C ₂ H ₈	120.9		
C ₁ O ₇ H ₁₃	107.8		
C ₂ C ₁ O ₇	122.9		
C ₁ C ₂ C ₃	119.0		
C ₂ C ₃ C ₄	120.4		
C ₃ C ₄ C ₅	120.1		
C ₄ C ₅ C ₆	120.5		
C ₅ C ₆ C ₁	118.9		
H ₉ C ₃ C ₄	119.9		
H ₁₀ C ₄ C ₅	119.9		
H ₁₁ C ₅ C ₆	119.6		
H ₁₂ C ₆ C ₁	120.3		
C ₆ C ₁ O ₇	116.1		
H ₉ C ₃ C ₂	119.6		
H ₁₀ C ₄ C ₃	119.9		
H ₁₁ C ₅ C ₄	119.8		
H ₁₂ C ₆ C ₅	120.6		



Şekil 4.1 Benzen molekülünün optimum geometrik yapısı



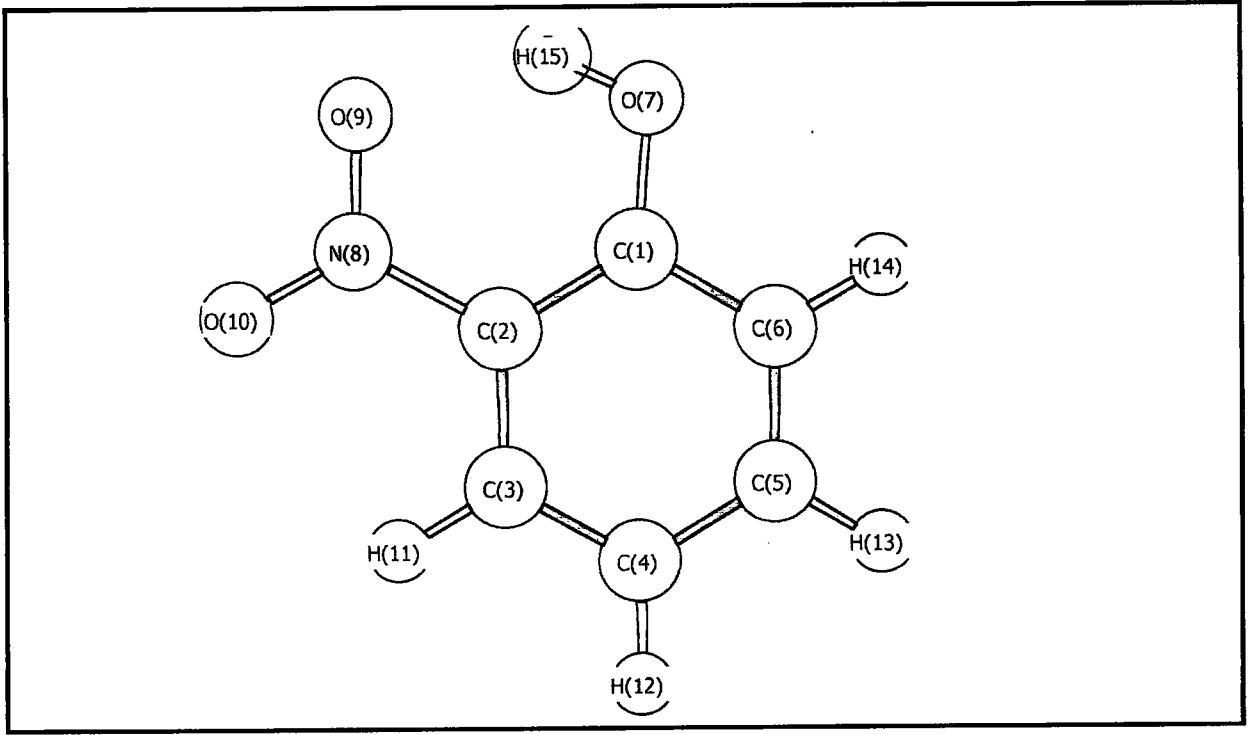
Şekil 4.2 Fenol molekülünün optimum geometrik yapısı

Çizelge 4.4 2-Nitrofenol molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

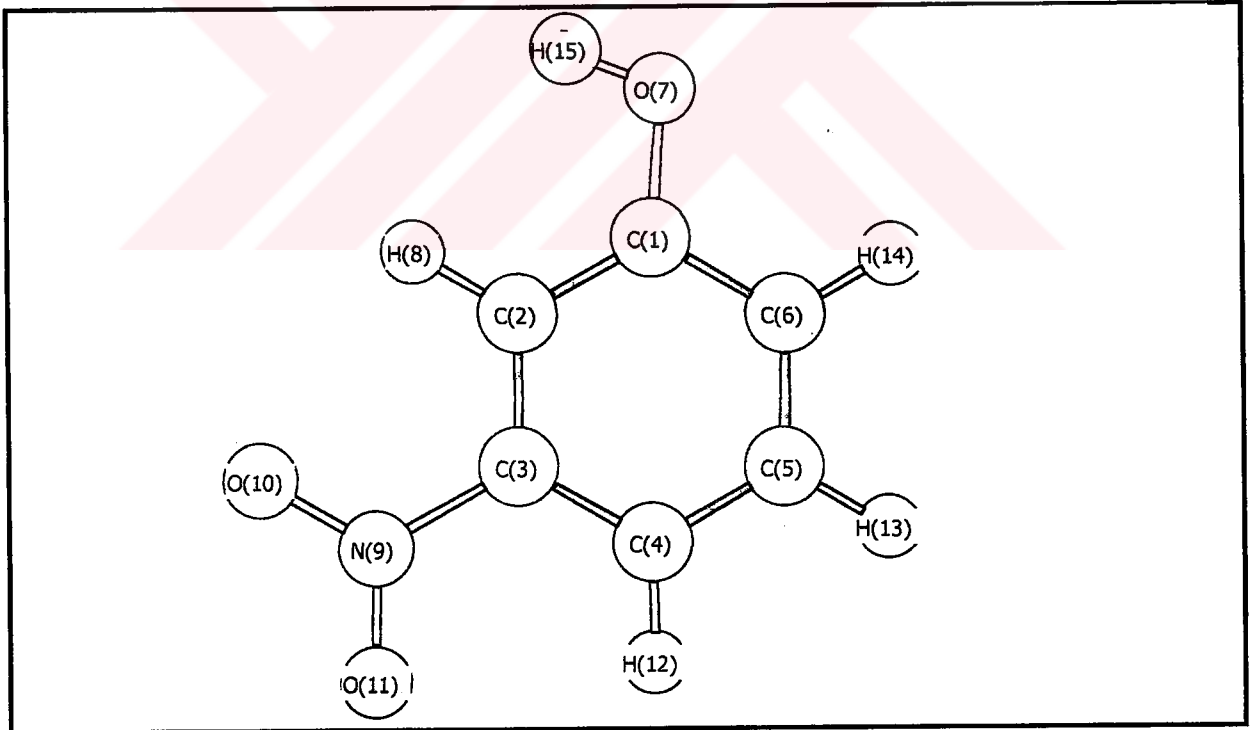
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.348	H ₁₅ O ₇ C ₁ C ₂	0.0
O ₇ H ₁₅	0.963	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	180.0
C ₁ C ₂	1.414	O ₉ N ₈ C ₂ C ₁	0.0
C ₂ N ₈	1.476	O ₁₀ N ₈ C ₂ C ₁	179.9
N ₈ O ₉	1.229	N ₈ C ₂ C ₁ C ₆	180.0
N ₈ O ₁₀	1.210	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	0.0
C ₃ H ₁₁	1.099	C ₃ C ₄ C ₅ H ₁₃	180.0
C ₂ C ₃	1.410	C ₄ C ₅ C ₆ H ₁₄	180.0
C ₃ C ₄	1.379	C ₅ C ₆ C ₁ O ₇	180.0
C ₄ C ₅	1.401	C ₆ C ₁ C ₂ N ₈	180.0
C ₅ C ₆	1.379	C ₁ C ₂ C ₃ H ₁₁	180.0
C ₆ C ₁	1.412	C ₂ C ₃ C ₄ H ₁₂	180.0
C ₄ H ₁₂	1.095		
C ₅ H ₁₃	1.096		
C ₆ H ₁₄	1.097		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
C ₁ C ₂ C ₃	118.8	ΔH_f (kcal/mol)	-33.242
C ₂ C ₃ C ₄	120.5	E (eV)	-1828.23
N ₈ C ₂ C ₃	119.9		
O ₉ N ₈ C ₂	117.6		
O ₁₀ N ₈ C ₂	121.5		
H ₁₅ O ₇ C ₁	109.9		
O ₇ C ₁ C ₆	115.4		
C ₃ C ₄ C ₅	120.3		
C ₄ C ₅ C ₆	120.5		
C ₅ C ₆ C ₁	119.7		
C ₆ C ₁ C ₂	119.9		
H ₁₁ C ₃ C ₄	119.6		
H ₁₂ C ₄ C ₅	119.6		
H ₁₃ C ₅ C ₆	119.9		
H ₁₄ C ₆ C ₁	119.5		

Çizelge 4.5 3-Nitrofenol molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.367	H ₁₅ O ₇ C ₁ C ₂	359.9
O ₇ H ₁₅	0.949	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	180.0
C ₁ C ₂	1.398	O ₁₀ N ₉ C ₃ C ₂	359.9
C ₃ N ₉	1.499	O ₁₁ N ₉ C ₃ C ₂	179.9
N ₉ O ₁₀	1.216	N ₉ C ₃ C ₂ C ₁	180.0
N ₉ O ₁₁	1.215	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	0.0
C ₂ H ₈	1.101	H ₁₄ C ₆ C ₁ C ₂	180.0
C ₂ C ₃	1.399	C ₆ C ₁ C ₂ H ₈	179.9
C ₃ C ₄	1.397	C ₂ C ₃ C ₄ H ₁₂	180.0
C ₄ C ₅	1.393	C ₃ C ₄ C ₅ H ₁₃	179.9
C ₅ C ₆	1.387	C ₄ C ₅ C ₆ H ₁₄	180.0
C ₆ C ₁	1.404	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	0.0
C ₄ H ₁₂	1.099	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	0.0
C ₅ H ₁₃	1.096	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	0.0
C ₆ H ₁₄	1.097	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	0.0
		C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	0.0
Bağ Açıları (°)		Enerji	
C ₁ C ₂ C ₃	118.9	ΔH _f (kcal/mol)	-29.922
C ₂ C ₃ C ₄	120.2	E (eV)	-1828.09
N ₉ C ₃ C ₂	119.6		
O ₁₀ N ₉ C ₃	119.3		
O ₁₁ N ₉ C ₃	119.5		
H ₁₅ O ₇ C ₁	108.2		
O ₇ C ₁ C ₆	115.9		
C ₃ C ₄ C ₅	119.9		
C ₄ C ₅ C ₆	120.8		
C ₅ C ₆ C ₁	118.9		
C ₆ C ₁ C ₂	121.0		
H ₈ C ₂ C ₃	120.5		
H ₁₂ C ₄ C ₅	119.3		
H ₁₃ C ₅ C ₆	119.7		
H ₁₄ C ₆ C ₁	120.3		



Şekil 4.3 2-Nitrofenol molekülünün optimum geometrik yapısı



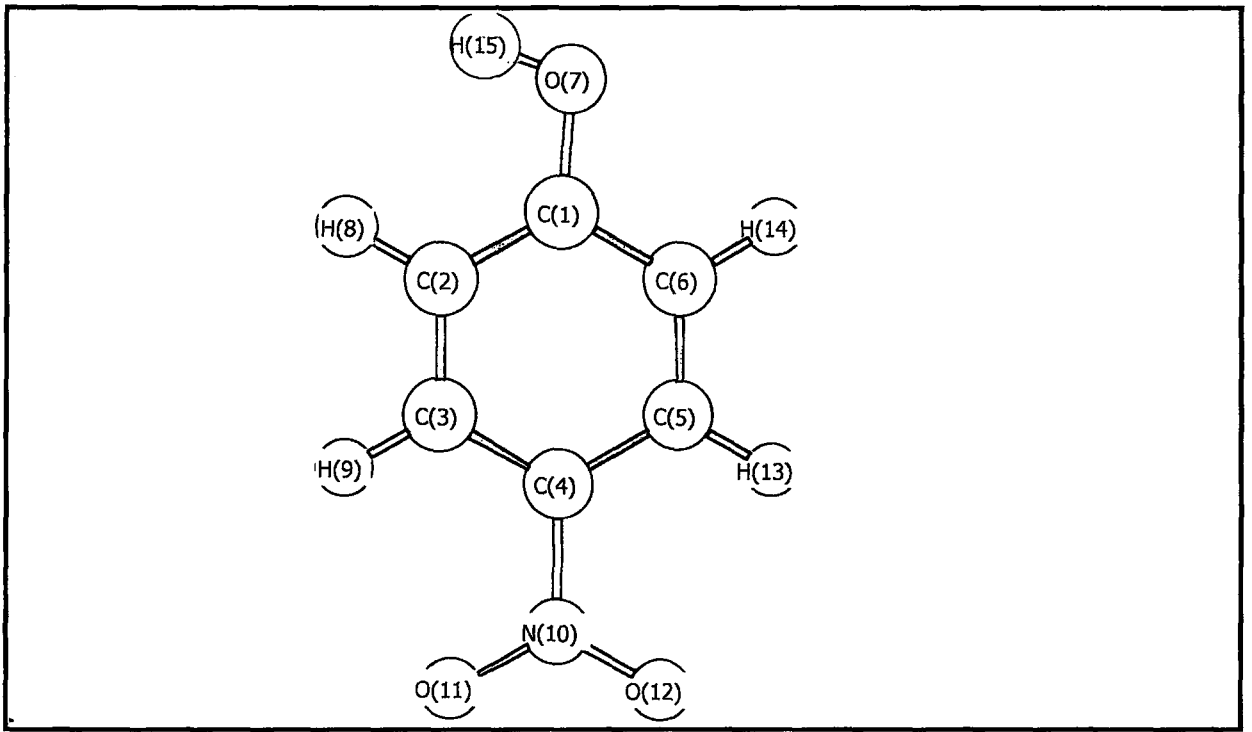
Şekil 4.4 3-Nitrofenol molekülünün optimum geometrik yapısı

Çizelge 4.6 4-Nitrofenol molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

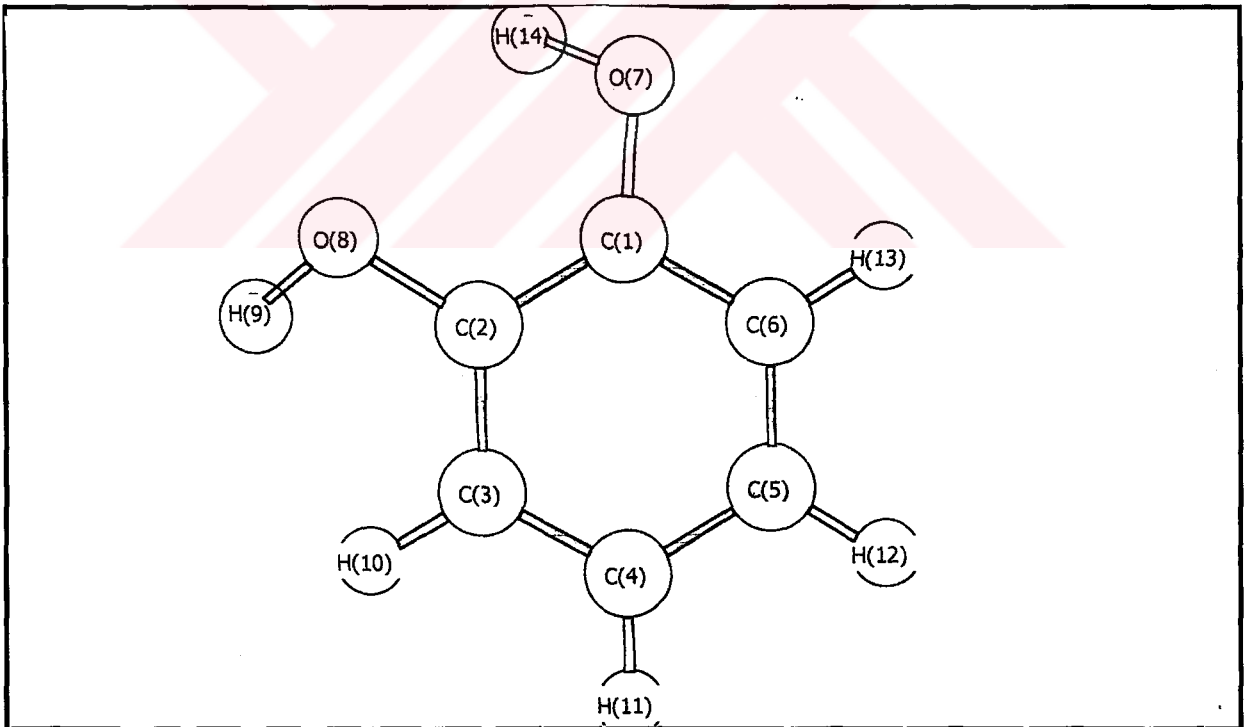
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ C ₂	1.404	H ₁₅ O ₇ C ₁ C ₂	0.0
C ₄ N ₁₀	1.492	O ₁₁ N ₁₀ C ₄ C ₅	180.0
N ₁₀ O ₁₁	1.216	O ₁₂ N ₁₀ C ₄ C ₅	0.0
N ₁₀ O ₁₂	1.216	C ₁ C ₂ C ₃ H ₉	179.9
C ₂ C ₃	1.386	C ₂ C ₃ C ₄ N ₁₀	180.0
C ₃ C ₄	1.401	C ₃ C ₄ C ₅ H ₁₃	180.0
C ₄ C ₅	1.403	C ₄ C ₅ C ₆ H ₁₄	180.0
C ₅ C ₆	1.384	C ₅ C ₆ C ₁ O ₇	179.9
C ₆ C ₁	1.405	C ₆ C ₁ C ₂ H ₈	180.0
C ₂ H ₈	1.097	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	0.0
C ₃ H ₉	1.100	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	0.0
C ₅ H ₁₃	1.100	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	0.0
C ₆ H ₁₄	1.097		
C ₁ O ₇	1.360		
O ₇ H ₁₅	0.950		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
O ₇ C ₁ C ₂	123.1	ΔH_f (kcal/mol)	-31.691
C ₁ C ₂ C ₃	119.4	E (eV)	-1828.17
C ₂ C ₃ C ₄	120.3		
C ₃ C ₄ C ₅	119.8		
C ₄ C ₅ C ₆	120.4		
C ₅ C ₆ C ₁	119.3		
C ₆ C ₁ C ₂	120.7		
H ₈ C ₂ C ₃	119.6		
H ₉ C ₃ C ₄	120.5		
N ₁₀ C ₄ C ₅	120.0		
O ₁₁ N ₁₀ C ₄	119.4		
O ₁₂ N ₁₀ C ₄	119.5		
H ₁₃ C ₅ C ₆	119.1		
H ₁₄ C ₆ C ₁	120.3		
H ₁₅ O ₇ C ₁	108.5		

Çizelge 4.7 2-Hidroksifenol molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.368	H ₁₄ O ₇ C ₁ C ₂	0.0
O ₇ H ₁₄	0.948	O ₇ C ₁ C ₆ O ₅	180.0
C ₁ C ₂	1.412	O ₈ C ₂ C ₁ C ₆	179.9
C ₂ O ₈	1.375	H ₉ O ₈ C ₂ C ₃	359.9
O ₈ H ₉	0.948	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	0.0
C ₂ C ₃	1.398	H ₁₀ C ₃ C ₂ C ₁	180.0
C ₃ H ₁₀	1.096	H ₁₁ C ₄ C ₃ C ₂	180.0
C ₃ C ₄	1.390	H ₁₂ C ₅ C ₄ C ₃	179.9
C ₄ H ₁₁	1.094	H ₁₃ C ₆ C ₅ C ₄	180.0
C ₄ C ₅	1.390	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	0.0
C ₅ H ₁₂	1.095	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	0.0
C ₅ C ₆	1.390	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	0.0
C ₆ H ₁₃	1.096	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	0.0
C ₆ C ₁	1.400		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
C ₁ C ₂ C ₃	120.0	ΔH_f (kcal/mol)	-65.038
C ₂ C ₃ C ₄	119.6	E (eV)	-5686.70
C ₃ C ₄ C ₅	120.4		
C ₄ C ₅ C ₆	120.6		
C ₅ C ₆ C ₁	119.7		
C ₆ C ₁ C ₂	119.5		
O ₇ C ₁ C ₂	124.6		
H ₁₄ O ₇ C ₁	108.6		
O ₈ C ₂ C ₃	122.8		
H ₉ O ₈ C ₂	107.3		
H ₁₀ C ₃ C ₂	120.5		
H ₁₁ C ₄ C ₃	119.6		
H ₁₂ C ₅ C ₄	119.8		
H ₁₃ C ₆ C ₅	120.3		
O ₇ C ₁ C ₆	115.8		
O ₈ C ₂ C ₁	117.1		



Şekil 4.5 4-Nitrofenol molekülünün optimum geometrik yapısı



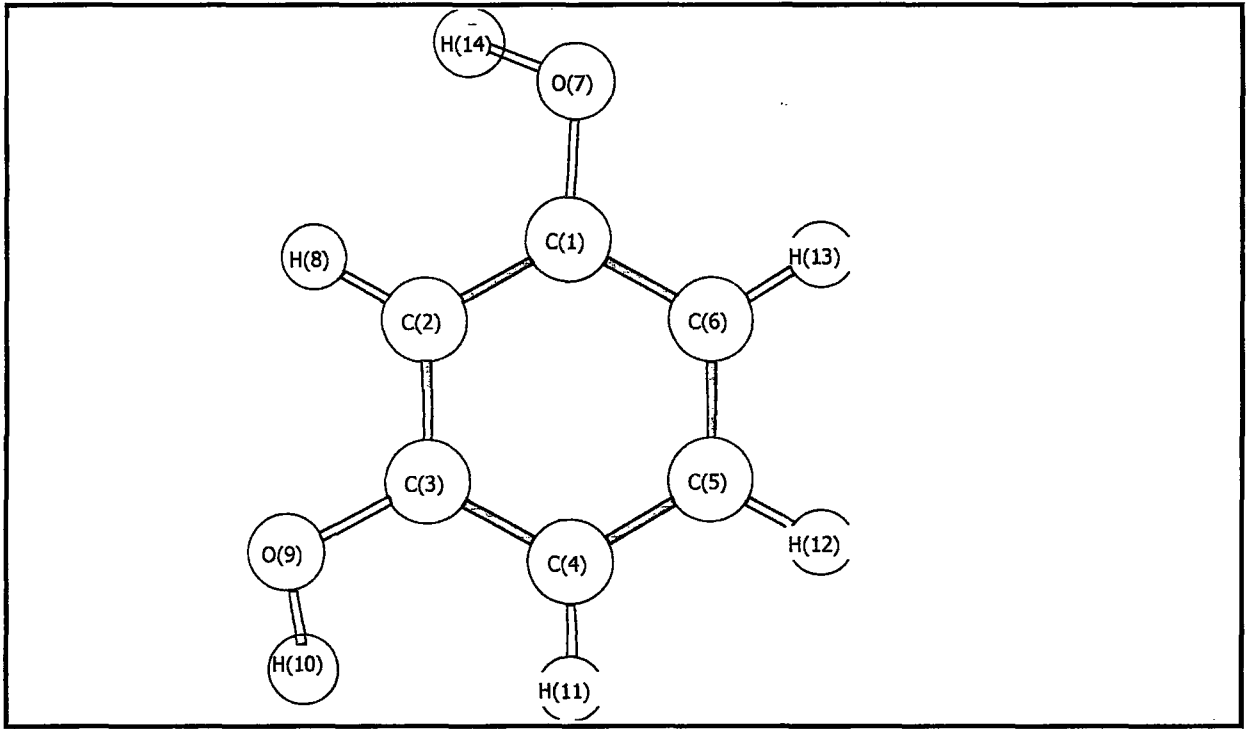
Şekil 4.6 2-Hidroksifenol molekülünün optimum geometrik yapısı

Çizelge 4.8 3-Hidroksifenol molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

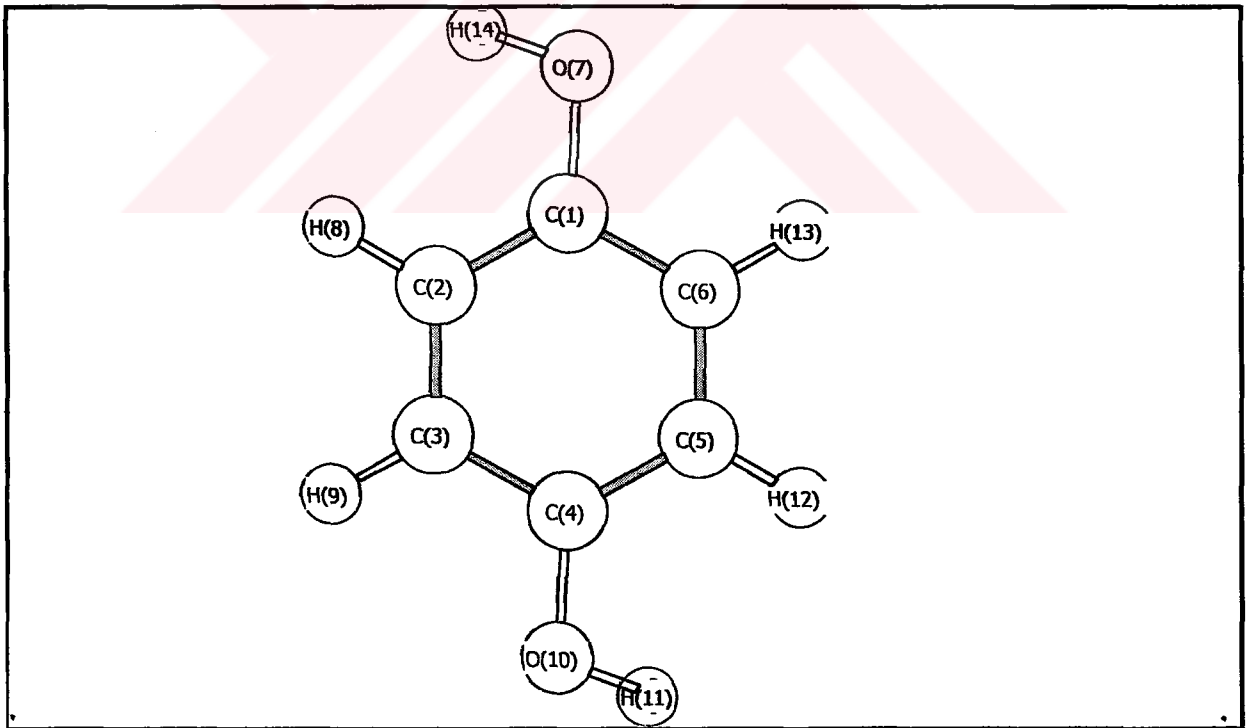
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.367	H ₁₄ O ₇ C ₁ C ₂	0.0
O ₇ H ₁₄	0.949	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	179.9
C ₁ C ₂	1.399	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	0.0
C ₂ H ₈	1.097	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	0.0
C ₂ C ₃	1.400	H ₈ C ₂ C ₁ C ₆	180.0
C ₃ O ₉	1.367	O ₉ C ₃ C ₂ C ₁	180.0
O ₉ H ₁₀	0.949	H ₁₀ O ₉ C ₃ C ₄	0.0
C ₃ C ₄	1.401	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	1.4
C ₄ H ₁₁	1.096	H ₁₁ C ₄ C ₃ C ₂	179.9
C ₄ C ₅	1.390	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	0.0
C ₅ H ₁₂	1.095	H ₁₂ C ₅ C ₄ C ₃	180.0
C ₅ C ₆	1.388	C ₅ C ₆ C ₇ C ₁	0.0
C ₆ H ₁₃	1.095	H ₁₃ C ₆ C ₅ C ₄	180.0
C ₆ C ₁	1.403	H ₁₄ O ₇ C ₁ C ₂	0.0
Bağ Açıları (°)		Enerji	
H ₁₄ O ₇ C ₁	108.0	ΔH_f (kcal/mol)	-67.262
C ₁ C ₂ C ₃	118.0	E (eV)	-1390.60
O ₇ C ₁ C ₆	116.0		
H ₈ C ₂ C ₁	121.6		
C ₂ C ₃ C ₄	121.3		
H ₁₀ O ₉ C ₃	107.8		
O ₉ C ₃ C ₂	115.8		
C ₃ C ₄ C ₅	119.1		
H ₁₁ C ₄ C ₃	120.9		
C ₄ C ₅ C ₆	121.0		
H ₁₂ C ₅ C ₄	119.4		
C ₅ C ₆ C ₁	119.0		
H ₁₃ C ₆ C ₅	120.6		

Çizelge 4.9 4-Hidroksifenol molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.371	H ₁₄ O ₇ C ₁ C ₂	0.0
O ₇ H ₁₄	0.949	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	180.0
C ₁ C ₂	1.401	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	0.0
C ₂ H ₈	1.096	H ₈ C ₂ C ₁ C ₆	180.0
C ₂ C ₃	1.387	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	0.0
C ₃ H ₉	1.096	H ₉ C ₃ C ₂ C ₁	180.0
C ₃ C ₄	1.401	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	0.0
C ₄ O ₁₀	1.371	O ₁₀ C ₄ C ₃ C ₂	180.0
O ₁₀ H ₁₁	0.949	H ₁₁ O ₁₀ C ₄ C ₅	0.0
C ₄ C ₅	1.401	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	0.0
C ₅ H ₁₂	1.096	H ₁₂ C ₅ C ₄ C ₃	180.0
C ₆ H ₁₃	1.096	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	0.0
C ₆ C ₁	1.401	H ₁₃ C ₆ C ₅ C ₄	180.0
C ₅ C ₆	1.387	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	0.0
Bağ Açıları (°)		Enerji	
H ₁₄ O ₇ C ₁	107.7	ΔH_f (kcal/mol)	-66.062
O ₇ C ₁ C ₆	115.9	E (eV)	-1390.55
C ₁ C ₂ C ₃	119.5		
H ₈ C ₂ C ₁	120.7		
C ₂ C ₃ C ₄	119.3		
H ₉ C ₃ C ₂	120.2		
C ₃ C ₄ C ₅	121.0		
O ₁₀ C ₄ C ₃	115.9		
H ₁₁ O ₁₀ C ₄	107.7		
C ₄ C ₅ C ₆	119.6		
H ₁₂ C ₅ C ₄	120.7		
C ₅ C ₆ C ₁	119.3		
H ₁₃ C ₆ C ₅	120.2		
C ₆ C ₁ C ₂	121.0		



Şekil 4.7 3-Hidroksifenol molekülünün optimum geometrik yapısı



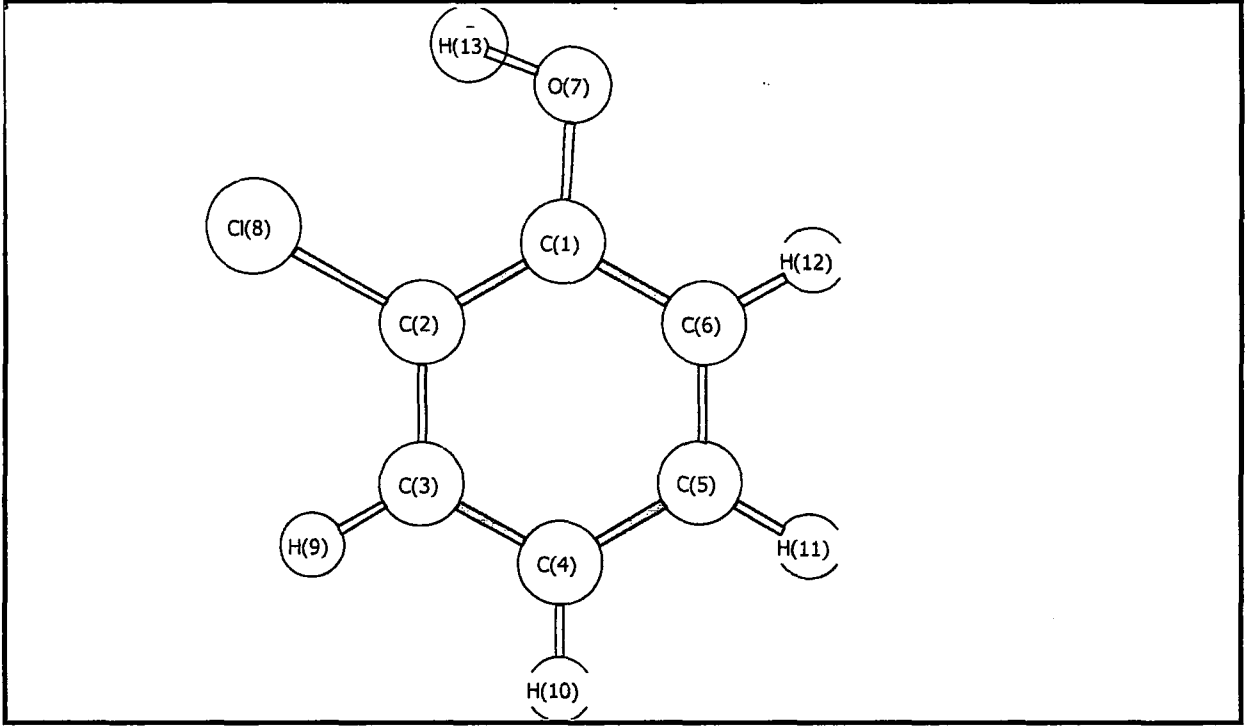
Şekil 4.8 4-Hidroksifenol molekülünün optimum geometrik yapısı

Çizelge 4.10 2-Klorofenol molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

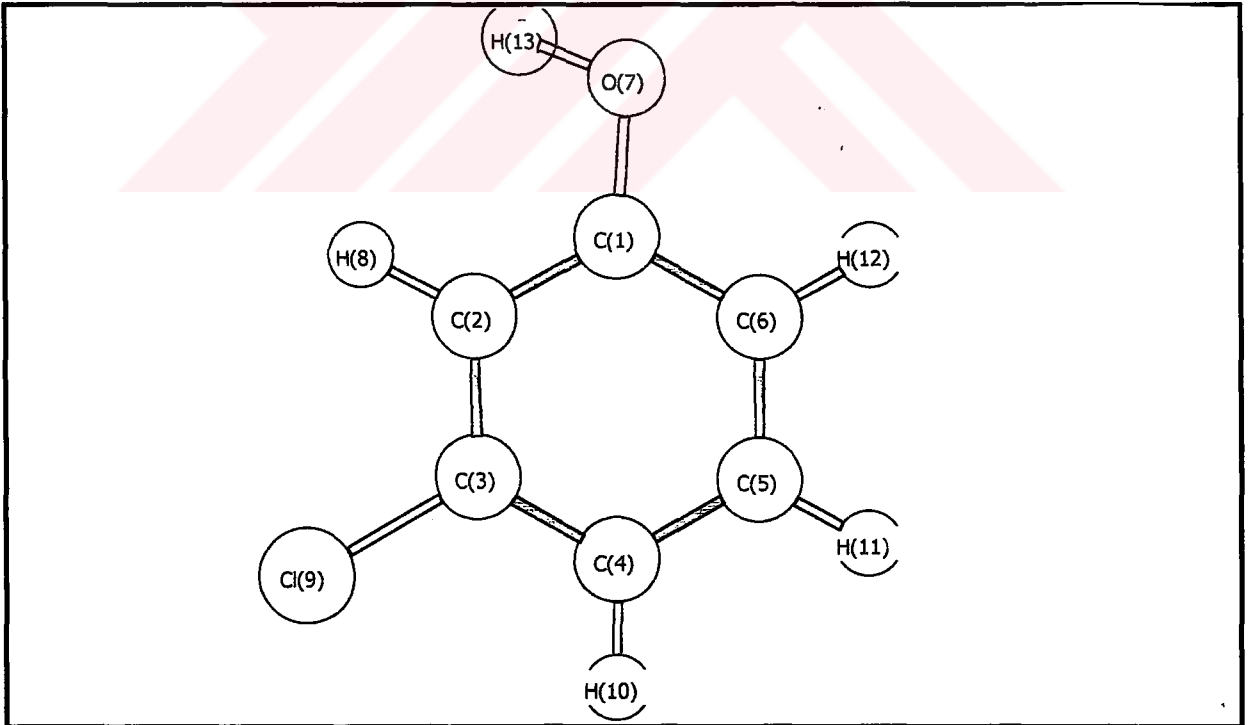
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.365	H ₁₃ O ₇ C ₁ C ₂	0.1
O ₇ H ₁₃	0.951	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	180.0
C ₁ C ₂	1.403	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	359.9
C ₂ Cl ₈	1.689	Cl ₈ C ₂ C ₁ C ₆	180.0
C ₂ C ₃	1.392	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	0.0
C ₃ H ₉	1.095	H ₉ C ₃ C ₂ C ₁	179.9
C ₃ C ₄	1.388	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	0.0
C ₄ H ₁₀	1.095	H ₁₀ C ₄ C ₃ C ₂	180.0
C ₄ C ₅	1.394	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	0.0
C ₅ H ₁₁	1.095	H ₁₁ C ₅ C ₄ C ₃	180.0
C ₅ C ₆	1.388	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	0.0
C ₆ H ₁₂	1.096	H ₁₂ C ₆ C ₅ C ₄	179.9
C ₆ C ₁	1.403	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	0.3
Bağ Açıları (°)		Enerji	
H ₁₃ O ₇ C ₁	108.1	ΔH_f (kcal/mol)	-28.157
O ₇ C ₁ C ₆	116.3	E (eV)	-1398.10
C ₁ C ₂ C ₃	120.1		
Cl ₈ C ₂ C ₁	120.4		
C ₂ C ₃ C ₄	119.7		
H ₉ C ₃ C ₂	119.5		
C ₃ C ₄ C ₅	120.2		
H ₁₀ C ₄ C ₃	119.8		
C ₄ C ₅ C ₆	120.7		
H ₁₁ C ₅ C ₄	119.7		
C ₅ C ₆ C ₁	119.2		
H ₁₂ C ₆ C ₅	120.6		
C ₆ C ₁ C ₂	119.9		

Çizelge 4.11 3-Klorofenol molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å°)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.367	H ₁₃ O ₇ C ₁ C ₂	0.0
O ₇ H ₁₃	0.949	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	180.0
C ₁ C ₂	1.400	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	0.0
C ₂ H ₈	1.096	H ₈ C ₂ C ₁ C ₆	180.0
C ₂ C ₃	1.392	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	0.0
C ₃ Cl ₉	1.686	Cl ₉ C ₃ C ₂ C ₁	180.0
C ₃ C ₄	1.391	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	0.0
C ₄ H ₁₀	1.095	H ₁₀ C ₄ C ₃ C ₂	180.0
C ₄ C ₅	1.392	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	0.0
C ₅ H ₁₁	1.095	H ₁₁ C ₅ C ₄ C ₃	180.0
C ₅ C ₆	1.388	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	0.0
C ₆ H ₁₂	1.096	H ₁₂ C ₆ C ₅ C ₄	180.0
C ₆ C ₁	1.403	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	0.0
Bağ Açıları (°)		Enerji	
H ₁₃ O ₇ C ₁	108.0	ΔH_f (kcal/mol)	-28.440
O ₇ C ₁ C ₆	116.1	E (eV)	-1398.12
C ₁ C ₂ C ₃	118.3		
H ₈ C ₂ C ₁	121.7		
C ₂ C ₃ C ₄	121.4		
Cl ₉ C ₃ C ₂	119.0		
C ₃ C ₄ C ₅	119.3		
H ₁₀ C ₄ C ₃	119.9		
C ₄ C ₅ C ₆	120.7		
H ₁₁ C ₅ C ₄	119.6		
C ₅ C ₆ C ₁	119.1		
H ₁₂ C ₆ C ₅	120.6		
C ₆ C ₁ C ₂	121.0		



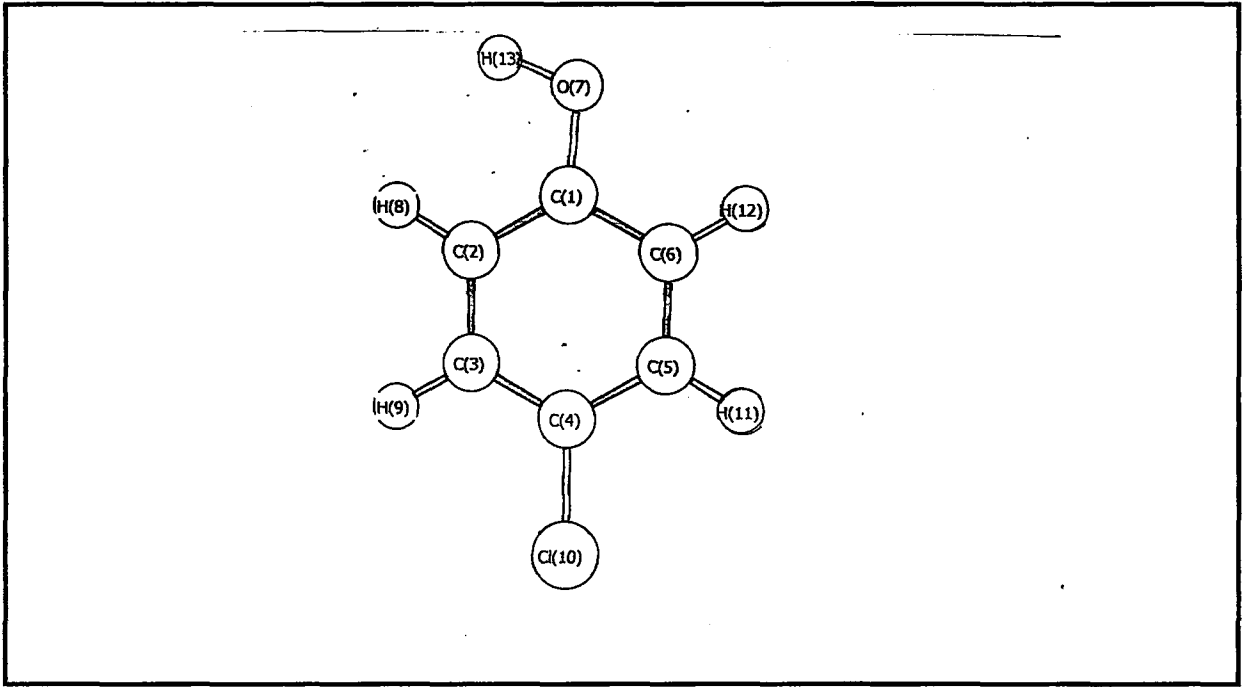
Şekil 4.9 2-Klorofenol molekülünün optimum geometrik yapısı



Şekil 4.10 3-Klorofenol molekülünün optimum geometrik yapısı

Çizelge 4.12 4-Klorofenol molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.367	H ₁₃ O ₇ C ₁ C ₂	0.0
O ₇ H ₁₃	0.949	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	180.0
C ₁ C ₂	1.402	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	0.0
C ₂ H ₈	1.096	H ₈ C ₂ C ₁ C ₆	180.0
C ₂ C ₃	1.389	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	0.0
C ₃ H ₉	1.095	H ₉ C ₃ C ₂ C ₁	180.0
C ₃ C ₄	1.392	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	0.0
C ₄ Cl ₁₀	1.687	Cl ₁₀ C ₄ C ₃ C ₂	180.0
C ₄ C ₅	1.394	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	0.0
C ₅ H ₁₁	1.095	H ₁₁ C ₅ C ₄ C ₃	180.0
C ₅ C ₆	1.387	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	0.0
C ₆ H ₁₂	1.096	H ₁₂ C ₆ C ₅ C ₄	180.0
C ₆ C ₁	1.403	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	0.0
Bağ Açıları (°)		Enerji	
H ₁₃ O ₇ C ₁	107.9	ΔH _f (kcal/mol)	-28.390
O ₇ C ₁ C ₆	115.9	E (eV)	-1398.11
C ₁ C ₂ C ₃	119.2		
H ₈ C ₂ C ₁	120.9		
C ₂ C ₃ C ₄	119.7		
H ₉ C ₃ C ₂	120.3		
C ₃ C ₄ C ₅	121.1		
Cl ₁₀ C ₄ C ₃	119.4		
C ₄ C ₅ C ₆	119.8		
H ₁₁ C ₅ C ₄	119.7		
C ₅ C ₆ C ₁	119.1		
H ₁₂ C ₆ C ₅	120.5		
C ₆ C ₁ C ₂	121.0		



Şekil 4.11 4-Klorofenol molekülünün optimum geometrik yapısı

Çizelge 4.13 Benzen ve Fenol molekülleri için deneysel ve teorik geometrik parametrelerin kıyaslanması (†).

	Benzen	Fenol		
Bağ uzunlukları (Å°)				
C-C	1.391 (1.395) ^a		1.394 (1.398) ^b	
C-H	1.095 (1.082) ^a	1.096 (1.084) ^b	1.095 (1.076) ^b	1.095 (1.082) ^b
C-O	---		1.369 (1.364) ^b	
O-H	---		0.949 (0.956) ^b	
Bağ Açıları (°)				
C-C-C	120.0 (120.0) ^c		120.0 (120.0) ^b	
C-C-H	120.0 (120.0) ^c		120.0 (120.0) ^b	
H-O-C	---		107.8 (109.0) ^b	

(†) Birinci değerler bu çalışmada bulunan PM3 sonuçlarını, parantez içindeki değerler ise deneysel parametreleri göstermektedir.

(a) Oldan ve Bauder, 1984.

(b) Nist Chemistry Webbook (www.nist.gov)

(c) Hehre vd., 1986.

Çizelge 4.14 Teorik ve deneysel oluşum ısı ΔH_f (kcal/mol) değerlerinin karşılaştırılması

Molekül	Teorik ^a	Deneysel
Benzen	23.454	19.82 ± 0.12^b
Fenol	-21.671	-23.10 ± 0.14^b
2-NP	-33.242	-31.62 ± 0.33^c
3-NP	-29.922	-26.12 ± 0.26^c
4-NP	-31.691	-28.13 ± 0.48^d
2-HP	-65.038	-65.68 ± 0.29^e
3-HP	-67.262	-68.04 ± 0.29^e
4-HP	-66.062	-66.20 ± 0.33^e

(a) Bu çalışma

(b) Benson, 1976.

(c) Sabbah vd., 1994.

(d) Finch, Gardner, vd., 1983.

(e) Sabbah vd., 1991.

4.3 Radikaller

Fenol türevlerinin OH radikalleri ile reaksiyonları sonucu değişik radikaller oluşmaktadır. Reaksiyonlar başlıca iki farklı mekanizmaya göre gerçekleşirler. OH Radikali ya aromatik halkadaki karbon atomlarından birine bağlanarak katılma reaksiyonu sonucu hidroksisikloheksadienil tipindeki radikalleri meydana getirir veya fenolik grup $-OH$ 'dan hidrojen kopararak fenoksil radikallerinin oluşumuna neden olur.

Benzen + *OH reaksiyonu için mümkün olabilen tek bir reaksiyon yolu mevcuttur. Bu reaksiyon sonucu OH radikali aromatik halkadaki karbon atomlarından birine bağlanarak hidroksisikloheksadienil radikalini (3.20) oluşturur. Bu radikalın PM3 yöntemi ile moleküler orbital hesaplamaları yapılmış, geometrisi optimize edilmiş ve optimum özellikleri bulunmuştur. Hesaplama sonuçları Çizelge 4.15'de listelenmiş, optimum geometrik yapısı ise Şekil 4.12'de gösterilmiştir.

Fenol molekülünde benzenden farklı olarak mümkün olan dört ayrı reaksiyon yolu mevcuttur. Katılma reaksiyonları sonucu sırası ile 1,2-, 1,3- ve 1,4- dihidroksisikloheksadienil radikalleri (3.21), (3.22), (3.23) meydana gelir. $-OH$ grubundan hidrojen koparılması sonucunda ise fenoksil radikali (3.24) oluşur. Bu radikallerin optimum geometrik parametreleri Çizelge 4.16-4.19'da listelenmiş, optimum geometrik yapıları ise Şekil 4.13-4.16'da gösterilmiştir.

2-Nitrofenol molekülü için mümkün olabilen beş reaksiyon yolu belirlenmiştir. Bu reaksiyonlar sonucu oluşan 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6- dihidroksi-2-nitrosikloheksadienil ve

2-nitrofenoksil radikallerinin (3.25), (3.26), (3.27), (3.28), (3.29) optimum yapıları Çizelge 4.20-4.24 ve Şekil 4.17-4.21’de sunulmuştur.

3-Nitrofenol molekülü için de olası reaksiyon yollarının sayısı beştir. Bu reaksiyonlar sonucu oluşan 1,2-, 1,4-, 1,5- ve 1,6- dihidroksi-3-nitrosikloheksadienil ve 3-nitrofenoksil radikallerinin (3.30), (3.31), (3.32), (3.33), (3.34) hesaplamalar sonucu elde edilen optimum parametreleri ve yapıları Çizelge 4.25-4.29 ve Şekil 4.22-4.26’da sunulmuştur.

4-Nitrofenol molekülünün simetrik yapısı nedeni ile OH radikali ile meydana getirebileceği reaksiyon yollarının sayısı daha azdır. Mümkün olabilen üç reaksiyon yolu sonucunda oluşan 1,2-, 1,3- dihidroksi-4-nitrosikloheksadienil ve 4-nitrofenoksil radikallerinin (3.35), (3.36), (3.37) PM3 yöntemi ile geometrileri optimize edilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.30-4.32 ve Şekil 4.27-4.29’da gösterilmiştir.

Bu çalışmada incelenmiş olan hidroksifenol moleküllerinden 2-hidroksifenol’ün OH radikalleri ile reaksiyonları sonucu 1,2,3-, 1,2,4- trihidroksisikloheksadienil ve 2-hidroksifenoksil radikalleri (3.38), (3.39), (3.40), 3-hidroksifenol’ün OH radikali ile reaksiyonları sonucu 1,2,3-, 1,3,4-, 1,3,5- trihidroksisikloheksadienil ve 3-hidroksifenoksil radikalleri (3.41), (3.42), (3.43), (3.44) ve 4-hidroksifenol’ün reaksiyonları sonucu da 1,2,4-trihidroksisikloheksadienil ve 4-hidroksifenoksil radikalleri (3.45), (3.46) oluşur. Tüm radikallerin optimum geometrik parametreleri ve yapıları Çizelge 4.33-4.41 ve Şekil 4.30-4.38’de gösterilmiştir.

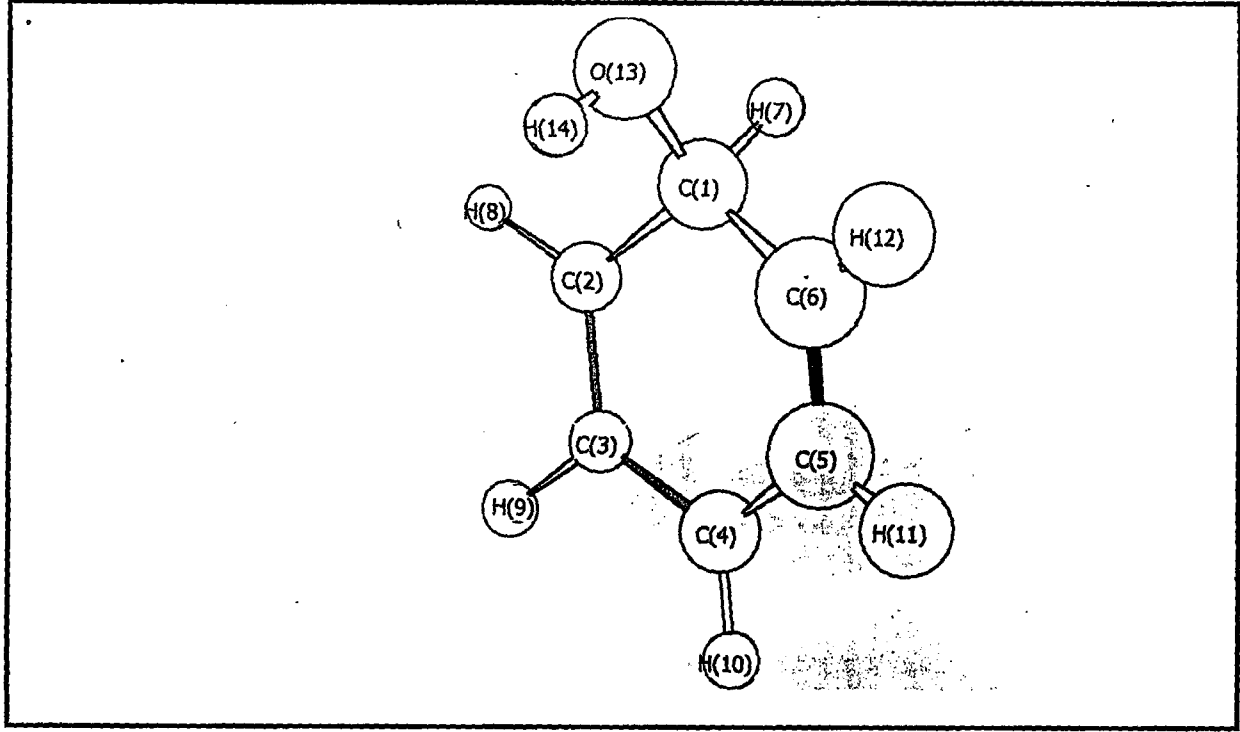
Klorofenoller için katılma reaksiyonları incelenirken OH radikalının aromatik halkadaki sübstitüent içermeyen karbon atomlarına olduğu kadar klor atomunun bağlı olduğu karbon atomuna da bağlanabileceği düşünülerek olası reaksiyon yolları belirlenmiştir. Bu düşüncenin sonucu olarak 2-klorofenol için altı olası reaksiyon yolu ve ürünü belirlenmiştir. Bunlar sırası ile 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6- dihidroksi-2-klorosikloheksadienil ve 2-klorofenoksil radikalleridir (3.47), (3.48), (3.49), (3.50), (3.51), (3.52). Bu radikallerin optimum özellikleri Çizelge 4.42-4.47 ve Şekil 4.39-4.44’de gösterilmiştir. Aynı sayıda reaksiyon yolu belirlenmiş olan 3-klorofenol molekülünde OH radikalleri ile reaksiyonu sonucu 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6- dihidroksi-3-klorosikloheksadienil ve 3-klorofenoksil radikallerini (3.53), (3.54), (3.55), (3.56), (3.57), (3.58) oluşturur (Çizelge 4.48-4.53 ve Şekil 4.45-4.50). 4-Klorofenol molekülü ise OH radikalleri ile reaksiyonları sonucu 1,2-, 1,3- dihidroksi-4-klorosikloheksadienil ve 4-klorofenoksil radikallerini (3.59), (3.60), (3.61), (3.62) oluşturmaktadır. Bu radikallerin optimum geometrik parametreleri ve yapıları Çizelge 4.54-4.57 ve Şekil 4.51-4.54’de sunulmuştur.

Çizelge 4.15 Hidroksisikloheksadienil radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

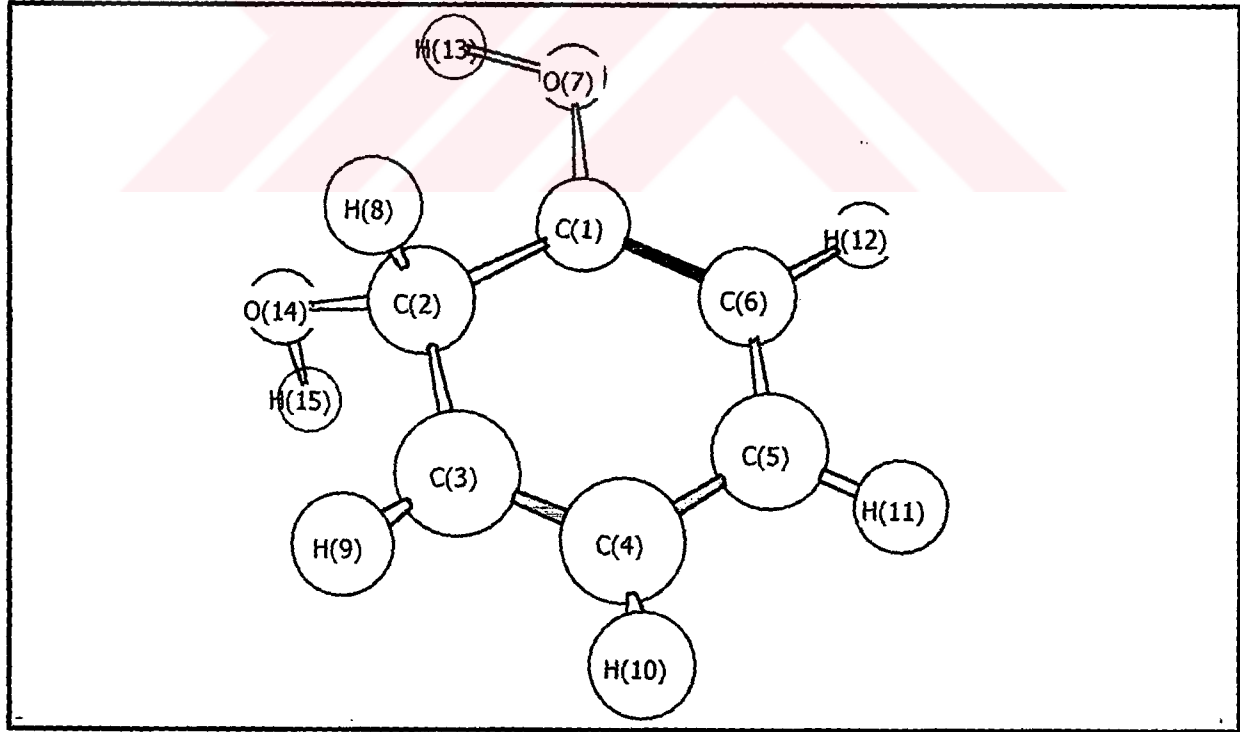
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ H ₇	1.119	H ₁₄ O ₁₃ C ₁ C ₂	64
C ₁ C ₂	1.497	O ₁₃ C ₁ C ₆ C ₃	128
C ₁ O ₁₃	1.413	H ₇ C ₁ C ₆ C ₃	240.1
O ₁₃ H ₁₄	0.949	C ₁ C ₂ C ₃ H ₉	183.5
C ₂ C ₃	1.373	C ₂ C ₃ C ₄ H ₁₀	181.6
C ₃ C ₄	1.410	C ₃ C ₄ C ₅ H ₁₁	175.7
C ₄ C ₅	1.410	C ₄ C ₅ C ₆ H ₁₂	176.5
C ₅ C ₆	1.373	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	4.3
C ₆ C ₁	1.497	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	3.4
C ₂ H ₈	1.095	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	356.5
C ₃ H ₉	1.095	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	355.6
C ₄ H ₁₀	1.094	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	11.0
C ₅ H ₁₁	1.095	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	348.9
C ₆ H ₁₂	1.095	C ₆ C ₁ C ₂ H ₈	169.8
Bağ Açıları (°)		Enerji	
H ₇ C ₁ O ₁₃	101.9	ΔH _f (kcal/mol)	-7.913
H ₇ C ₁ C ₆	108.0	E (eV)	-1111.44
O ₁₃ C ₁ C ₆	112.2		
C ₆ C ₁ C ₂	113.5		
H ₁₄ O ₁₃ C ₁	106.9		
C ₁ C ₂ C ₃	121.5		
C ₂ C ₃ C ₄	121.1		
C ₃ C ₄ C ₅	120.1		
C ₄ C ₅ C ₆	121.1		
C ₅ C ₆ C ₁	121.5		
H ₈ C ₂ C ₃	121.1		
H ₉ C ₃ C ₄	118.8		
H ₁₂ C ₆ C ₁	117.3		
H ₁₁ C ₅ C ₆	119.9		
H ₁₀ C ₄ C ₅	119.9		

Çizelge 4.16 1,2-dihidroksisikloheksadienil (*orto*-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₂ H ₈	1.119	H ₁₅ O ₁₄ C ₂ C ₃	303.1
C ₁ C ₂	1.512	O ₁₄ C ₂ C ₁ C ₃	232.6
C ₂ O ₁₄	1.414	H ₈ C ₂ C ₁ C ₆	120.7
O ₁₄ H ₁₅	0.949	C ₂ C ₃ C ₄ H ₁₀	177.2
C ₂ C ₃	1.496	C ₃ C ₄ C ₅ H ₁₁	178.8
C ₃ C ₄	1.369	C ₄ C ₅ C ₆ H ₁₂	182.7
C ₄ C ₅	1.414	C ₅ C ₆ C ₁ O ₇	181.8
C ₅ C ₆	1.401	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	8.1
C ₆ C ₁	1.392	C ₁ C ₂ C ₃ H ₉	187.4
C ₃ H ₉	1.095	H ₁₃ O ₇ C ₁ C ₆	177.6
C ₄ H ₁₀	1.096	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	357.5
C ₅ H ₁₁	1.094	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	2.3
C ₆ H ₁₂	1.096		
C ₁ O ₇	1.358		
O ₇ H ₁₃	0.950		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
C ₁ C ₂ O ₁₄		ΔH_f (kcal/mol)	-55.266
C ₁ C ₂ C ₃	112.5	E (eV)	-1405.42
C ₁ C ₂ H ₈	108.9		
C ₂ O ₁₄ H ₁₅	107.2		
O ₁₄ C ₂ H ₈	101.9		
C ₂ C ₃ C ₄	122.1		
C ₃ C ₄ C ₅	121.5		
C ₄ C ₅ C ₆	120.6		
C ₅ C ₆ C ₁	120.0		
C ₆ C ₁ C ₂	122.4		
C ₆ C ₁ O ₇	116.8		
H ₁₃ O ₇ C ₁	107.9		
O ₇ C ₁ C ₂	120.6		
C ₂ C ₃ H ₉	116.7		
C ₃ C ₄ H ₁₀	119.8		
C ₄ C ₅ H ₁₁	119.5		
C ₅ C ₆ H ₁₂	119.8		



Şekil 4.12 Hidroksisikloheksadienil radikalinin optimum geometrik yapısı



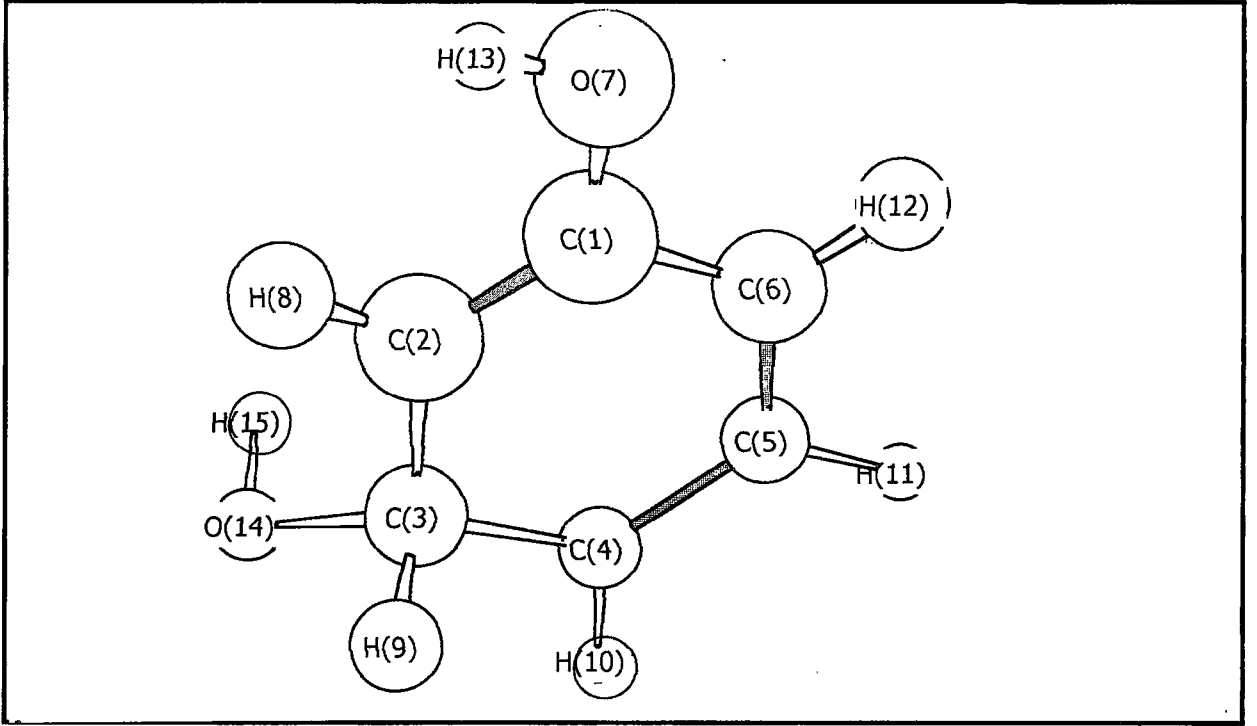
Şekil 4.13 1,2-Dihidroksisikloheksadienil (*orto*-R) radikalinin optimum geometrik yapısı

Çizelge 4.17 1,3-Dihidroksisikloheksadienil (*meta*-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

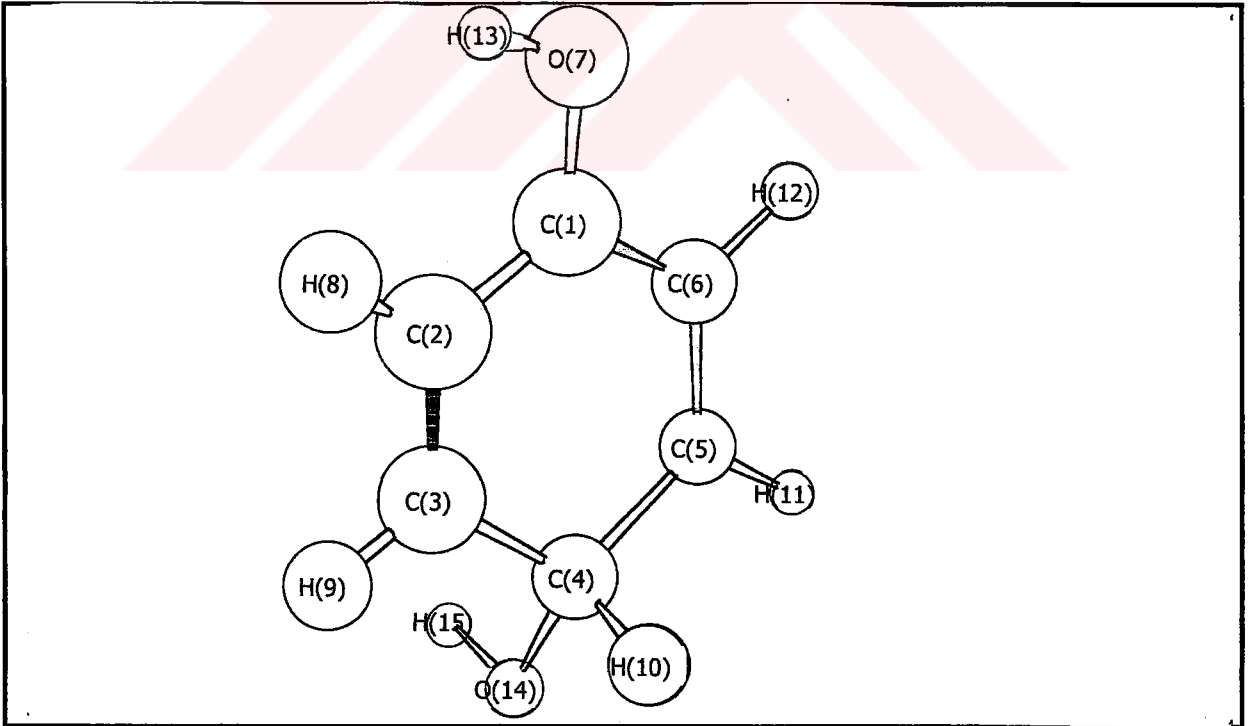
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å°)		Dihedral Açılar (°)	
C ₃ H ₉	1.119	H ₁₅ O ₁₄ C ₃ C ₄	295.7
C ₁ C ₂	1.383	O ₁₄ C ₃ C ₂ C ₄	231.4
C ₃ O ₁₄	1.413	H ₉ C ₃ C ₂ C ₄	119.9
O ₁₄ H ₁₅	0.948	C ₃ C ₄ C ₅ H ₁₁	176.3
C ₂ C ₃	1.495	C ₄ C ₅ C ₆ H ₁₂	178.7
C ₃ C ₄	1.497	C ₅ C ₆ C ₁ O ₇	183.8
C ₄ C ₅	1.374	C ₆ C ₁ C ₂ H ₈	183.4
C ₅ C ₆	1.407	C ₁ C ₂ C ₃ H ₉	109.0
C ₆ C ₁	1.422	C ₂ C ₃ C ₄ H ₁₀	190.0
C ₂ H ₈	1.096	H ₁₃ O ₇ C ₁ C ₂	0.9
C ₄ H ₁₀	1.095	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	356.9
C ₅ H ₁₁	1.096	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	2.9
C ₆ H ₁₂	1.095	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	349.0
C ₁ O ₇	1.364	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	11.0
O ₇ H ₁₃	0.949		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
C ₂ C ₃ O ₁₄	111.9	ΔH _f (kcal/mol)	-53.149
C ₂ C ₃ C ₄	113.8	E (eV)	-1405.33
C ₂ C ₃ H ₉	108.0		
C ₃ O ₁₄ H ₁₅	106.9		
O ₁₄ C ₃ H ₉	101.9		
C ₃ C ₄ C ₅	121.8		
C ₄ C ₅ C ₆	121.5		
C ₅ C ₆ C ₁	119.1		
C ₆ C ₁ C ₂	122.0		
C ₁ C ₂ C ₃	120.6		
C ₃ C ₄ H ₁₀	117.1		
C ₄ C ₅ H ₁₁	119.8		
C ₅ C ₆ H ₁₂	120.5		
C ₁ C ₂ H ₈	122.0		
O ₇ C ₁ C ₂	123.1		
H ₁₃ O ₇ C ₁	107.9		

Çizelge 4.18 1,4-Dihidroksisikloheksadienil (*para*-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₄ H ₁₀	1.118	H ₁₅ O ₁₄ C ₄ C ₂	42.3
C ₃ C ₄	1.498	O ₁₄ C ₄ C ₃ C ₂	220.8
C ₄ O ₁₄	1.413	H ₁₀ C ₄ C ₃ C ₂	109.3
O ₁₄ H ₁₅	0.948	C ₁ C ₂ C ₃ H ₉	183.1
C ₁ C ₂	1.422	C ₂ C ₃ C ₄ H ₁₀	109.3
C ₂ C ₃	1.369	C ₃ C ₄ C ₅ H ₁₁	189.9
C ₄ C ₅	1.498	C ₄ C ₅ C ₆ H ₁₂	176.7
C ₅ C ₆	1.367	C ₅ C ₆ C ₁ O ₇	178.0
C ₆ C ₁	1.424	C ₆ C ₁ C ₂ H ₈	184.8
C ₂ H ₈	1.097	H ₁₃ O ₇ C ₁ C ₂	1.9
C ₃ H ₉	1.095	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	349.0
C ₅ H ₁₁	1.095	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	10.8
C ₆ H ₁₂	1.096	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	356.1
C ₁ O ₇	1.361	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	355.8
O ₇ H ₁₃	0.949	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	4.0
Bağ Açıları (°)		Enerji	
C ₃ C ₄ O ₁₄	111.8	ΔH _f (kcal/mol)	-54.483
C ₃ C ₄ C ₅	113.6	E (eV)	-1405.38
C ₃ C ₄ H ₁₀	108.1		
C ₄ O ₁₄ H ₁₅	106.9		
O ₁₄ C ₄ H ₁₀	101.9		
C ₄ C ₅ C ₆	122.1		
C ₅ C ₆ C ₁	120.0		
C ₆ C ₁ C ₂	121.0		
C ₁ C ₂ C ₃	120.1		
C ₂ C ₃ C ₄	121.9		
C ₄ C ₅ H ₁₁	117.0		
C ₅ C ₆ H ₁₂	120.7		
C ₆ C ₁ O ₇	115.8		
C ₁ C ₂ H ₈	119.7		
C ₂ C ₃ H ₉	120.8		
O ₇ C ₁ C ₂	123.0		
H ₁₃ O ₇ C ₁	107.9		
H ₁₀ C ₄ C ₅	108.3		



Şekil 4.14 1,3-Dihidroksisikloheksadienil (*meta*-R) radikalinin optimum geometrik yapısı



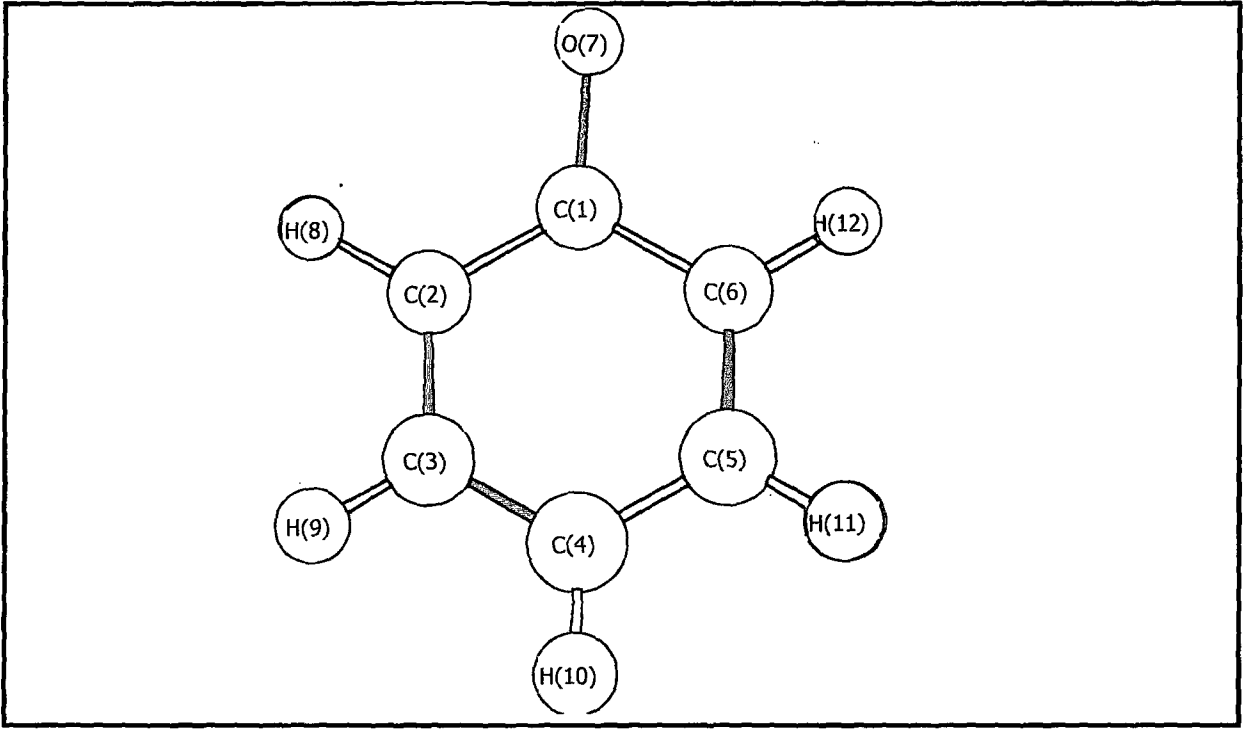
Şekil 4.15 1,4-Dihidroksisikloheksadienil (*para*-R) radikalinin optimum geometrik yapısı

Çizelge 4.19 Fenoksil (H-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

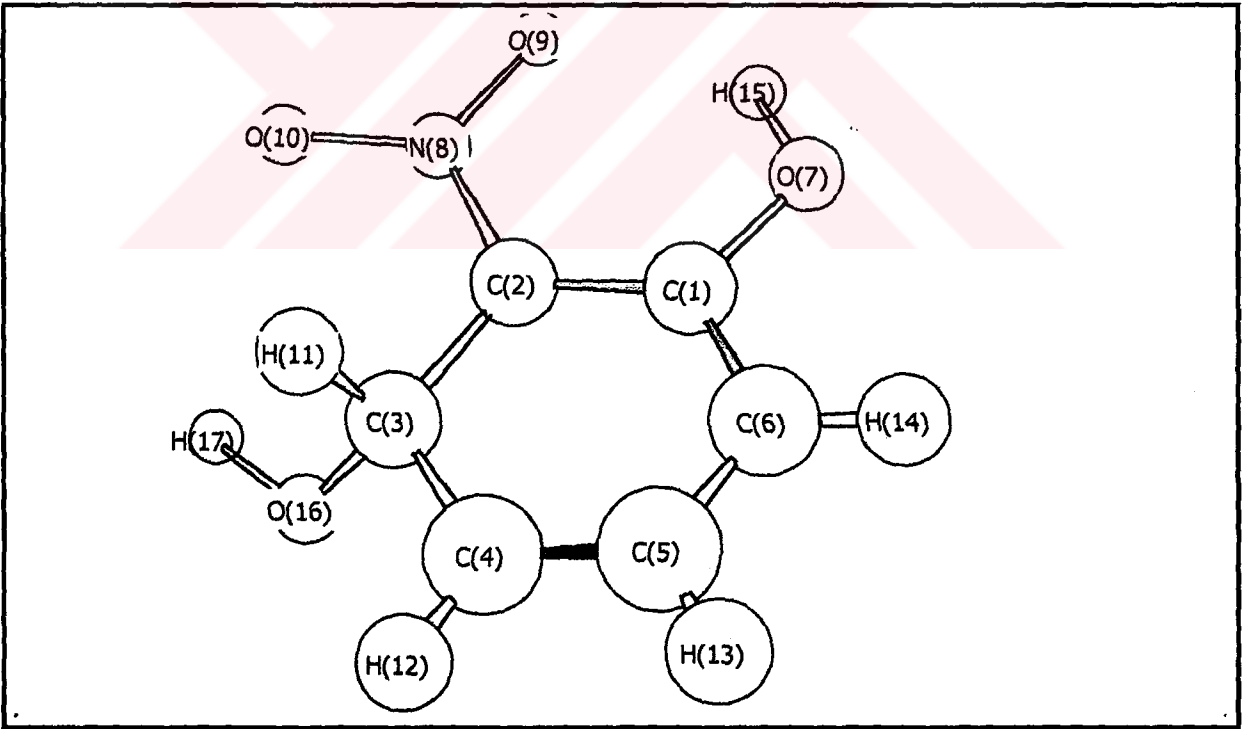
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.233	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	180.0
C ₁ C ₂	1.467	C ₁ C ₂ C ₃ H ₉	180.0
C ₂ H ₈	1.096	C ₂ C ₃ C ₄ H ₁₀	180.0
C ₂ C ₃	1.378	C ₃ C ₄ C ₅ H ₁₁	180.0
C ₃ C ₄	1.408	C ₄ C ₅ C ₆ H ₁₂	180.0
C ₄ C ₅	1.408	C ₅ C ₆ C ₁ O ₇	180.0
C ₅ C ₆	1.378	C ₆ C ₁ C ₂ H ₈	180.0
C ₆ C ₁	1.467	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	0.0
C ₂ H ₈	1.096	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	0.0
C ₃ H ₉	1.096	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	0.0
C ₄ H ₁₀	1.095	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	0.0
C ₅ H ₁₁	1.096	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	0.0
C ₆ H ₁₂	1.096	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	0.0
Bağ Açıları (°)		Enerji	
C ₃ C ₄ H ₁₀	119.7	ΔH_f (kcal/mol)	3.250
O ₇ C ₁ C ₂	121.4	E (eV)	-1080.29
C ₆ C ₁ C ₂	117.1		
C ₁ C ₂ H ₈	118.6		
C ₂ C ₁ O ₇	121.4		
C ₁ C ₂ C ₃	120.2		
C ₂ C ₃ C ₄	120.9		
C ₃ C ₄ C ₅	120.5		
C ₄ C ₅ C ₆	120.9		
C ₅ C ₆ C ₁	120.2		
H ₉ C ₃ C ₄	119.0		
H ₁₀ C ₄ C ₅	119.7		
H ₁₁ C ₅ C ₆	120.0		
H ₁₂ C ₆ C ₁	118.6		
C ₆ C ₁ O ₇	121.4		
H ₉ C ₃ C ₂	120.0		
H ₁₀ C ₄ C ₃	119.7		
H ₁₁ C ₅ C ₄	119.0		
H ₁₂ C ₆ C ₅	121.1		

Çizelge 4.20 1,3-Dihidroksi-2-nitrosikloheksadienil (*metal*-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₃ H ₁₁	1.123	H ₁₇ O ₁₆ C ₃ C ₄	153.0
C ₃ O ₁₆	1.415	O ₁₆ C ₃ C ₂ C ₄	239.6
O ₁₆ H ₁₇	0.948	H ₁₁ C ₃ C ₂ C ₄	117.9
C ₂ C ₃	1.516	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	357.8
C ₁ C ₂	1.388	N ₈ C ₂ C ₁ C ₆	178.2
C ₃ C ₄	1.495	O ₉ N ₈ C ₂ C ₁	3.1
C ₄ C ₅	1.379	O ₁₀ N ₈ C ₂ C ₁	184.2
C ₅ C ₆	1.395	H ₁₂ C ₄ C ₅ C ₆	175.5
C ₆ C ₁	1.440	H ₁₃ C ₅ C ₆ C ₁	178.9
C ₂ N ₈	1.466	H ₁₄ C ₆ C ₁ C ₂	181.2
N ₈ O ₉	1.230	O ₇ C ₁ C ₂ C ₃	179.9
N ₈ O ₁₀	1.213	H ₁₅ O ₇ C ₁ C ₂	357.9
C ₄ H ₁₂	1.096	C ₅ C ₆ C ₁ O ₇	181.0
C ₅ H ₁₃	1.096		
C ₆ H ₁₄	1.097		
C ₁ O ₇	1.345		
O ₇ H ₁₅	0.964		
Bağ Açılımları (°)		Enerji	
C ₂ C ₃ C ₄	113.9	ΔH _f (kcal/mol)	-62.477
C ₂ C ₃ H ₁₁	107.6	E (eV)	-2136.76
C ₂ C ₃ O ₁₆	111.6		
C ₃ O ₁₆ H ₁₇	107.3		
O ₁₆ C ₃ H ₁₁	110.7		
C ₁ C ₂ N ₈	121.3		
C ₂ N ₈ O ₉	118.0		
C ₂ N ₈ O ₁₀	121.3		
C ₃ C ₄ C ₅	122.6		
C ₄ C ₅ C ₆	121.4		
C ₅ C ₆ C ₁	119.8		
C ₆ C ₁ C ₂	121.6		
C ₁ C ₂ C ₃	120.4		
C ₆ C ₁ O ₇	113.3		
H ₁₅ O ₇ C ₁	110.4		
H ₁₂ C ₄ C ₅	120.6		
H ₁₃ C ₅ C ₆	118.8		
H ₁₄ C ₆ C ₁	119.3		



Şekil 4.16 Fenoksil radikalının optimum geometrik yapısı



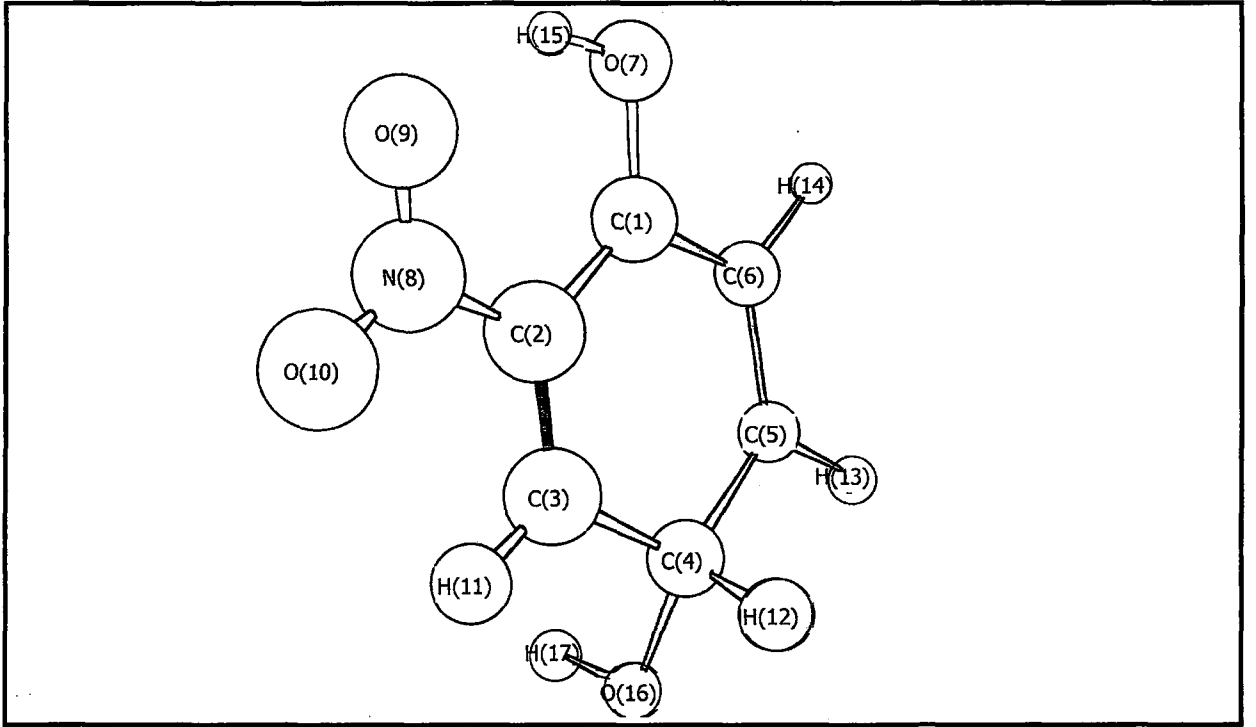
Şekil 4.17 1,3-Dihidroksi-2-nitrosikloheksadienil (*metal-R*) radikalının optimum geometrik yapısı

Çizelge 4.21 1,4-Dihidroksi-2-nitrosikloheksadienil (*para*-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

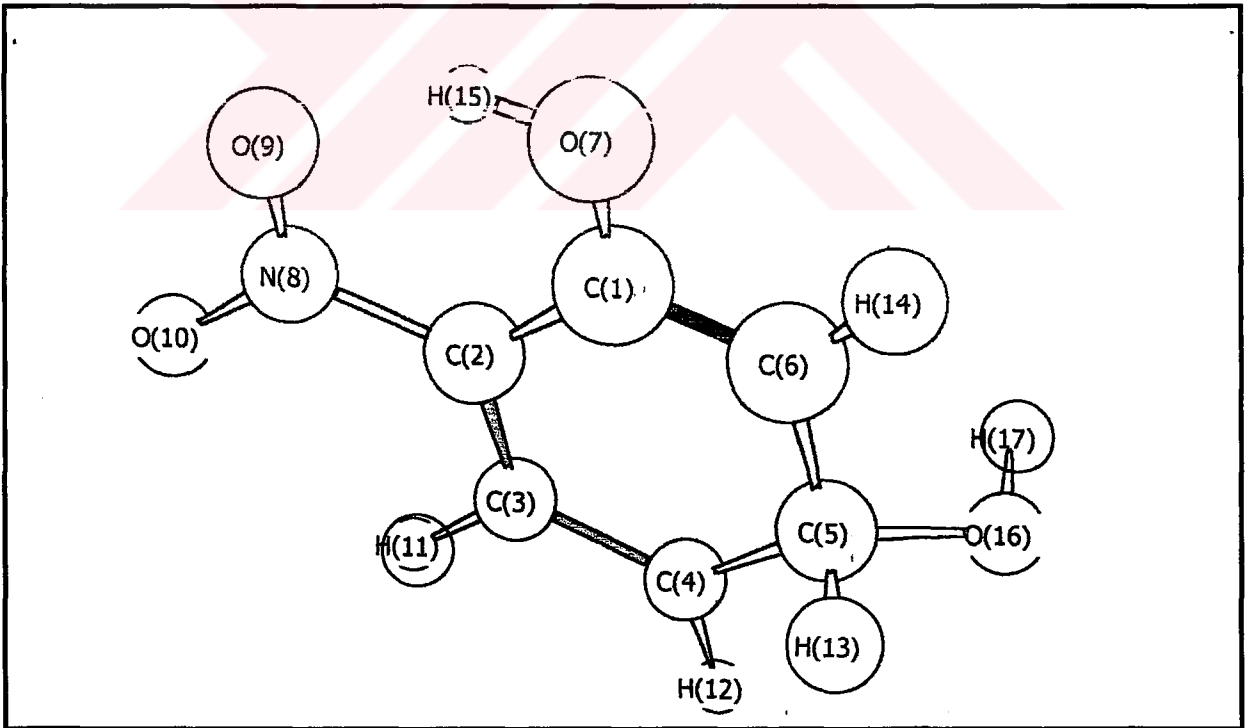
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å°)		Dihedral Açılar (°)	
C ₄ H ₁₂	1.120	H ₁₇ O ₁₆ C ₄ C ₅	298.5
C ₃ C ₄	1.495	O ₁₆ C ₄ C ₃ C ₂	217.3
C ₄ O ₁₆	1.411	H ₁₂ C ₄ C ₃ C ₂	106.2
O ₁₆ H ₁₇	0.949	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	355.9
C ₁ C ₂	1.424	N ₈ C ₂ C ₁ C ₆	185.6
C ₂ C ₃	1.389	O ₉ N ₈ C ₂ C ₁	356.0
C ₄ C ₅	1.496	O ₁₀ N ₈ C ₂ C ₁	175.9
C ₅ C ₆	1.359	H ₁₁ C ₃ C ₄ C ₅	166.6
C ₆ C ₁	1.435	H ₁₃ C ₅ C ₆ C ₁	177.2
C ₂ N ₈	1.491	H ₁₄ C ₆ C ₁ C ₂	173.8
N ₈ O ₉	1.226	O ₇ C ₁ C ₂ C ₃	182.7
N ₈ O ₁₀	1.209	H ₁₅ O ₇ C ₁ C ₂	359.7
C ₃ H ₁₁	1.100	C ₅ C ₆ C ₁ O ₇	176.2
C ₅ H ₁₃	1.096		
C ₆ H ₁₄	1.098		
C ₁ O ₇	1.348		
O ₇ H ₁₅	0.961		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
C ₃ C ₄ C ₅	113.6	ΔH _f (kcal/mol)	-62.549
C ₃ C ₄ H ₁₂	107.6	E (eV)	-2136.76
C ₃ C ₄ O ₁₆	111.8		
H ₁₇ O ₁₆ C ₄	107.3		
O ₁₆ C ₄ H ₁₂	101.8		
C ₁ C ₂ N ₈	120.3		
C ₂ N ₈ O ₉	117.6		
C ₂ N ₈ O ₁₀	121.1		
C ₂ C ₃ C ₄	121.7		
C ₄ C ₅ C ₆	121.9		
C ₅ C ₆ C ₁	120.8		
C ₆ C ₁ C ₂	120.0		
C ₁ C ₂ C ₃	120.0		
C ₆ C ₁ O ₇	114.7		
H ₁₅ O ₇ C ₁	109.7		
H ₁₂ C ₄ C ₅	108.5		
H ₁₃ C ₅ C ₆	121.0		
H ₁₄ C ₆ C ₁	118.3		
H ₁₁ C ₃ C ₄	116.8		

Çizelge 4.22 1,5-Dihidroksi-2-nitrosikloheksadienil (*meta*2-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₅ H ₁₃	1.121	H ₁₇ O ₁₆ C ₅ C ₆	296.6
C ₅ O ₁₆	1.411	O ₁₆ C ₅ C ₄ C ₃	216.9
O ₁₆ H ₁₇	0.949	H ₁₃ C ₅ C ₄ C ₃	105.3
C ₅ C ₆	1.489	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	353.7
C ₁ C ₂	1.421	N ₈ C ₂ C ₁ C ₆	178.4
C ₂ C ₃	1.426	O ₉ N ₈ C ₂ C ₁	1.7
C ₃ C ₄	1.364	O ₁₀ N ₈ C ₂ C ₁	181.7
C ₄ C ₅	1.494	H ₁₁ C ₃ C ₄ C ₅	183.9
C ₅ C ₆	1.490	H ₁₂ C ₄ C ₅ C ₆	167.9
C ₆ C ₁	1.401	H ₁₃ C ₅ C ₄ C ₃	105.3
C ₂ N ₈	1.484	H ₁₄ C ₆ C ₁ C ₂	175.0
N ₈ O ₉	1.227	O ₇ C ₁ C ₂ C ₃	175.2
N ₈ O ₁₀	1.209	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	174.8
C ₃ H ₁₁	1.100	H ₁₅ O ₇ C ₁ C ₂	1.5
C ₄ H ₁₂	1.096		
C ₆ H ₁₄	1.097		
C ₁ O ₇	1.356		
O ₇ H ₁₅	0.961		
Bağ Açılı (°)		Enerji	
C ₄ C ₅ C ₆	113.6	ΔH _f (kcal/mol)	-61.493
C ₄ C ₅ H ₁₃	107.6	E (eV)	-2136.72
C ₄ C ₅ O ₁₆	112.5		
C ₅ O ₁₆ H ₁₇	107.1		
O ₁₆ C ₅ H ₁₃	102.0		
C ₁ C ₂ N ₈	121.2		
C ₂ N ₈ O ₉	117.7		
C ₂ N ₈ O ₁₀	121.2		
C ₁ C ₂ C ₃	119.3		
C ₂ C ₃ C ₄	121.4		
C ₃ C ₄ C ₅	122.0		
C ₄ C ₅ C ₆	113.6		
C ₅ C ₆ C ₁	121.1		
C ₆ C ₁ C ₂	120.7		
H ₁₅ O ₇ C ₁	109.6		
H ₁₁ C ₃ C ₄	119.4		
H ₁₂ C ₄ C ₅	117.1		
H ₁₃ C ₅ C ₆	107.3		
H ₁₄ C ₆ C ₁	120.6		
C ₆ C ₁ O ₇	114.8		



Şekil 4.18 1,4-Dihidroksi-2-nitrosikloheksadienil (*para*-R) radikalinin optimum geometrik yapısı



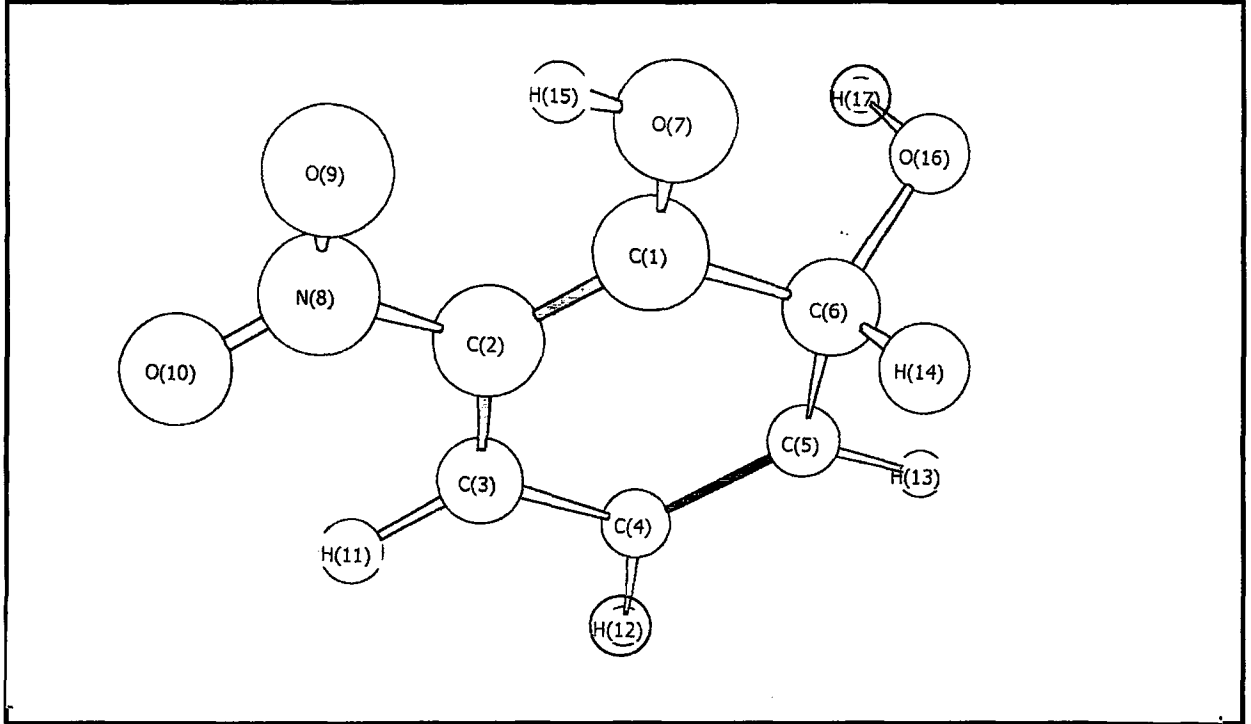
Şekil 4.19 1,5-Dihidroksi-2-nitrosikloheksadienil (*meta2*-R) radikalinin optimum geometrik yapısı

Çizelge 4.23 1,6-Dihidroksi-2-nitrosikloheksadienil (*orto*-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

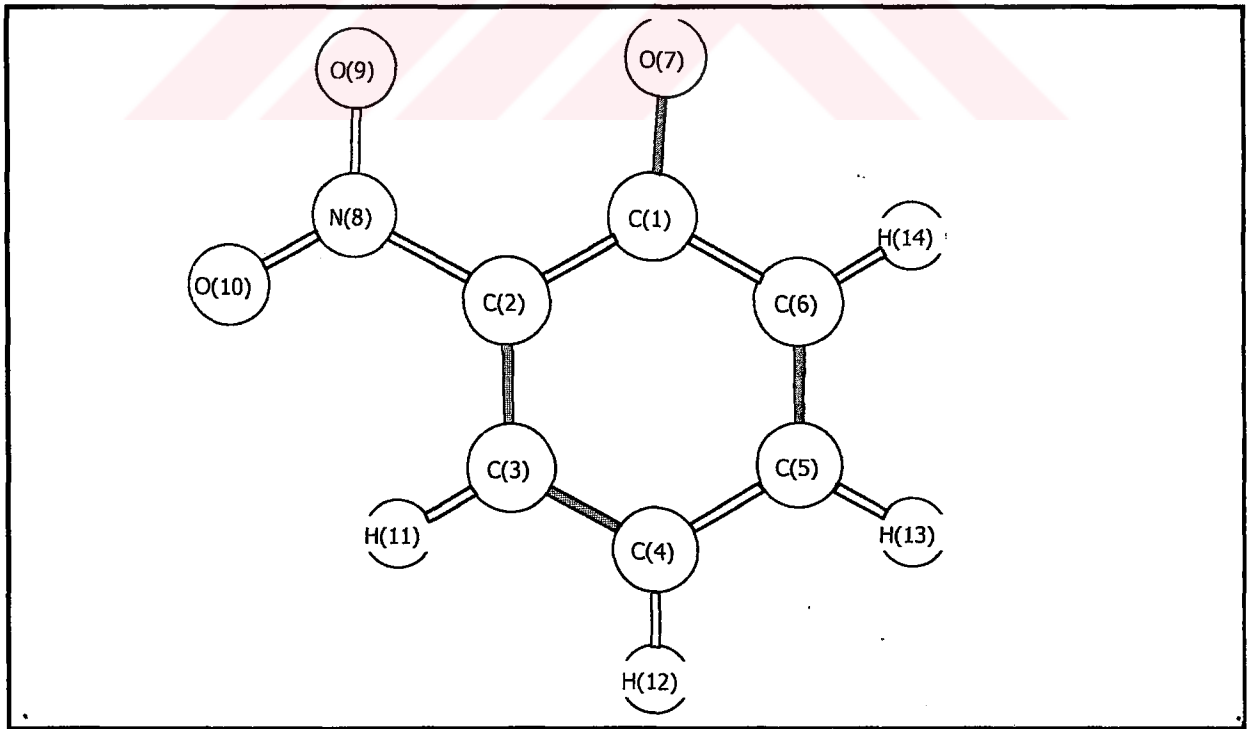
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å°)		Dihedral Açılar (°)	
C ₆ H ₁₄	1.119	H ₁₇ O ₁₆ C ₆ C ₁	294.9
C ₆ O ₁₆	1.409	O ₁₆ C ₆ C ₅ C ₁	231.9
O ₁₆ H ₁₇	0.949	H ₁₄ C ₆ C ₅ C ₁	120.1
C ₅ C ₆	1.495	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	357.3
C ₁ C ₂	1.395	N ₈ C ₂ C ₁ C ₆	177.4
C ₂ C ₃	1.425	O ₉ N ₈ C ₂ C ₁	1.6
C ₃ C ₄	1.403	O ₁₀ N ₈ C ₂ C ₁	181.5
C ₄ C ₅	1.374	H ₁₁ C ₃ C ₄ C ₅	181.3
C ₆ C ₁	1.522	H ₁₂ C ₄ C ₅ C ₆	182.7
C ₂ N ₈	1.482	H ₁₃ C ₅ C ₆ C ₁	172.8
N ₈ O ₉	1.230	H ₁₄ C ₆ C ₁ C ₂	246.9
N ₈ O ₁₀	1.208	H ₁₅ O ₇ C ₁ C ₂	359.5
C ₃ H ₁₁	1.098	O ₇ C ₁ C ₂ C ₃	178.8
C ₄ H ₁₂	1.096		
C ₅ H ₁₃	1.096		
C ₁ O ₇	1.336		
O ₇ H ₁₅	0.964		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
C ₅ C ₆ C ₁	112.7	ΔH _f (kcal/mol)	-63.812
C ₅ C ₆ H ₁₄	108.7	E (eV)	-2136.82
C ₅ C ₆ O ₁₆	111.6		
C ₆ O ₁₆ H ₁₇	107.5		
H ₁₄ C ₆ O ₁₆	102.0		
C ₁ C ₂ N ₈	121.1		
C ₂ N ₈ O ₉	117.3		
C ₂ N ₈ O ₁₀	121.8		
C ₁ C ₂ C ₃	120.0		
C ₂ C ₃ C ₄	120.4		
C ₃ C ₄ C ₅	121.8		
C ₄ C ₅ C ₆	122.3		
C ₅ C ₆ C ₁	112.7		
C ₆ C ₁ C ₂	122.0		
H ₁₁ C ₃ C ₄	119.4		
H ₁₂ C ₄ C ₅	119.6		
H ₁₃ C ₅ C ₆	116.6		
H ₁₄ C ₆ C ₁	108.3		
H ₁₅ O ₇ C ₁	110.5		
O ₇ C ₁ C ₆	112.8		

Çizelge 4.24 2-Nitrofenoksil (H-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.229	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	180.0
C ₁ C ₂	1.478	O ₉ N ₈ C ₂ C ₁	269.0
C ₂ N ₈	1.507	O ₁₀ N ₈ C ₂ C ₁	91.2
N ₈ O ₉	1.211	N ₈ C ₂ C ₁ C ₆	179.9
N ₈ O ₁₀	1.211	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	0.0
C ₃ H ₁₁	1.098	C ₃ C ₄ C ₅ H ₁₃	180.0
C ₂ C ₃	1.380	C ₄ C ₅ C ₆ H ₁₄	180.0
C ₃ C ₄	1.410	C ₅ C ₆ C ₁ O ₇	180.0
C ₄ C ₅	1.407	C ₆ C ₁ C ₂ N ₈	179.9
C ₅ C ₆	1.378	C ₁ C ₂ C ₃ H ₁₁	180.0
C ₆ C ₁	1.467	C ₂ C ₃ C ₄ H ₁₂	179.9
C ₄ H ₁₂	1.096		
C ₅ H ₁₃	1.096		
C ₆ H ₁₄	1.097		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
C ₁ C ₂ C ₃	120.6	ΔH_f (kcal/mol)	-1.625
C ₂ C ₃ C ₄	120.5	E (eV)	-1811.53
N ₈ C ₂ C ₃	120.1		
O ₉ N ₈ C ₂	118.4		
O ₁₀ N ₈ C ₂	118.4		
O ₇ C ₁ C ₆	121.9		
C ₃ C ₄ C ₅	120.7		
C ₄ C ₅ C ₆	120.9		
C ₅ C ₆ C ₁	120.6		
C ₆ C ₁ C ₂	116.4		
H ₁₁ C ₃ C ₄	118.4		
H ₁₂ C ₄ C ₅	119.8		
H ₁₃ C ₅ C ₆	119.9		
H ₁₄ C ₆ C ₁	118.1		



Şekil 4.20 1,6-Dihidroksi-2-nitrosikloheksadienil (*orto-R*) radikalinin optimum geometrik yapısı



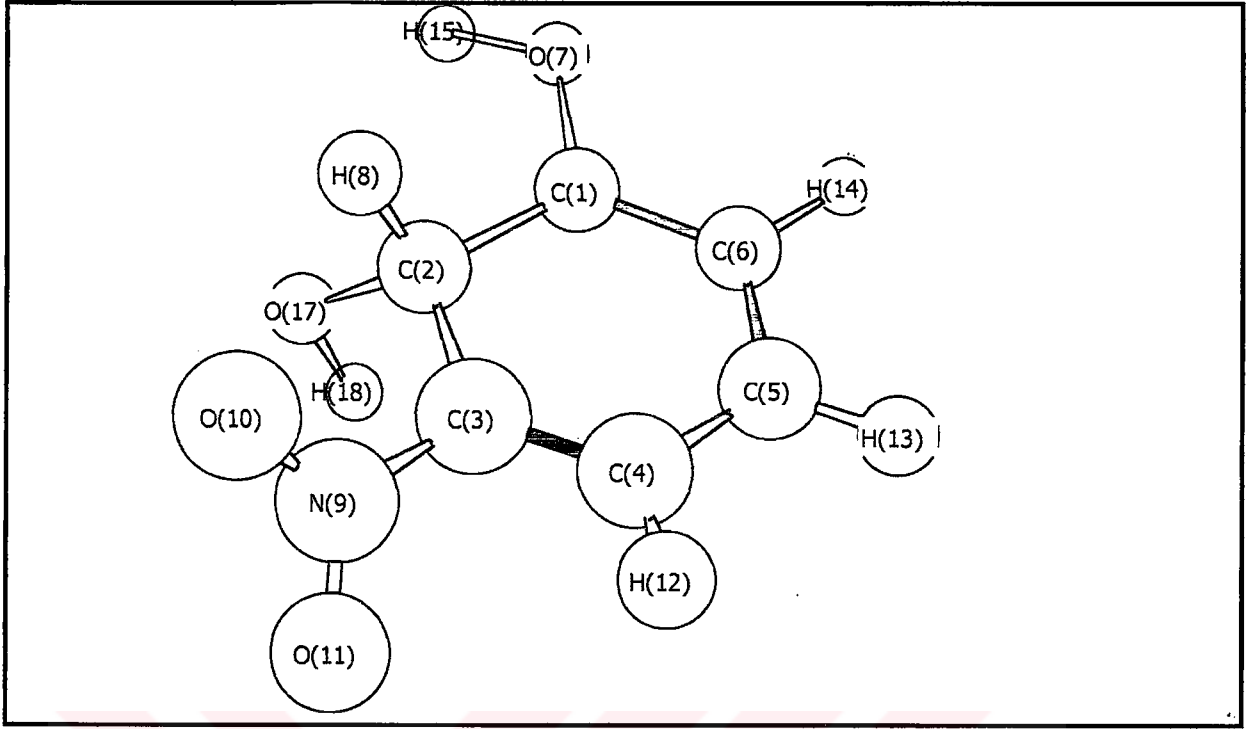
Şekil 4.21 2-Nitrofenoksil radikalinin optimum geometrik yapısı

Çizelge 4.25 1,2-Dihidroksi-3-nitrosikloheksadienil (*orto*1-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

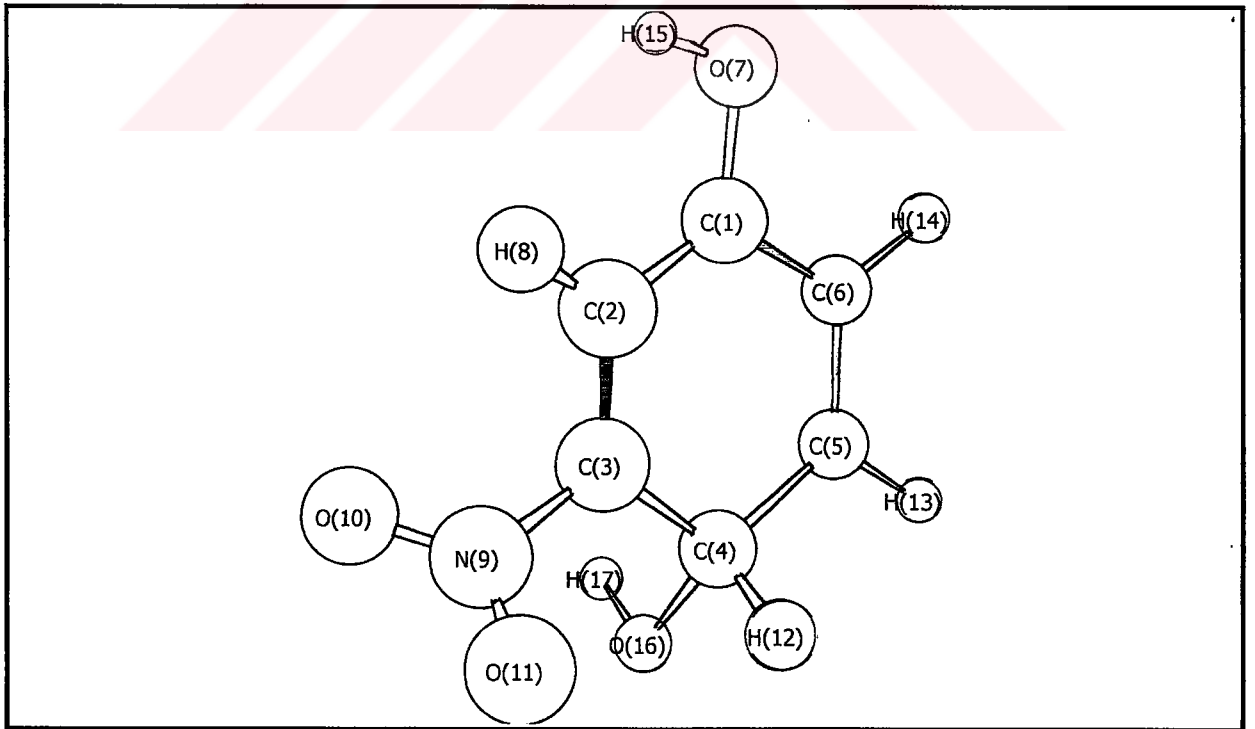
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₂ H ₈	1.120	H ₁₇ O ₁₆ C ₂ C ₃	295.8
C ₂ O ₁₆	1.412	O ₁₆ C ₂ C ₁ C ₃	234.3
O ₁₆ H ₁₇	0.950	H ₈ C ₂ C ₁ C ₆	122.2
C ₂ C ₃	1.507	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	1.0
C ₁ C ₂	1.513	H ₈ C ₂ C ₃ C ₄	236.9
C ₃ C ₄	1.375	N ₉ C ₃ C ₂ C ₁	177.3
C ₄ C ₅	1.413	O ₁₀ N ₉ C ₃ C ₂	314.1
C ₅ C ₆	1.398	O ₁₁ N ₉ C ₃ C ₂	135.4
C ₆ C ₁	1.392	H ₁₂ C ₄ C ₅ C ₆	180.1
C ₃ N ₉	1.499	H ₁₃ C ₅ C ₆ C ₁	179.4
N ₉ O ₁₀	1.213	H ₁₄ C ₆ C ₁ C ₂	180.4
N ₉ O ₁₁	1.214	H ₁₅ O ₇ C ₁ C ₂	356.8
C ₄ H ₁₂	1.099	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	180.5
C ₅ H ₁₃	1.095	C ₃ C ₄ C ₅ H ₁₃	179.7
C ₆ H ₁₄	1.097	C ₄ C ₅ C ₆ H ₁₄	179.4
C ₁ O ₇	1.354		
O ₇ H ₁₅	0.95		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
C ₁ C ₂ C ₃	112.0	ΔH _f (kcal/mol)	-62.259
C ₁ C ₂ H ₈	109.6	E (eV)	-2136.71
C ₁ C ₂ O ₁₆	111.0		
C ₂ O ₁₆ H ₁₇	107.9		
O ₁₆ C ₂ H ₈	102.3		
C ₁ C ₂ C ₃	112.0		
C ₂ C ₃ C ₄	122.4		
C ₃ C ₄ C ₅	121.3		
C ₄ C ₅ C ₆	121.0		
C ₅ C ₆ C ₁	119.9		
C ₆ C ₁ C ₂	123.1		
C ₂ C ₃ N ₉	117.4		
C ₃ N ₉ O ₁₀	119.0		
C ₃ N ₉ O ₁₁	118.7		
H ₈ C ₂ C ₃	109.6		
H ₁₂ C ₄ C ₅	118.1		
H ₁₃ C ₅ C ₆	119.7		
H ₁₄ C ₆ C ₁	120.1		
H ₁₅ O ₇ C ₁	108.4		
O ₇ C ₁ C ₆	116.7		

Çizelge 4.26 1,4-Dihidroksi-3-nitrosikloheksadienil (*para*-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₄ H ₁₂	1.120	H ₁₇ O ₁₆ C ₄ C ₅	306.1
C ₃ C ₄	1.510	O ₁₆ C ₄ C ₃ C ₅	233.4
C ₄ O ₁₆	1.412	H ₁₂ C ₄ C ₃ C ₅	121.2
O ₁₆ H ₁₇	0.949	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	358.2
C ₁ C ₂	1.417	H ₈ C ₂ C ₃ C ₄	179.7
C ₂ C ₃	1.377	N ₉ C ₃ C ₂ C ₁	178.5
C ₄ C ₅	1.499	O ₁₀ N ₉ C ₃ C ₂	49.1
C ₅ C ₆	1.362	O ₁₁ N ₉ C ₃ C ₂	231.0
C ₆ C ₁	1.429	H ₁₂ C ₄ C ₅ C ₆	241.2
C ₃ N ₉	1.499	H ₁₃ C ₅ C ₆ C ₁	178.2
N ₉ O ₁₀	1.215	H ₁₄ C ₆ C ₁ C ₂	179.4
N ₉ O ₁₁	1.212	H ₁₅ O ₇ C ₁ C ₂	359.1
C ₅ H ₁₃	1.096	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	180.1
C ₆ H ₁₄	1.097	C ₃ C ₄ C ₅ H ₁₃	182.4
C ₂ H ₈	1.100	C ₄ C ₅ C ₆ H ₁₄	178.6
C ₁ O ₇	1.356	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	358.2
O ₇ H ₁₅	0.950	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	2.5
		C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	359.8
Bağ Açıları (°)		Enerji	
C ₃ C ₄ C ₅	113.1	ΔH _f (kcal/mol)	-61.393
C ₃ C ₄ H ₁₂	108.9	E (eV)	-2136.71
C ₃ C ₄ O ₁₆	111.1		
H ₁₇ O ₁₆ C ₄	107.6		
O ₁₆ C ₄ H ₁₂	102.4		
C ₁ C ₂ C ₃	120.0		
C ₂ C ₃ C ₄	122.4		
C ₃ C ₄ C ₅	113.1		
C ₄ C ₅ C ₆	123.1		
C ₅ C ₆ C ₁	119.9		
C ₆ C ₁ C ₂	121.2		
C ₂ C ₃ N ₉	119.7		
C ₃ N ₉ O ₁₀	118.6		
C ₃ N ₉ O ₁₁	119.1		
H ₈ C ₂ C ₃	120.5		
H ₁₂ C ₄ C ₅	108.8		
H ₁₃ C ₅ C ₆	120.7		
H ₁₄ C ₆ C ₁	119.0		
H ₁₅ O ₇ C ₁	108.6		
O ₇ C ₁ C ₆	115.5		



Şekil 4.22 1,2-Dihidroksi-3-nitrosikloheksadienil (*ortoI-R*) radikalinin optimum geometrik yapısı



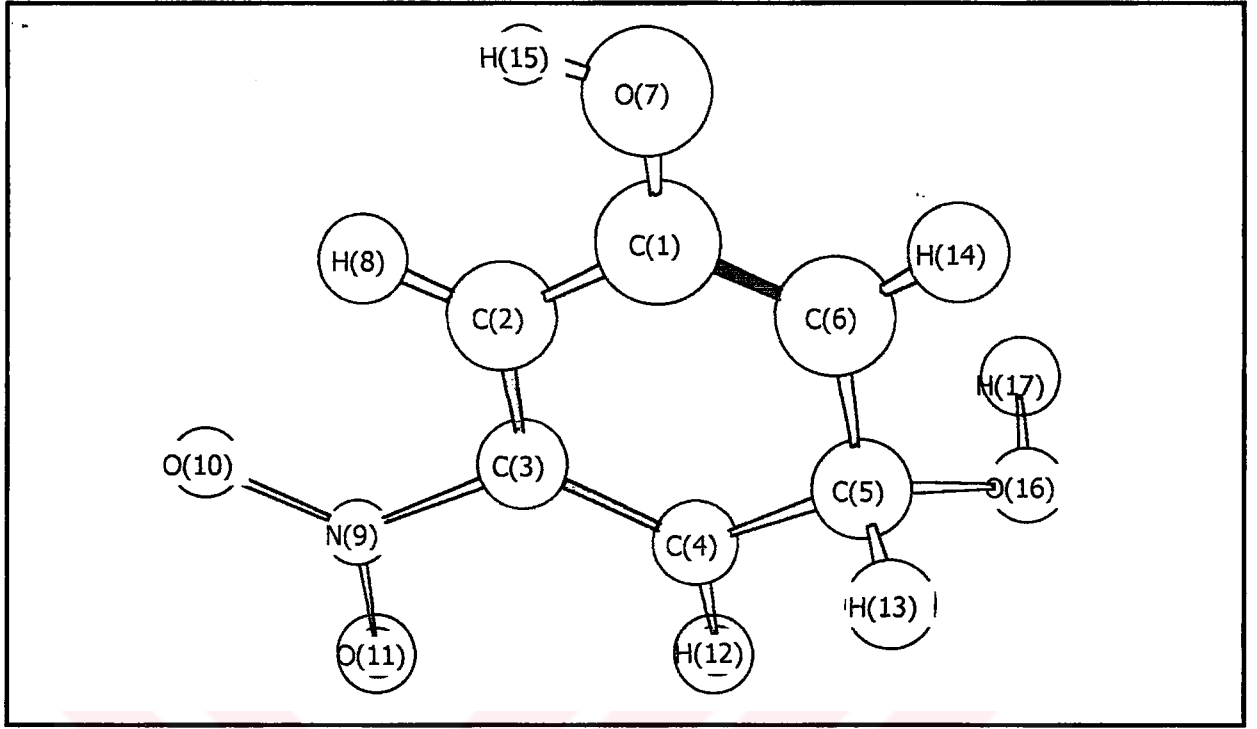
Şekil 4.23 1,4-Dihidroksi-3-nitrosikloheksadienil (*para-R*) radikalinin optimum geometrik yapısı

Çizelge 4.27 1,5-Dihidroksi-3-nitrosikloheksadienil (*meta*-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

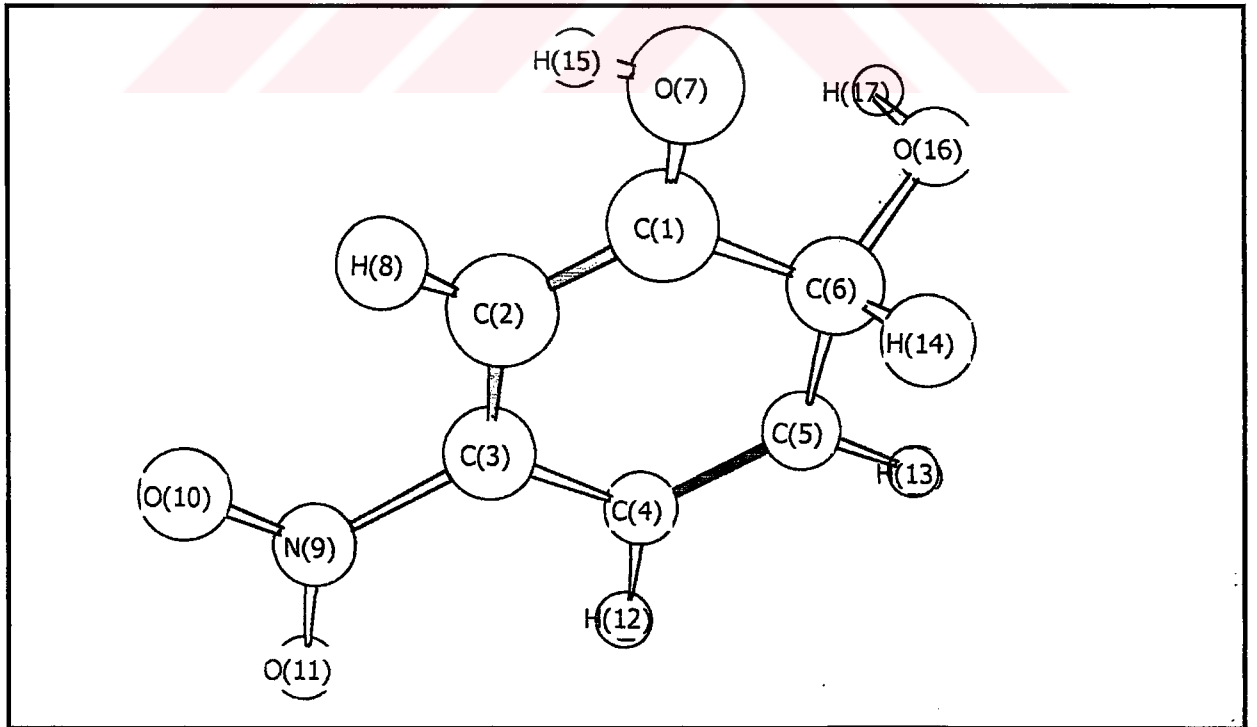
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₅ H ₁₃	1.121	H ₁₇ O ₁₆ C ₅ C ₆	300.6
C ₅ O ₁₆	1.411	O ₁₆ C ₅ C ₄ C ₃	216.9
O ₁₆ H ₁₇	0.949	H ₁₃ C ₅ C ₄ C ₃	105.9
C ₄ C ₅	1.497	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	354.5
C ₁ C ₂	1.416	H ₈ C ₂ C ₃ C ₄	182.0
C ₂ C ₃	1.418	N ₉ C ₃ C ₂ C ₁	184.7
C ₃ C ₄	1.379	O ₁₀ N ₉ C ₃ C ₂	357.1
C ₅ C ₆	1.492	O ₁₁ N ₉ C ₃ C ₂	177.0
C ₆ C ₁	1.389	H ₁₂ C ₄ C ₅ C ₆	167.3
C ₃ N ₉	1.507	H ₁₃ C ₅ C ₆ C ₁	254.4
N ₉ O ₁₀	1.214	H ₁₄ C ₆ C ₁ C ₂	176.1
N ₉ O ₁₁	1.214	H ₁₅ O ₇ C ₁ C ₂	0.3
C ₄ H ₁₂	1.100	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	175.4
C ₂ H ₈	1.100	C ₃ C ₂ C ₁ O ₇	175.2
C ₆ H ₁₄	1.096	C ₄ C ₅ C ₆ H ₁₄	191.9
C ₁ O ₇	1.367	H ₁₄ C ₆ C ₅ C ₄	191.9
O ₇ H ₁₅	0.949		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
C ₄ C ₅ C ₆	114.1	ΔH _f (kcal/mol)	-59.560
C ₄ C ₅ H ₁₃	107.1	E (eV)	-2136.63
C ₄ C ₅ O ₁₆	111.8		
C ₅ O ₁₆ H ₁₇	107.3		
O ₁₆ C ₅ H ₁₃	102.0		
C ₁ C ₂ C ₃	119.1		
C ₂ C ₃ C ₄	121.2		
C ₃ C ₄ C ₅	121.4		
C ₄ C ₅ C ₆	114.1		
C ₅ C ₆ C ₁	120.2		
C ₆ C ₁ C ₂	122.1		
C ₂ C ₃ N ₉	118.7		
C ₃ N ₉ O ₁₀	119.3		
C ₃ N ₉ O ₁₁	119.2		
H ₈ C ₂ C ₃	120.5		
H ₁₂ C ₄ C ₅	116.6		
H ₁₃ C ₅ C ₆	108.0		
H ₁₄ C ₆ C ₁	121.5		
H ₁₅ O ₇ C ₁	108.2		
O ₇ C ₁ C ₆	115.9		

Çizelge 4.28 1,6-Dihidroksi-3-nitrosikloheksadienil (*orto*2-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₆ H ₁₄	1.119	H ₁₇ O ₁₆ C ₆ C ₁	299.9
C ₅ C ₆	1.498	O ₁₆ C ₆ C ₅ C ₁	231.6
C ₆ O ₁₆	1.409	H ₁₄ C ₆ C ₅ C ₁	119.9
O ₁₆ H ₁₇	0.949	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	357.0
C ₁ C ₂	1.389	H ₈ C ₂ C ₃ C ₄	177.5
C ₂ C ₃	1.408	N ₉ C ₃ C ₂ C ₁	178.7
C ₃ C ₄	1.423	O ₁₀ N ₉ C ₃ C ₂	0.2
C ₄ C ₅	1.366	O ₁₁ N ₉ C ₃ C ₂	180.1
C ₆ C ₁	1.513	H ₁₂ C ₄ C ₅ C ₆	182.7
C ₃ N ₉	1.496	H ₁₃ C ₅ C ₆ C ₁	172.7
N ₉ O ₁₀	1.216	H ₁₄ C ₆ C ₁ C ₂	247.8
N ₉ O ₁₁	1.215	H ₁₅ O ₇ C ₁ C ₂	359.4
C ₄ H ₁₂	1.100	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	185.8
C ₅ H ₁₃	1.097	C ₃ C ₄ C ₅ H ₁₃	182.7
C ₂ H ₈	1.101	C ₄ C ₃ C ₂ H ₈	177.5
C ₁ O ₇	1.351		
O ₇ H ₁₅	0.951		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
C ₅ C ₆ C ₁	111.7	ΔH_f (kcal/mol)	-62.227
C ₅ C ₆ H ₁₄	108.4	E (eV)	-2136.75
C ₅ C ₆ O ₁₆	111.6		
C ₆ O ₁₆ H ₁₇	107.5		
H ₁₄ C ₆ O ₁₆	102.0		
C ₁ C ₂ C ₃	120.1		
C ₂ C ₃ C ₄	120.3		
C ₃ C ₄ C ₅	121.0		
C ₄ C ₅ C ₆	123.1		
C ₅ C ₆ C ₁	111.7		
C ₆ C ₁ C ₂	123.0		
C ₂ C ₃ N ₉	119.8		
C ₃ N ₉ O ₁₀	119.3		
C ₃ N ₉ O ₁₁	119.5		
H ₈ C ₂ C ₃	119.8		
H ₁₂ C ₄ C ₅	119.4		
H ₁₃ C ₅ C ₆	116.3		
H ₁₄ C ₆ C ₁	108.8		
H ₁₅ O ₇ C ₁	108.8		
O ₇ C ₁ C ₆	113.7		



Şekil 4.24 1,5-Dihidroksi-3-nitrosikloheksadienil (*meta-R*) radikalinin optimum geometrik yapısı



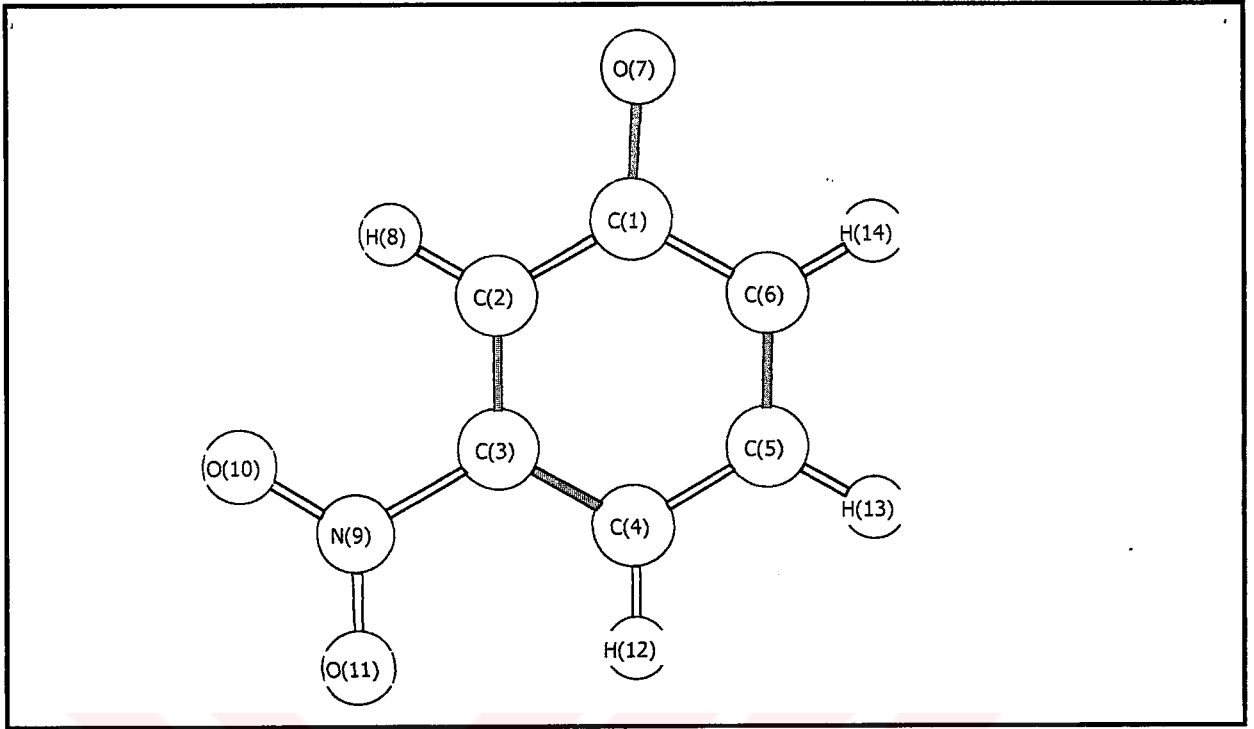
Şekil 4.25 1,6-Dihidroksi-3-nitrosikloheksadienil (*orto2-R*) radikalinin optimum geometrik yapısı

Çizelge 4.29 3-Nitrofenoksil (H-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

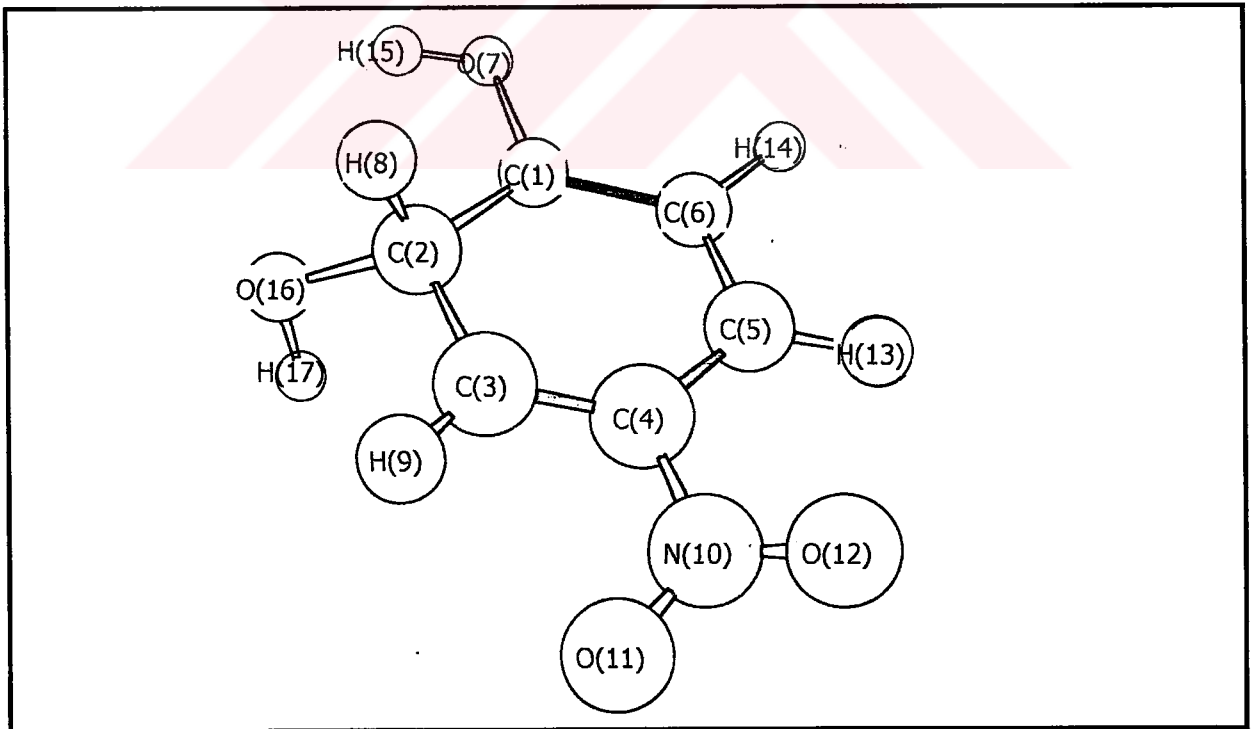
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.233	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	180.0
C ₁ C ₂	1.468	O ₁₀ N ₉ C ₃ C ₂	359.8
C ₃ N ₉	1.508	O ₁₁ N ₉ C ₃ C ₂	179.8
N ₉ O ₁₀	1.213	N ₉ C ₃ C ₂ C ₁	180.0
N ₉ O ₁₁	1.214	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	0.0
C ₂ H ₈	1.101	H ₁₄ C ₆ C ₁ C ₂	180.0
C ₂ C ₃	1.387	C ₆ C ₁ C ₂ H ₈	180.0
C ₃ C ₄	1.413	C ₂ C ₃ C ₄ H ₁₂	180.0
C ₄ C ₅	1.407	C ₃ C ₄ C ₅ H ₁₃	180.0
C ₅ C ₆	1.377	C ₄ C ₅ C ₆ H ₁₄	180.0
C ₆ C ₁	1.464	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	0.0
C ₄ H ₁₂	1.099	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	0.0
C ₅ H ₁₃	1.097	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	0.0
C ₆ H ₁₄	1.096	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	0.0
		C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	0.0
Bağ Açıları (°)		Enerji	
C ₁ C ₂ C ₃	120.0	ΔH_f (kcal/mol)	-2.258
C ₂ C ₃ C ₄	120.7	E (eV)	-1811.56
N ₉ C ₃ C ₂	119.9		
O ₁₀ N ₉ C ₃	119.1		
O ₁₁ N ₉ C ₃	119.1		
O ₇ C ₁ C ₆	121.7		
C ₃ C ₄ C ₅	120.3		
C ₄ C ₅ C ₆	121.3		
C ₅ C ₆ C ₁	120.1		
C ₆ C ₁ C ₂	117.4		
H ₈ C ₂ C ₃	121.8		
H ₁₂ C ₄ C ₅	119.1		
H ₁₃ C ₅ C ₆	119.9		
H ₁₄ C ₆ C ₁	118.7		

Çizelge 4.30 1,2-Dihidroksi-4-nitrosikloheksadienil (*orto*-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å°)		Dihedral Açılar (°)	
C ₂ H ₈	1.120	H ₁₇ O ₁₆ C ₂ C ₃	302.2
C ₂ O ₁₆	1.412	O ₁₆ C ₂ C ₁ C ₃	232.1
O ₁₆ H ₁₇	0.949	H ₈ C ₂ C ₁ C ₃	120.0
C ₂ C ₃	1.495	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	355.8
C ₁ C ₂	1.510	C ₁ C ₂ C ₃ H ₉	190.3
C ₃ C ₄	1.380	C ₂ C ₃ C ₄ N ₁₀	176.6
C ₄ C ₅	1.418	C ₃ C ₄ C ₅ H ₁₃	177.7
C ₅ C ₆	1.400	C ₄ C ₅ C ₆ H ₁₄	183.6
C ₆ C ₁	1.391	C ₅ C ₆ C ₁ O ₇	182.4
C ₃ H ₉	1.100	C ₆ C ₁ C ₂ H ₈	109.5
C ₄ N ₁₀	1.505	C ₆ C ₅ C ₄ N ₁₀	175.6
N ₁₀ O ₁₁	1.215	O ₁₁ N ₁₀ C ₄ C ₅	202.3
N ₁₀ O ₁₂	1.213	O ₁₂ N ₁₀ C ₄ C ₅	22.3
C ₅ H ₁₃	1.098	H ₁₅ O ₇ C ₁ C ₆	179.4
C ₆ H ₁₄	1.097	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	356.7
C ₁ O ₇	1.354	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	3.3
O ₇ H ₁₅	0.950		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
C ₁ C ₂ H ₈	108.9	ΔH _f (kcal/mol)	-62.367
C ₂ O ₁₆ H ₁₇	107.6	E (eV)	-2136.75
O ₁₆ C ₂ H ₈	101.9		
O ₁₆ C ₂ C ₁	112.0		
C ₁ C ₂ C ₃	112.7		
C ₂ C ₃ C ₄	121.7		
C ₃ C ₄ C ₅	121.4		
C ₄ C ₅ C ₆	120.3		
C ₅ C ₆ C ₁	120.5		
C ₆ C ₁ C ₂	122.1		
O ₇ C ₁ C ₂	120.8		
H ₈ C ₂ C ₃	108.1		
H ₉ C ₃ C ₄	121.8		
N ₁₀ C ₄ C ₅	118.9		
O ₁₁ N ₁₀ C ₄	119.0		
O ₁₂ N ₁₀ C ₄	119.4		
H ₁₃ C ₅ C ₆	119.1		
H ₁₄ C ₆ C ₁	120.1		
H ₁₅ O ₇ C ₁	108.3		



Şekil 4.26 3-Nitrofenoksil radikalinin optimum geometrik yapısı



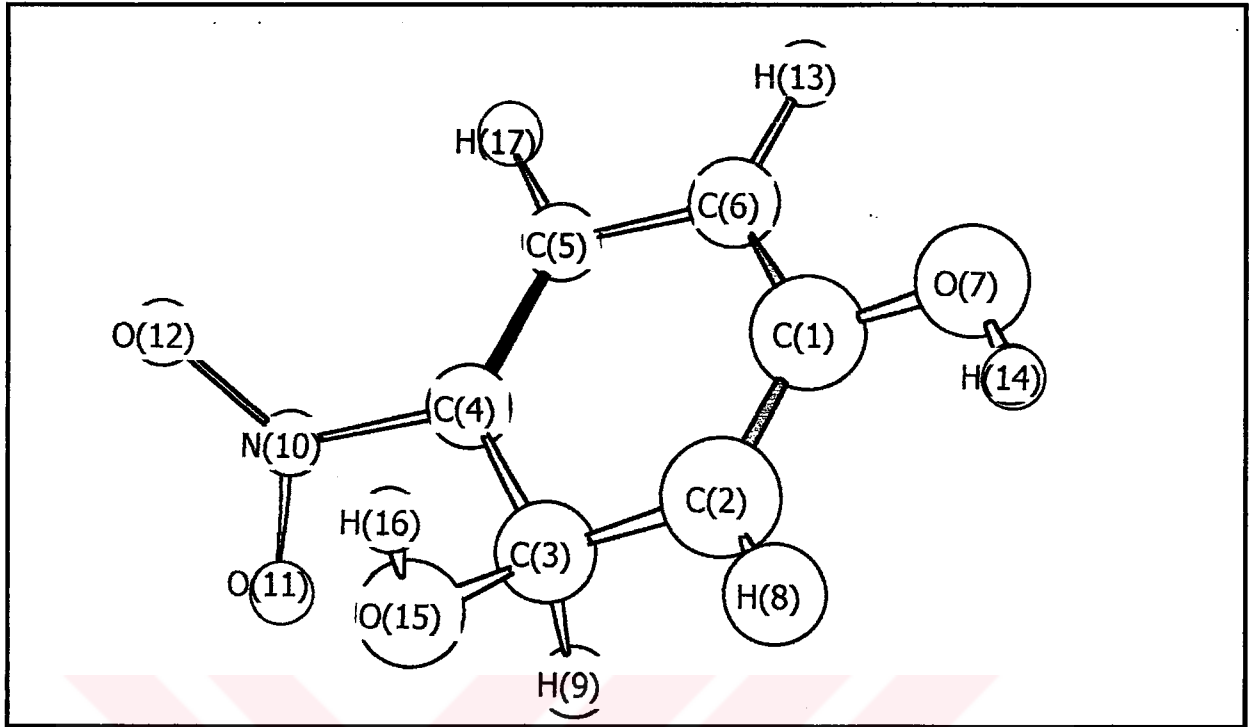
Şekil 4.27 1,2-Dihidroksi-4-nitrosikloheksadienil (*orto*-R) radikalinin optimum geometrik yapısı

Çizelge 4.31 1,3-Dihidroksi-4-nitrosikloheksadienil (*meta*-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

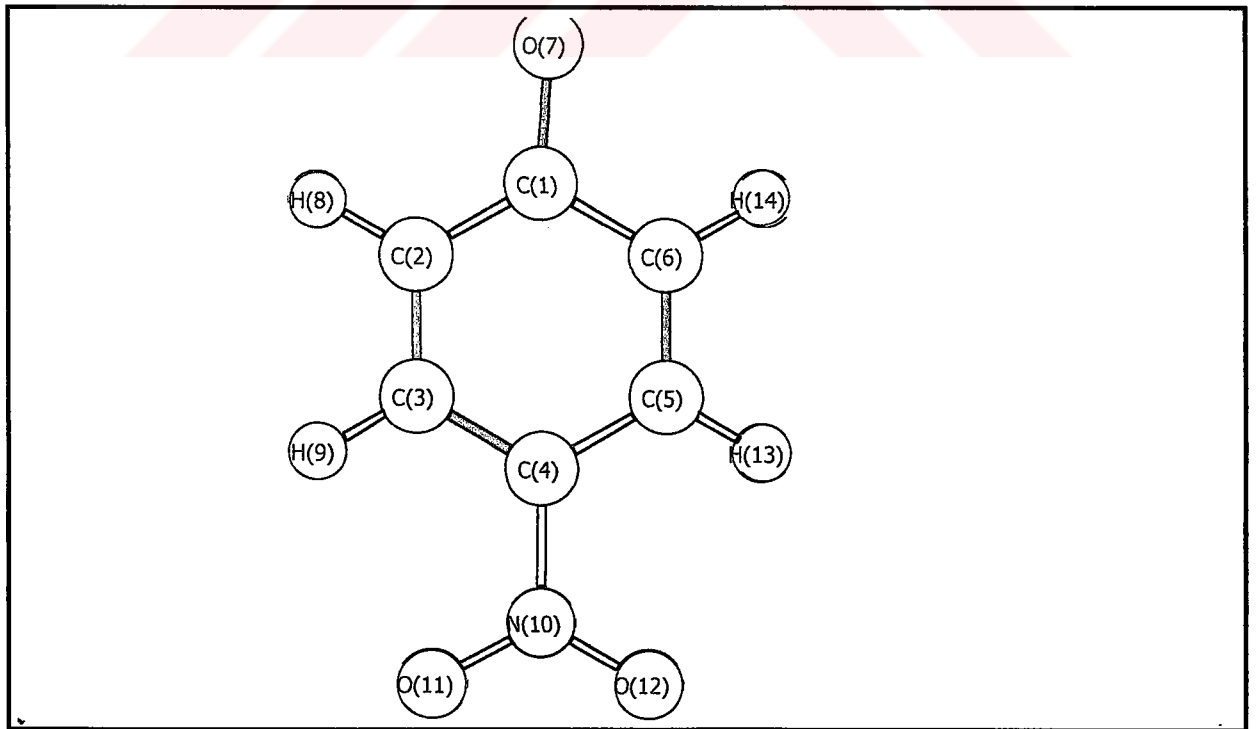
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₃ H ₉	1.121	H ₁₇ O ₁₆ C ₃ C ₄	287.5
C ₂ C ₃	1.494	O ₁₆ C ₃ C ₂ C ₄	232.9
C ₃ O ₁₆	1.411	C ₁ C ₂ C ₃ H ₉	115.2
O ₁₆ H ₁₇	0.949	C ₂ C ₃ C ₄ N ₁₀	182.5
C ₁ C ₂	1.384	C ₃ C ₄ C ₅ H ₁₃	179.1
C ₃ C ₄	1.508	C ₄ C ₅ C ₆ H ₁₄	179.2
C ₄ C ₅	1.380	C ₅ C ₆ C ₁ O ₇	181.3
C ₅ C ₆	1.406	C ₆ C ₁ C ₂ H ₈	182.8
C ₆ C ₁	1.421	C ₆ C ₅ C ₄ N ₁₀	180.7
C ₂ H ₈	1.097	O ₁₁ N ₁₀ C ₄ C ₅	121.8
C ₄ N ₁₀	1.500	O ₁₂ N ₁₀ C ₄ C ₅	303.4
N ₁₀ O ₁₁	1.212	H ₁₅ O ₇ C ₁ C ₆	180.3
N ₁₀ O ₁₂	1.214	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	358.8
C ₅ H ₁₃	1.099	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	358.4
C ₆ H ₁₄	1.096	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	0.5
C ₁ O ₇	1.365	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	354.6
O ₇ H ₁₅	0.949		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
C ₂ C ₃ H ₉	108.4	ΔH _f (kcal/mol)	-59.964
C ₂ C ₃ O ₁₆	111.8	E (eV)	-2136.65
C ₃ O ₁₆ H ₁₇	107.6		
H ₉ C ₃ O ₁₆	102.5		
C ₁ C ₂ C ₃	121.4		
C ₂ C ₃ C ₄	113.3		
C ₃ C ₄ C ₅	122.2		
C ₄ C ₅ C ₆	121.3		
C ₅ C ₆ C ₁	119.5		
C ₆ C ₁ C ₂	121.8		
O ₇ C ₁ C ₂	123.3		
H ₈ C ₂ C ₃	116.6		
H ₉ C ₃ C ₄	108.6		
N ₁₀ C ₄ C ₅	119.9		
O ₁₁ N ₁₀ C ₄	118.9		
O ₁₂ N ₁₀ C ₄	118.6		
H ₁₃ C ₅ C ₆	118.0		
H ₁₄ C ₆ C ₁	120.2		
H ₁₅ O ₇ C ₁	108.3		

Çizelge 4.32 4-Nitrofenoksil (H-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ C ₂	1.467	O ₁₁ N ₁₀ C ₄ C ₅	180.0
C ₄ N ₁₀	1.504	O ₁₂ N ₁₀ C ₄ C ₅	0.0
N ₁₀ O ₁₁	1.214	C ₁ C ₂ C ₃ H ₉	180.0
N ₁₀ O ₁₂	1.214	C ₂ C ₃ C ₄ N ₁₀	180.0
C ₂ C ₃	1.377	C ₃ C ₄ C ₅ H ₁₃	180.0
C ₃ C ₄	1.416	C ₄ C ₅ C ₆ H ₁₄	180.0
C ₄ C ₅	1.416	C ₅ C ₆ C ₁ O ₇	180.0
C ₅ C ₆	1.377	C ₆ C ₁ C ₂ H ₈	180.0
C ₆ C ₁	1.467	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	0.0
C ₂ H ₈	1.097	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	0.0
C ₃ H ₉	1.100	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	0.0
C ₅ H ₁₃	1.100		
C ₆ H ₁₄	1.097		
C ₁ O ₇	1.232		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
O ₇ C ₁ C ₂	123.1	ΔH_f (kcal/mol)	-2.378
C ₁ C ₂ C ₃	119.4	E (eV)	-1811.56
C ₂ C ₃ C ₄	120.3		
C ₃ C ₄ C ₅	119.8		
C ₄ C ₅ C ₆	120.4		
C ₅ C ₆ C ₁	119.3		
C ₆ C ₁ C ₂	120.7		
H ₈ C ₂ C ₃	119.6		
H ₉ C ₃ C ₄	120.5		
N ₁₀ C ₄ C ₅	120.0		
O ₁₁ N ₁₀ C ₄	119.4		
O ₁₂ N ₁₀ C ₄	119.5		
H ₁₃ C ₅ C ₆	119.1		
H ₁₄ C ₆ C ₁	120.3		
H ₁₅ O ₇ C ₁	108.5		



Şekil 4.28 1,3-Dihidroksi-4-nitrosikloheksadienil (*meta*-R) radikalinin optimum geometrik yapısı



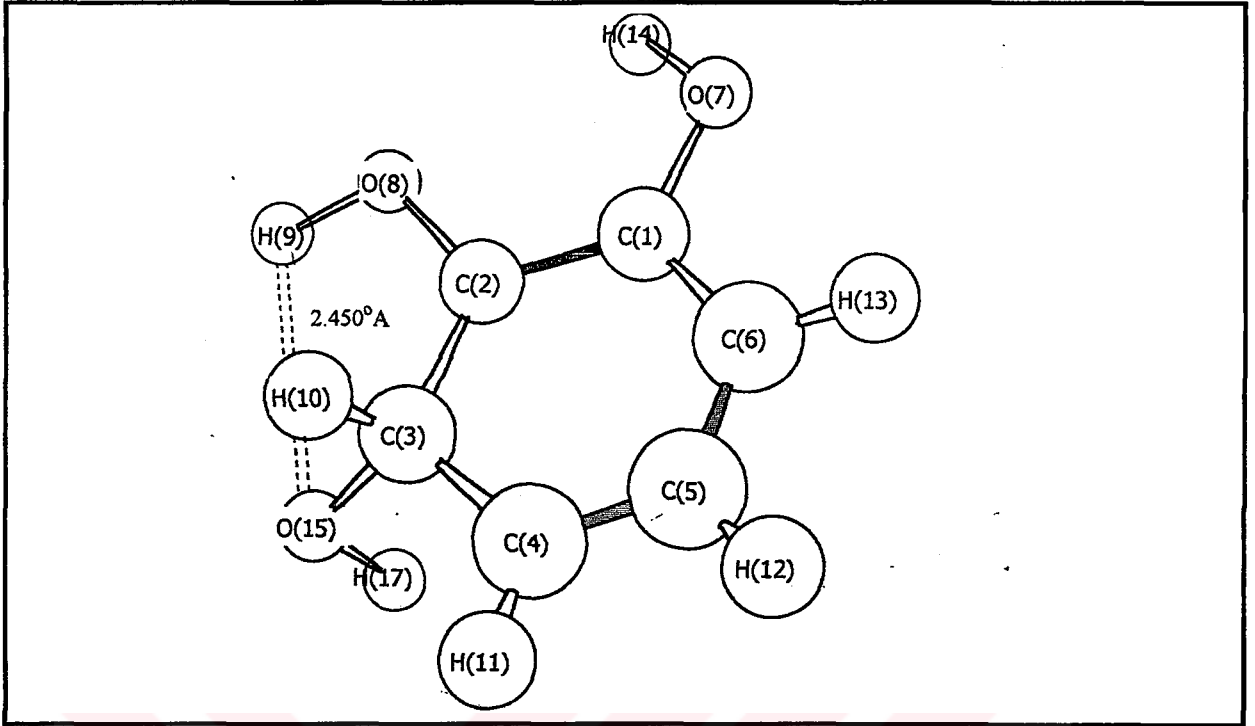
Şekil 4.29 4-Nitrofenoksil radikalinin optimum geometrik yapısı

Çizelge 4.33 1,2,3-Trihidroksisikloheksadienil (*orto*-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

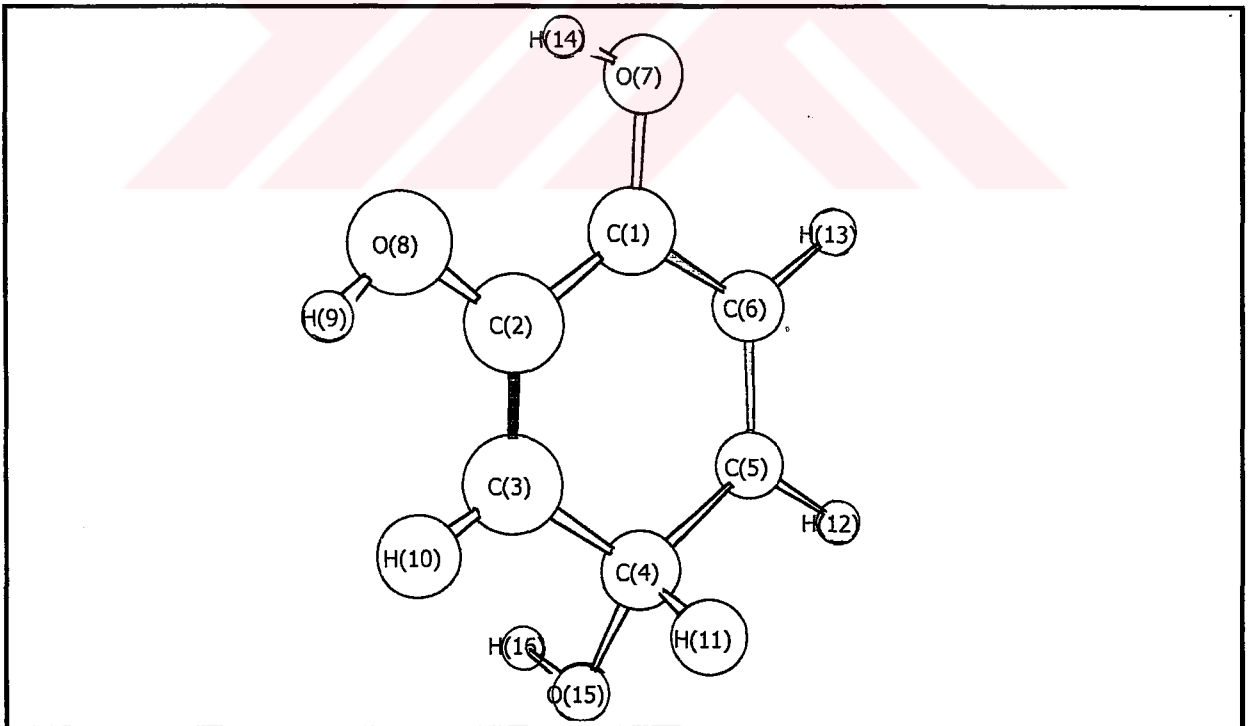
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.367	H ₁₆ O ₁₅ C ₃ C ₄	303.7
O ₇ H ₁₄	0.948	O ₁₅ C ₃ C ₂ C ₁	233.7
C ₁ C ₂	1.407	H ₁₀ C ₃ C ₂ C ₁	112.0
C ₂ O ₈	1.361	H ₁₄ O ₇ C ₁ C ₂	1.7
O ₈ H ₉	0.950	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	182.6
C ₂ C ₃	1.510	O ₈ C ₂ C ₁ C ₆	181.5
C ₃ H ₁₀	1.119	H ₉ O ₈ C ₂ C ₃	353.2
C ₃ C ₄	1.494	H ₁₀ C ₃ C ₂ C ₁	112.0
C ₄ H ₁₁	1.095	H ₁₁ C ₄ C ₃ C ₂	187.6
C ₄ C ₅	1.370	H ₁₂ C ₅ C ₄ C ₃	177.0
C ₅ H ₁₂	1.096	H ₁₃ C ₆ C ₅ C ₄	178.9
C ₅ C ₆	1.412	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	351.2
C ₆ H ₁₃	1.095	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	8.5
C ₆ C ₁	1.411	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	356.5
C ₃ O ₁₅	1.414	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	357.7
O ₁₅ H ₁₆	0.949	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	1.9
		C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	3.9
Bağ Açılı (°)		Enerji	
C ₁ C ₂ C ₃	121.5	ΔH _f (kcal/mol)	-99.133
C ₂ C ₃ C ₄	112.9	E (eV)	-1699.24
C ₃ C ₄ C ₅	122.3		
C ₄ C ₅ C ₆	121.9		
C ₅ C ₆ C ₁	119.9		
C ₆ C ₁ C ₂	120.5		
O ₇ C ₁ C ₂	124.3		
H ₁₄ O ₇ C ₁	108.7		
O ₈ C ₂ C ₁	117.8		
H ₉ O ₈ C ₂	107.5		
H ₁₀ C ₃ C ₂	108.7		
H ₁₁ C ₄ C ₃	116.6		
H ₁₂ C ₅ C ₄	119.7		
H ₁₃ C ₆ C ₅	120.0		
H ₁₀ C ₃ O ₁₅	102.0		
H ₁₆ O ₁₅ C ₃	107.2		
O ₁₅ C ₃ C ₂	111.4		

Çizelge 4.34 1,2,4-Trihidroksisikloheksadienil (*meta*-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.358	H ₁₆ O ₁₅ C ₄ C ₅	297.4
O ₇ H ₁₄	0.949	O ₁₅ C ₄ C ₃ O ₅	231.8
C ₁ C ₂	1.435	H ₁₁ C ₄ C ₃ C ₂	120.4
C ₂ O ₈	1.372	H ₁₄ O ₇ C ₁ C ₂	2.0
O ₈ H ₉	0.949	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	178.1
C ₂ C ₃	1.378	O ₈ C ₂ C ₁ C ₆	184.6
C ₃ H ₁₀	1.096	H ₉ O ₈ C ₂ C ₃	1.4
C ₃ C ₄	1.496	H ₁₀ C ₃ C ₂ C ₁	183.0
C ₄ H ₁₁	1.119	H ₁₂ C ₅ C ₄ C ₃	189.8
C ₄ C ₅	1.497	H ₁₃ C ₆ C ₅ C ₄	176.5
C ₅ H ₁₂	1.095	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	4.0
C ₅ C ₆	1.367	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	349.1
C ₆ H ₁₃	1.097	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	10.9
C ₆ C ₁	1.424	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	356.0
C ₄ O ₁₅	1.413	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	356.1
O ₁₅ H ₁₆	0.949	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	3.7
Bağ Açıları (°)		Enerji	
C ₁ C ₂ C ₃	121.1	ΔH _f (kcal/mol)	-98.755
C ₂ C ₃ C ₄	121.2	E (eV)	-1699.23
C ₃ C ₄ C ₅	113.8		
C ₄ C ₅ C ₆	122.3		
C ₅ C ₆ C ₁	120.7		
C ₆ C ₁ C ₂	119.6		
O ₇ C ₁ C ₂	124.7		
H ₁₄ O ₇ C ₁	108.8		
O ₈ C ₂ C ₁	115.8		
H ₉ O ₈ C ₂	107.6		
H ₁₀ C ₃ C ₂	121.7		
H ₁₁ C ₄ O ₁₅	101.9		
H ₁₂ C ₅ C ₄	116.9		
H ₁₃ C ₆ C ₅	120.5		
H ₁₀ C ₄ O ₁₅	91.5		
H ₁₆ O ₁₅ C ₄	106.9		
O ₁₅ C ₄ C ₃	111.6		



Şekil 4.30 1,2,3-Trihidroksisikloheksadienil (*orto*-R) radikalinin optimum geometrik yapısı



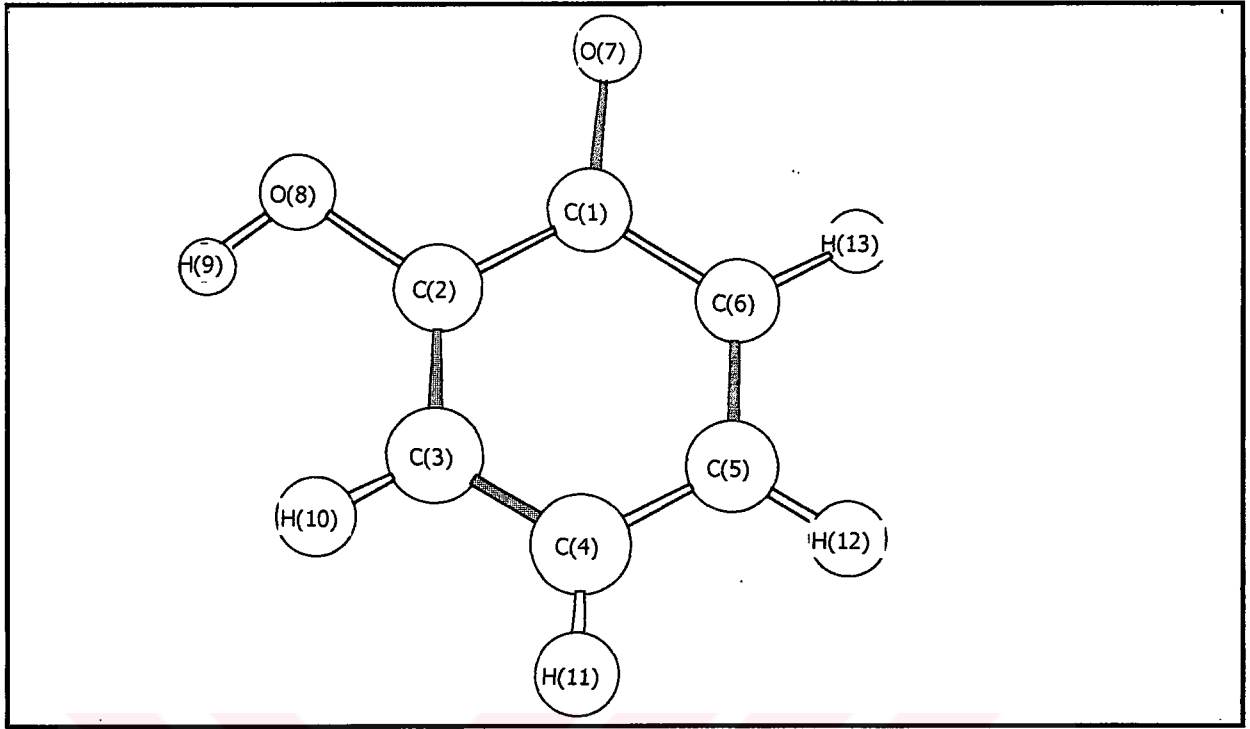
Şekil 4.31 1,2,4-Trihidroksisikloheksadienil (*meta*-R) radikalinin optimum geometrik yapısı

Çizelge 4.35 2-Hidroksifenoksil (H-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

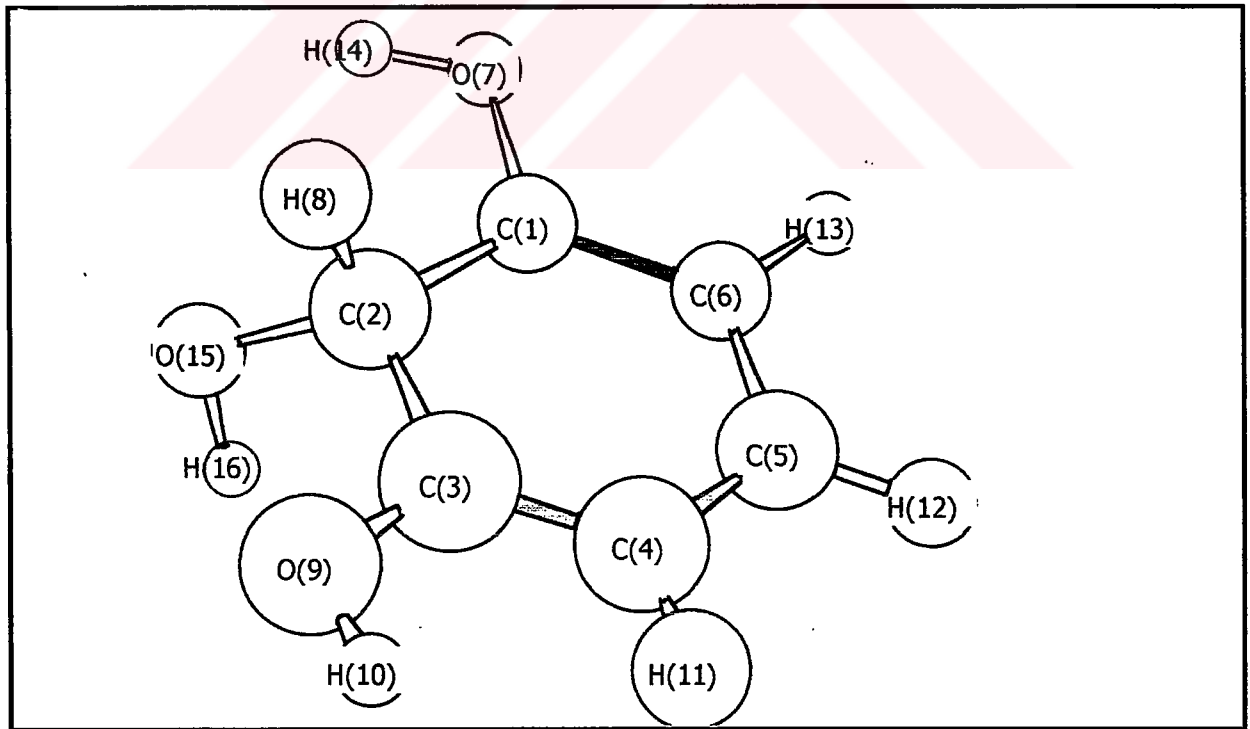
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.229	O ₇ C ₁ C ₆ O ₅	179.9
C ₁ C ₂	1.418	O ₈ C ₂ C ₁ C ₆	180.0
C ₂ O ₈	1.350	H ₉ O ₈ C ₂ C ₃	0.0
O ₈ H ₉	0.950	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	0.0
C ₂ C ₃	1.401	H ₁₀ C ₃ C ₂ C ₁	179.9
C ₃ H ₁₀	1.097	H ₁₁ C ₄ C ₃ C ₂	180.0
C ₃ C ₄	1.396	H ₁₂ C ₅ C ₄ C ₃	180.0
C ₄ H ₁₁	1.095	H ₁₃ C ₆ C ₅ C ₄	180.0
C ₄ C ₅	1.413	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	0.0
C ₅ H ₁₂	1.096	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	0.0
C ₅ C ₆	1.373	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	0.0
C ₆ H ₁₃	1.096	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	0.0
C ₆ C ₁	1.469		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
C ₁ C ₂ C ₃	121.0	ΔH _f (kcal/mol)	-42.462
C ₂ C ₃ C ₄	120.1	E (eV)	-1374.20
C ₃ C ₄ C ₅	120.7		
C ₄ C ₅ C ₆	121.2		
C ₅ C ₆ C ₁	121.2		
C ₆ C ₁ C ₂	115.5		
O ₇ C ₁ C ₂	123.0		
O ₈ C ₂ C ₃	123.2		
H ₉ O ₈ C ₂	108.4		
H ₁₀ C ₃ C ₂	120.4		
H ₁₁ C ₄ C ₃	119.7		
H ₁₂ C ₅ C ₄	118.7		
H ₁₃ C ₆ C ₅	120.8		
O ₇ C ₁ C ₆	121.3		
O ₈ C ₂ C ₁	115.6		

Çizelge 4.36 1,2,3-Trihidroksisikloheksadienil (*ortol*-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.359	H ₁₄ O ₇ C ₁ C ₂	354.1
O ₇ H ₁₄	0.950	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	180.5
C ₁ C ₂	1.514	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	2.6
C ₂ H ₈	1.118	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	358.9
C ₂ C ₃	1.510	H ₈ C ₂ C ₁ C ₆	118.5
C ₃ O ₉	1.359	O ₉ C ₃ C ₂ C ₁	181.1
O ₉ H ₁₀	0.950	H ₁₀ O ₉ C ₃ C ₄	359.3
C ₃ C ₄	1.389	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	359.4
C ₄ H ₁₁	1.097	H ₁₁ C ₄ C ₃ C ₂	178.6
C ₄ C ₅	1.405	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	0.4
C ₅ H ₁₂	1.094	H ₁₂ C ₅ C ₄ C ₃	179.6
C ₅ C ₆	1.404	C ₅ C ₆ C ₇ C ₁	1.4
C ₆ H ₁₃	1.096	H ₁₃ C ₆ C ₅ C ₄	180.5
C ₆ C ₁	1.389	H ₁₄ O ₇ C ₁ C ₂	354.1
C ₂ O ₁₅	1.412	O ₁₅ C ₂ C ₁ C ₃	233.1
O ₁₅ H ₁₆	0.949	H ₁₆ O ₁₅ C ₂ C ₃	307.3
Bağ Açılı (°)		Enerji	
H ₁₄ O ₇ C ₁	108.0	ΔH_f (kcal/mol)	-100.837
C ₁ C ₂ C ₃	111.1	E (eV)	-1699.32
O ₇ C ₁ C ₆	116.6		
H ₈ C ₂ O ₁₅	102.0		
C ₂ C ₃ C ₄	123.3		
H ₁₀ O ₉ C ₃	108.0		
O ₉ C ₃ C ₂	113.0		
C ₃ C ₄ C ₅	120.5		
H ₁₁ C ₄ C ₃	118.9		
C ₄ C ₅ C ₆	121.0		
H ₁₂ C ₅ C ₄	119.4		
C ₅ C ₆ C ₁	120.3		
H ₁₃ C ₆ C ₅	119.5		
H ₁₆ O ₁₅ C ₂	107.5		
O ₁₅ C ₂ C ₁	110.8		



Şekil 4.32 2-Hidroksifenoksil radikalinin optimum geometrik yapısı



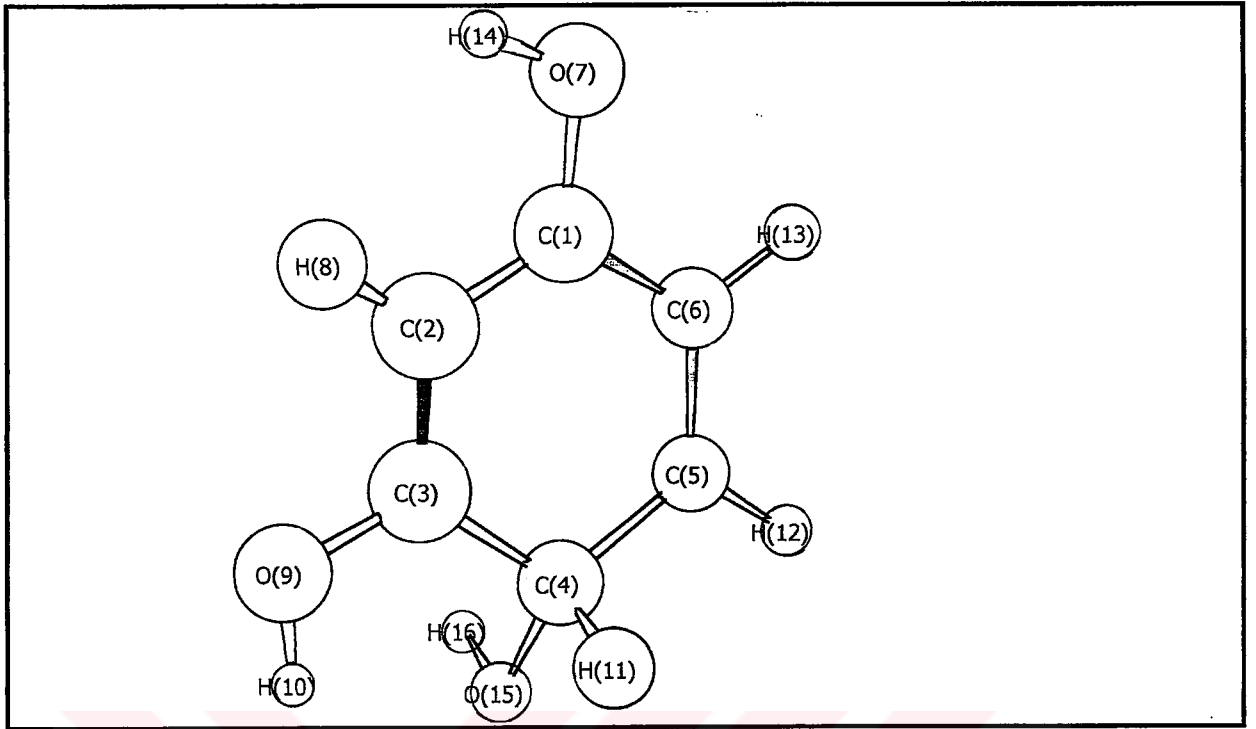
Şekil 4.33 1,2,3-Trihidroksisikloheksadienil (*ortho1-R*) radikalinin optimum geometrik yapısı

Çizelge 4.37 1,3,4-Trihidroksisikloheksadienil (*orto*2-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

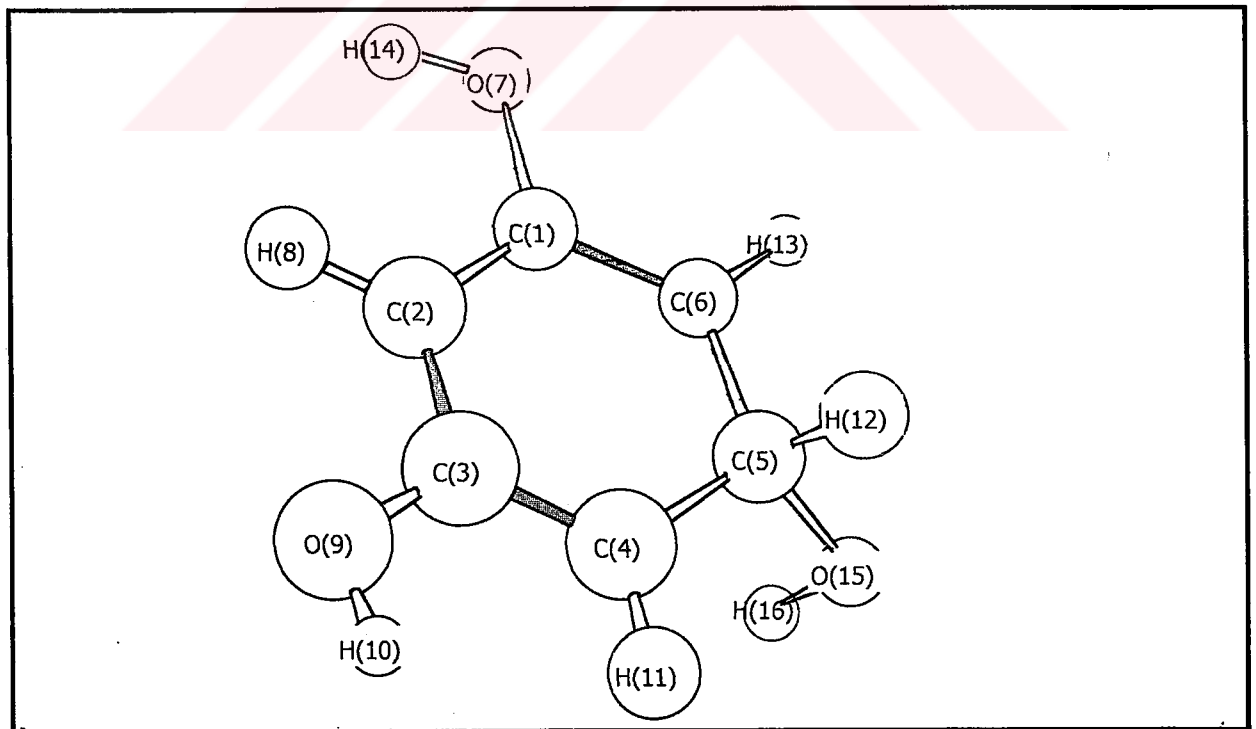
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.362	H ₁₄ O ₇ C ₁ C ₂	1.4
O ₇ H ₁₄	0.949	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	178.6
C ₁ C ₂	1.415	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	3.1
C ₂ H ₈	1.097	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	351.9
C ₂ C ₃	1.386	H ₈ C ₂ C ₁ C ₆	183.1
C ₃ O ₉	1.359	O ₉ C ₃ C ₂ C ₁	181.5
O ₉ H ₁₀	0.950	H ₁₀ O ₉ C ₃ C ₄	355.9
C ₃ C ₄	1.513	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	7.9
C ₄ H ₁₁	1.119	H ₁₁ C ₄ C ₃ C ₅	121.0
C ₄ C ₅	1.496	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	357.0
C ₅ H ₁₂	1.095	H ₁₂ C ₅ C ₄ C ₃	187.1
C ₅ C ₆	1.366	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	357.1
C ₆ H ₁₃	1.097	H ₁₃ C ₆ C ₅ C ₄	177.4
C ₆ C ₁	1.425	H ₁₄ O ₇ C ₁ C ₂	1.4
C ₄ O ₁₅	1.414	O ₁₅ C ₄ C ₃ C ₅	232.7
O ₁₅ H ₁₆	0.949	H ₁₆ O ₁₅ C ₄ C ₅	304.0
Bağ Açıları (°)		Enerji	
H ₁₄ O ₇ C ₁	107.8	ΔH _f (kcal/mol)	-101.628
C ₁ C ₂ C ₃	119.1	E (eV)	-1699.35
O ₇ C ₁ C ₆	115.5		
H ₈ C ₂ C ₁	120.6		
C ₂ C ₃ C ₄	122.8		
H ₁₀ O ₉ C ₃	107.9		
O ₉ C ₃ C ₂	116.6		
C ₃ C ₄ C ₅	112.7		
H ₁₁ C ₄ O ₁₅	101.9		
C ₄ C ₅ C ₆	122.7		
H ₁₂ C ₅ C ₄	116.5		
C ₅ C ₆ C ₁	120.4		
H ₁₃ C ₆ C ₅	120.5		
O ₁₅ C ₄ C ₃	111.4		
H ₁₆ O ₁₅ C ₄	107.2		

Çizelge 4.38 1,3,5-Trihidroksisikloheksadienil (*meta*-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.370	H ₁₄ O ₇ C ₁ C ₂	0.4
O ₇ H ₁₄	0.949	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	176.0
C ₁ C ₂	1.417	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	2.7
C ₂ H ₈	1.096	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	4.7
C ₂ C ₃	1.420	H ₈ C ₂ C ₁ C ₆	179.0
C ₃ O ₉	1.369	O ₉ C ₃ C ₂ C ₁	183.6
O ₉ H ₁₀	0.949	H ₁₀ O ₉ C ₃ C ₄	1.0
C ₃ C ₄	1.384	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	348.4
C ₄ H ₁₁	1.096	H ₁₁ C ₄ C ₃ C ₂	183.6
C ₄ C ₅	1.495	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	11.6
C ₅ H ₁₂	1.120	H ₁₂ C ₅ C ₄ C ₆	119.8
C ₅ C ₆	1.494	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	355.0
C ₆ H ₁₃	1.096	H ₁₃ C ₆ C ₅ C ₄	190.4
C ₆ C ₁	1.387	H ₁₄ O ₇ C ₁ C ₂	0.4
C ₅ O ₁₅	1.413	O ₁₅ C ₅ C ₄ C ₆	231.2
O ₁₅ H ₁₆	0.949	H ₁₆ O ₁₅ C ₅ C ₆	297.9
Bağ Açıları (°)		Enerji	
H ₁₄ O ₇ C ₁	107.9	ΔH _f (kcal/mol)	-97.983
C ₁ C ₂ C ₃	118.3	E (eV)	-1699.19
O ₇ C ₁ C ₆	115.9		
H ₈ C ₂ C ₁	121.4		
C ₂ C ₃ C ₄	122.3		
H ₁₀ O ₉ C ₃	107.9		
O ₉ C ₃ C ₂	114.5		
C ₃ C ₄ C ₅	120.8		
H ₁₁ C ₄ C ₃	121.9		
C ₄ C ₅ C ₆	114.2		
H ₁₂ C ₅ O ₁₅	102.0		
C ₅ C ₆ C ₁	120.7		
H ₁₃ C ₆ C ₅	117.8		
O ₁₅ C ₅ C ₄	111.8		
H ₁₆ O ₁₅ C ₅	106.9		



Şekil 4.34 1,3,4-Trihidroksisikloheksadienil (*orto*2-R) radikalinin optimum geometrik yapısı



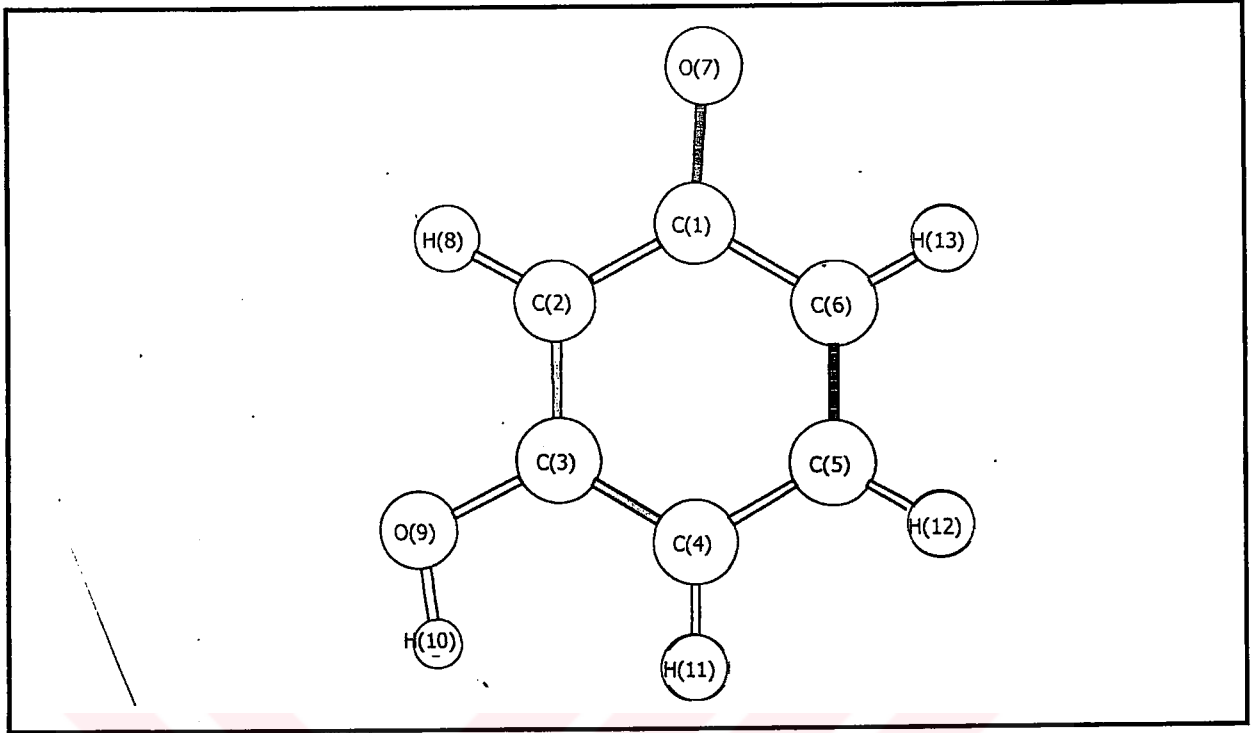
Şekil 4.35 1,3,5-Trihidroksisikloheksadienil (*meta*-R) radikalinin optimum geometrik yapısı

Çizelge 4.39 3-Hidroksifenoksil (H-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

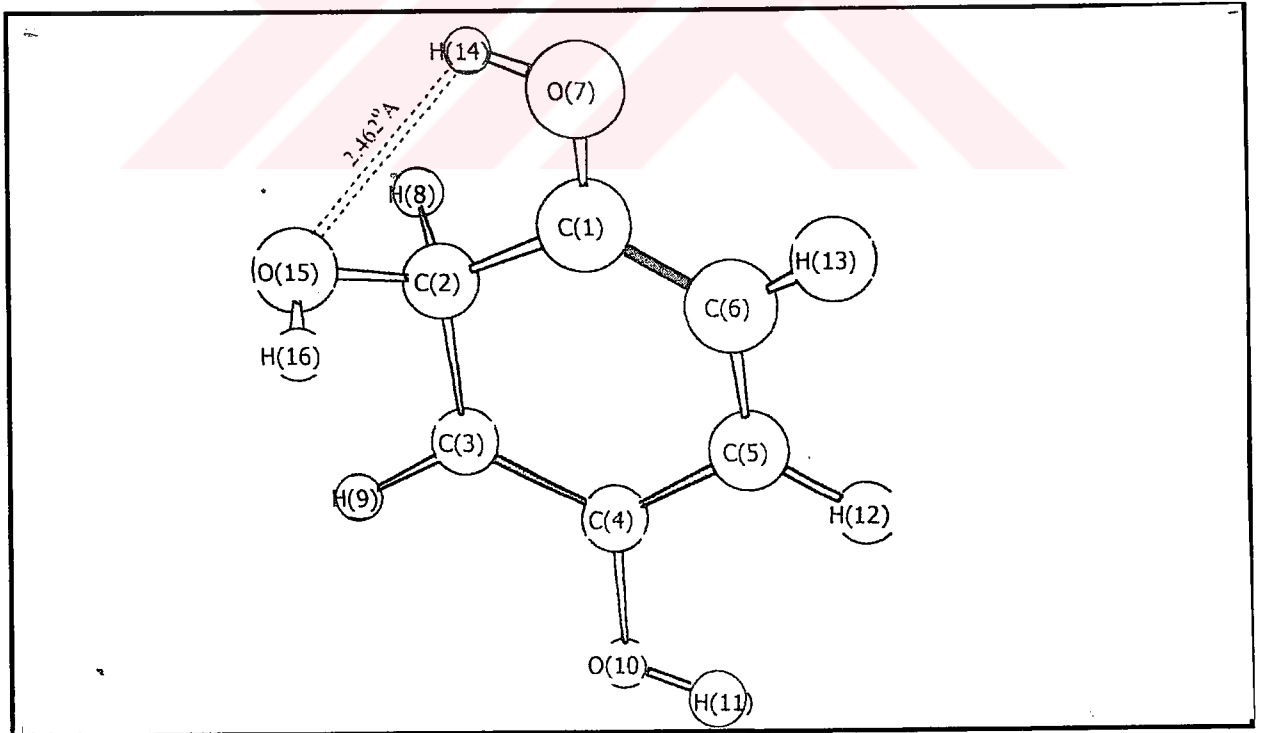
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.233	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	180.0
C ₁ C ₂	1.464	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	0.0
C ₂ H ₈	1.097	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	0.0
C ₂ C ₃	1.390	H ₈ C ₂ C ₁ C ₆	180.0
C ₃ O ₉	1.367	O ₉ C ₃ C ₂ C ₁	180.0
O ₉ H ₁₀	0.949	H ₁₀ O ₉ C ₃ C ₄	0.0
C ₃ C ₄	1.420	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	0.0
C ₄ H ₁₁	1.096	H ₁₁ C ₄ C ₃ C ₂	180.0
C ₄ C ₅	1.406	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	0.0
C ₅ H ₁₂	1.096	H ₁₂ C ₅ C ₄ C ₃	180.0
C ₅ C ₆	1.379	H ₁₃ C ₆ C ₅ C ₄	180.0
C ₆ H ₁₃	1.096		
C ₆ C ₁	1.469		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
C ₁ C ₂ C ₃	119.3	ΔH_f (kcal/mol)	-41.533
O ₇ C ₁ C ₆	121.1	E (eV)	-1374.16
H ₈ C ₂ C ₁	119.2		
C ₂ C ₃ C ₄	121.7		
H ₁₀ O ₉ C ₃	108.0		
O ₉ C ₃ C ₂	116.1		
C ₃ C ₄ C ₅	119.6		
H ₁₁ C ₄ C ₃	120.5		
C ₄ C ₅ C ₆	121.2		
H ₁₂ C ₅ C ₄	118.7		
C ₅ C ₆ C ₁	120.4		
H ₁₃ C ₆ C ₅	120.9		

Çizelge 4.40 1,2,4-Trihidroksisikloheksadienil (*orto*-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.357	H ₁₄ O ₇ C ₁ C ₂	4.7
O ₇ H ₁₄	0.950	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	178.0
C ₁ C ₂	1.512	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	351.2
C ₂ H ₈	1.119	H ₈ C ₂ C ₁ C ₃	239.2
C ₂ C ₃	1.494	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	3.7
C ₃ H ₉	1.096	H ₉ C ₃ C ₂ C ₁	172.3
C ₃ C ₄	1.380	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	2.2
C ₄ O ₁₀	1.370	O ₁₀ C ₄ C ₃ C ₂	182.8
O ₁₀ H ₁₁	0.949	H ₁₁ O ₁₀ C ₄ C ₅	358.8
C ₄ C ₅	1.426	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	357.8
C ₅ H ₁₂	1.096	H ₁₂ C ₅ C ₄ C ₃	181.0
C ₆ H ₁₃	1.096	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	356.1
C ₆ C ₁	1.393	H ₁₃ C ₆ C ₅ C ₄	177.4
C ₂ O ₁₅	1.414	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	8.9
O ₁₅ H ₁₆	0.949	O ₁₅ C ₂ C ₁ C ₃	127.5
C ₅ C ₆	1.398	H ₁₆ O ₁₅ C ₂ C ₃	54.3
Bağ Açıları (°)		Enerji	
H ₁₄ O ₇ C ₁	108.0	ΔH_f (kcal/mol)	-100.245
O ₇ C ₁ C ₆	116.6	E (eV)	-1699.29
C ₁ C ₂ C ₃	112.8		
H ₈ C ₂ O ₁₅	102.0		
C ₂ C ₃ C ₄	121.2		
H ₉ C ₃ C ₂	117.3		
C ₃ C ₄ C ₅	122.3		
O ₁₀ C ₄ C ₃	116.0		
H ₁₁ O ₁₀ C ₄	107.7		
C ₄ C ₅ C ₆	119.8		
H ₁₂ C ₅ C ₄	120.4		
C ₅ C ₆ C ₁	120.3		
H ₁₃ C ₆ C ₅	119.5		
C ₆ C ₁ C ₂	122.7		
O ₁₅ C ₂ C ₁	111.5		
H ₁₆ O ₁₅ C ₂	107.2		



Şekil 4.36 3-Hidroksifenoksil radikalinin optimum geometrik yapısı



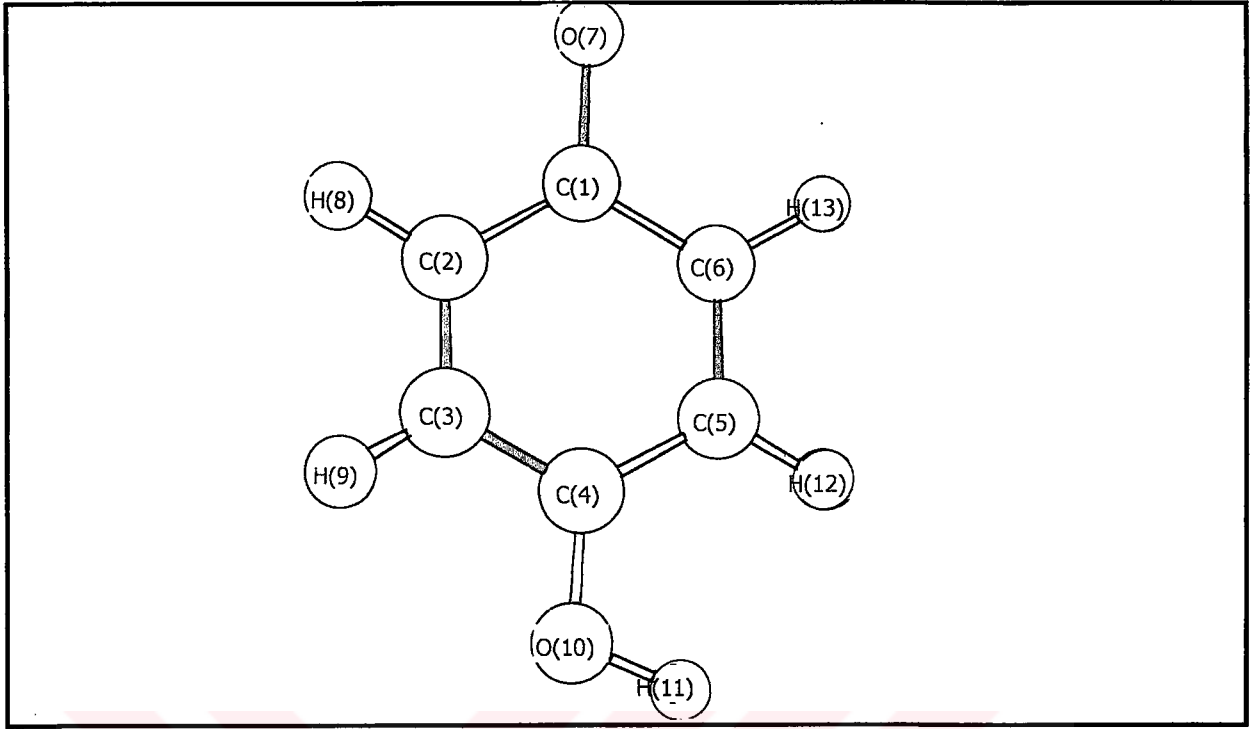
Şekil 4.37 1,2,4-Trihidroksisikloheksadienil (*ortho*-R) radikalinin optimum geometrik yapısı

Çizelge 4.41 4-Hidroksifenoksil (H-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

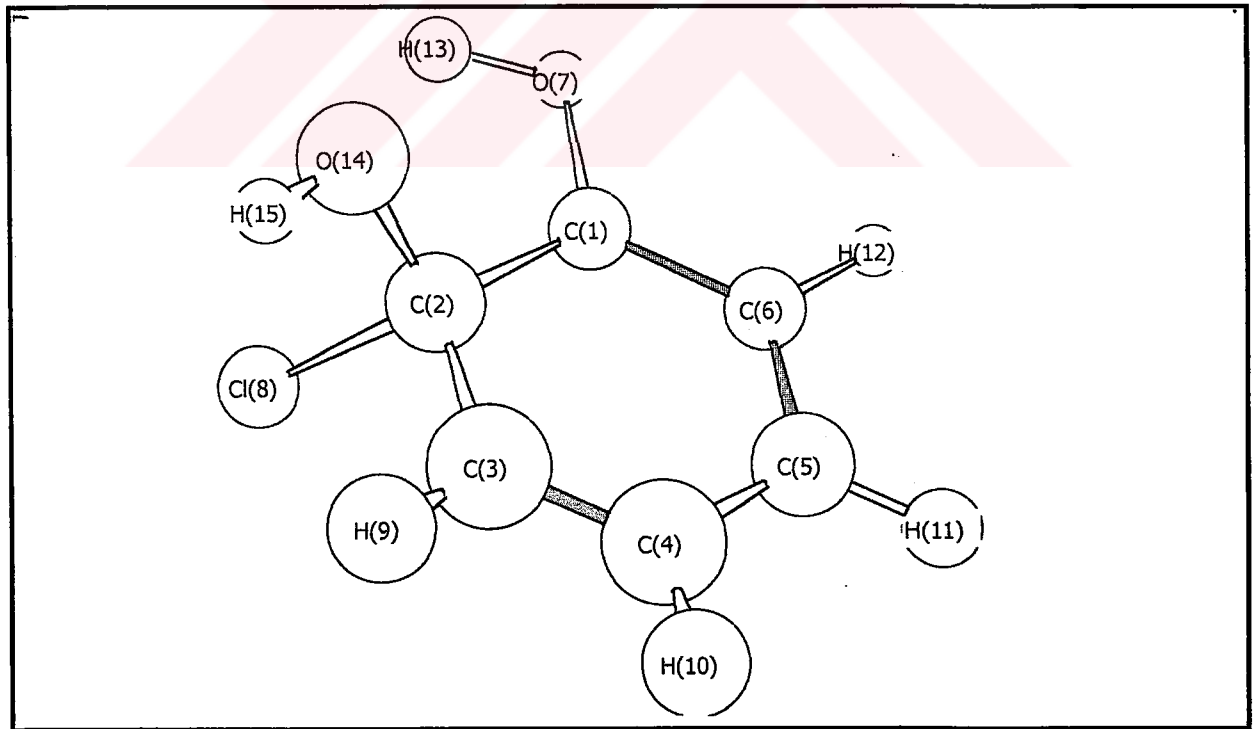
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.232	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	180.0
C ₁ C ₂	1.468	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	0.0
C ₂ H ₈	1.096	H ₈ C ₂ C ₁ C ₆	179.9
C ₂ C ₃	1.371	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	0.0
C ₃ H ₉	1.097	H ₉ C ₃ C ₂ C ₁	179.9
C ₃ C ₄	1.423	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	359.9
C ₄ O ₁₀	1.358	O ₁₀ C ₄ C ₃ C ₂	180.0
O ₁₀ H ₁₁	0.950	H ₁₁ O ₁₀ C ₄ C ₅	0.0
C ₄ C ₅	1.421	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	0.0
C ₅ H ₁₂	1.097	H ₁₂ C ₅ C ₄ C ₃	179.9
C ₆ H ₁₃	1.096	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	0.0
C ₆ C ₁	1.469	H ₁₃ C ₆ C ₅ C ₄	180.0
C ₅ C ₆	1.373	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	0.0
Bağ Açıları (°)		Enerji	
O ₇ C ₁ C ₆	121.2	ΔH _f (kcal/mol)	-43.746
C ₁ C ₂ C ₃	120.9	E (eV)	-1374.25
H ₈ C ₂ C ₁	118.3		
C ₂ C ₃ C ₄	119.8		
H ₉ C ₃ C ₂	120.7		
C ₃ C ₄ C ₅	121.3		
O ₁₀ C ₄ C ₃	115.7		
H ₁₁ O ₁₀ C ₄	108.4		
C ₄ C ₅ C ₆	119.9		
H ₁₂ C ₅ C ₄	119.8		
C ₅ C ₆ C ₁	120.7		
H ₁₃ C ₆ C ₅	120.7		
C ₆ C ₁ C ₂	117.2		

Çizelge 4.42 1,2-Dihidroksi-2-klorosikloheksadienil (*ipso*-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.353	H ₁₃ O ₇ C ₁ C ₂	355.5
O ₇ H ₁₃	0.950	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	180.8
C ₁ C ₂	1.501	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	359.2
C ₂ Cl ₈	1.864	Cl ₈ C ₂ C ₁ C ₃	244.3
C ₂ C ₃	1.489	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	1.0
C ₃ H ₉	1.096	H ₉ C ₃ C ₂ C ₁	179.9
C ₃ C ₄	1.368	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	359.3
C ₄ H ₁₀	1.096	H ₁₀ C ₄ C ₃ C ₂	180.7
C ₄ C ₅	1.416	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	0.0
C ₅ H ₁₁	1.094	H ₁₁ C ₅ C ₄ C ₃	179.5
C ₅ C ₆	1.398	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	0.1
C ₆ H ₁₂	1.096	H ₁₂ C ₆ C ₅ C ₄	180.3
C ₆ C ₁	1.396	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	0.2
C ₂ O ₁₄	1.399	O ₁₄ C ₂ C ₁ C ₃	130.0
O ₁₄ H ₁₅	0.949	H ₁₅ O ₁₄ C ₂ C ₃	314.3
Bağ Açıları (°)		Enerji	
H ₁₃ O ₇ C ₁	108.1	ΔH_f (kcal/mol)	-62.110
O ₇ C ₁ C ₆	117.2	E (eV)	-1706.83
C ₁ C ₂ C ₃	114.3		
Cl ₈ C ₂ O ₁₄	106.5		
C ₂ C ₃ C ₄	121.3		
H ₉ C ₃ C ₂	117.3		
C ₃ C ₄ C ₅	121.5		
H ₁₀ C ₄ C ₃	119.7		
C ₄ C ₅ C ₆	120.9		
H ₁₁ C ₅ C ₄	119.3		
C ₅ C ₆ C ₁	120.1		
H ₁₂ C ₆ C ₅	119.9		
C ₆ C ₁ C ₂	121.5		
O ₁₄ C ₂ C ₁	109.3		
H ₁₅ O ₁₄ C ₂	107.3		



Şekil 4.38 4-Hidroksifenoksil radikalinin optimum geometrik yapısı



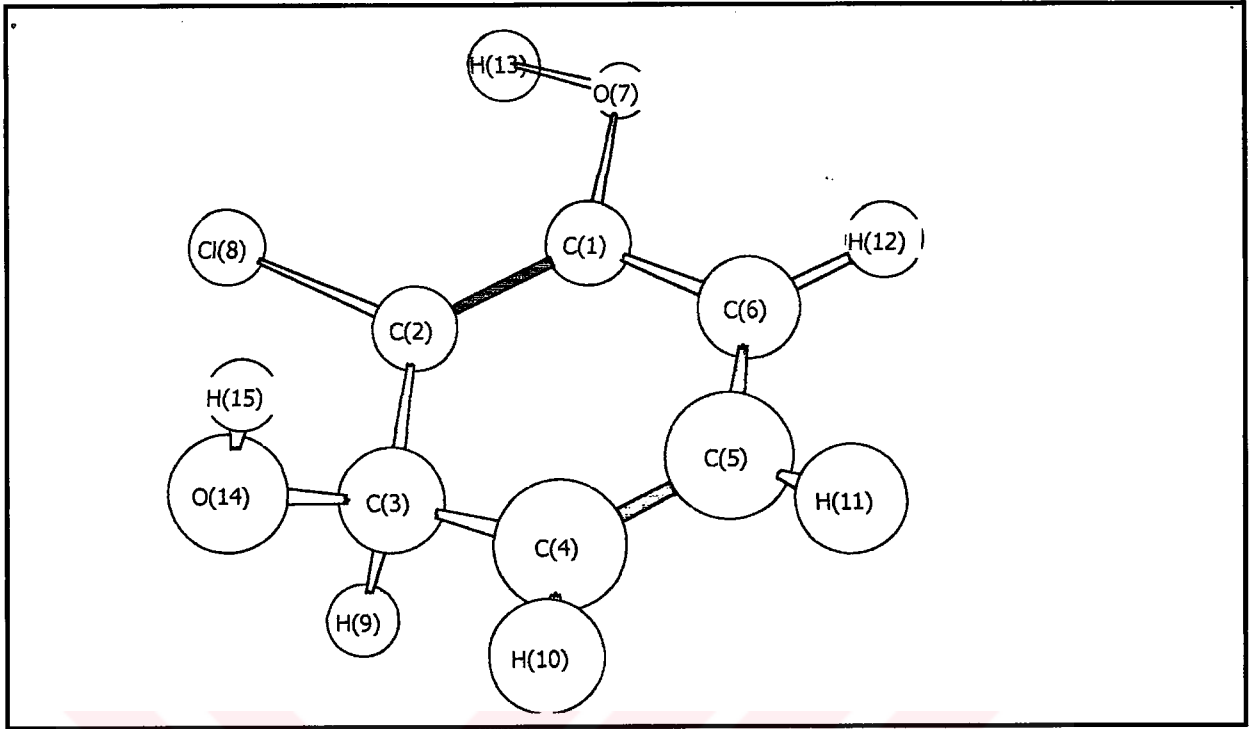
Şekil 4.39 1,2-Dihidroksi-2-klorosikloheksadienil (*ipso*-R) radikalinin optimum geometrik yapısı

Çizelge 4.43 1,3-Dihidroksi-2-klorosikloheksadienil (*meta*1-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

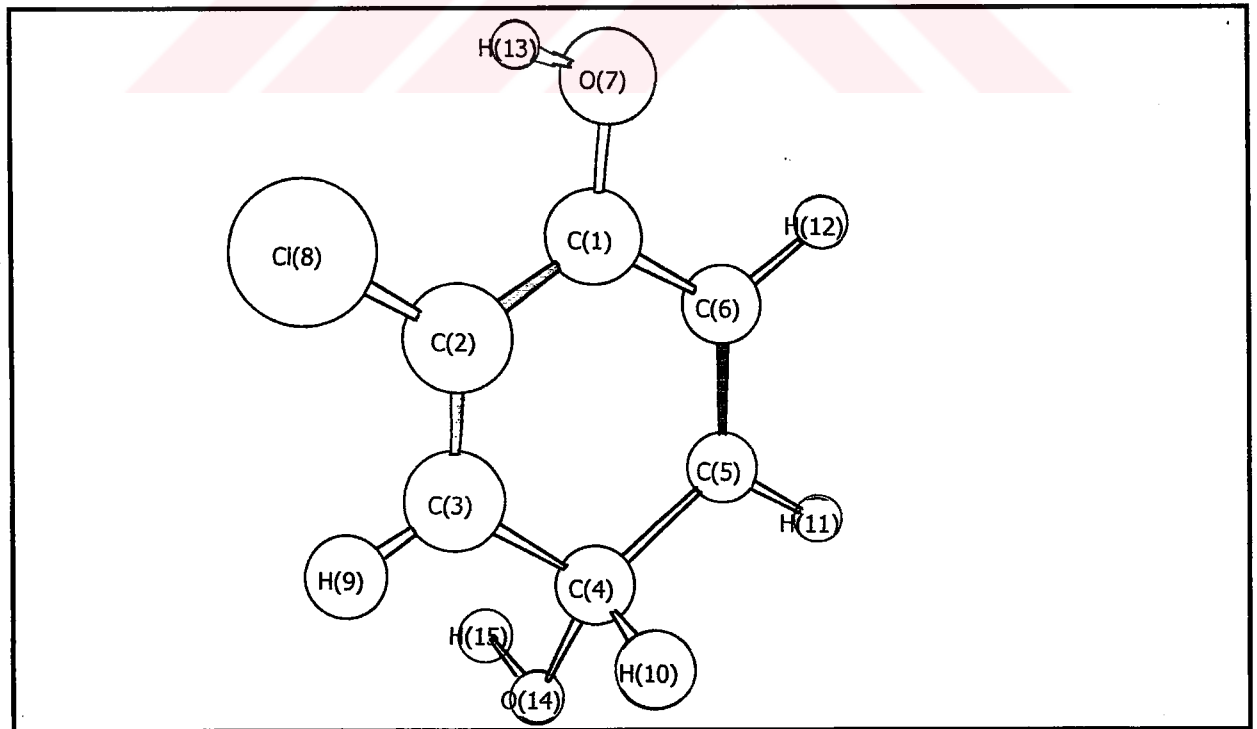
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.365	H ₁₃ O ₇ C ₁ C ₂	358.3
O ₇ H ₁₃	0.951	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	176.8
C ₁ C ₂	1.393	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	9.5
C ₂ Cl ₈	1.666	Cl ₈ C ₂ C ₁ C ₆	177.3
C ₂ C ₃	1.499	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	350.4
C ₃ H ₉	1.119	H ₉ C ₃ C ₂ C ₄	239.7
C ₃ C ₄	1.497	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	3.9
C ₄ H ₁₀	1.095	H ₁₀ C ₄ C ₃ C ₂	171.2
C ₄ C ₅	1.373	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	2.5
C ₅ H ₁₁	1.096	H ₁₁ C ₅ C ₄ C ₃	183.2
C ₅ C ₆	1.409	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	357.5
C ₆ H ₁₂	1.095	H ₁₂ C ₆ C ₅ C ₄	181.1
C ₆ C ₁	1.418	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	355.9
C ₃ O ₁₄	1.411	O ₁₄ C ₃ C ₂ C ₄	127.9
O ₁₄ H ₁₅	0.949	H ₁₅ O ₁₄ C ₃ C ₄	63.5
Bağ Açıları (°)		Enerji	
H ₁₃ O ₇ C ₁	108.2	ΔH _f (kcal/mol)	-60.130
O ₇ C ₁ C ₆	115.1	E (eV)	-1706.75
C ₁ C ₂ C ₃	121.4		
Cl ₈ C ₂ C ₁	121.3		
C ₂ C ₃ C ₄	113.1		
H ₉ C ₃ O ₁₄	102.1		
C ₃ C ₄ C ₅	122.1		
H ₁₀ C ₄ C ₃	116.8		
C ₄ C ₅ C ₆	121.7		
H ₁₁ C ₅ C ₄	119.8		
C ₅ C ₆ C ₁	119.4		
H ₁₂ C ₆ C ₅	120.4		
C ₆ C ₁ C ₂	121.2		
O ₁₄ C ₃ C ₂	111.9		
H ₁₅ O ₁₄ C ₃	107.1		

Çizelge 4.44 1,4-Dihidroksi-2-klorosikloheksadienil (*para*-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.357	H ₁₃ O ₇ C ₁ C ₂	1.6
O ₇ H ₁₃	0.951	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	178.0
C ₁ C ₂	1.424	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	4.2
C ₂ Cl ₈	1.689	Cl ₈ C ₂ C ₁ C ₆	184.7
C ₂ C ₃	1.372	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	348.7
C ₃ H ₉	1.096	H ₉ C ₃ C ₂ C ₁	183.4
C ₃ C ₄	1.497	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	11.1
C ₄ H ₁₀	1.119	H ₁₀ C ₄ C ₃ C ₅	120.2
C ₄ C ₅	1.498	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	356.0
C ₅ H ₁₁	1.095	H ₁₁ C ₅ C ₄ C ₃	190.1
C ₅ C ₆	1.367	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	355.9
C ₆ H ₁₂	1.097	H ₁₂ C ₆ C ₅ C ₄	176.6
C ₆ C ₁	1.426	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	3.9
C ₄ O ₁₄	1.413	O ₁₄ C ₄ C ₃ C ₅	231.6
O ₁₄ H ₁₅	0.949	H ₁₅ O ₁₄ C ₄ C ₅	297.1
Bağ Açıları (°)		Enerji	
H ₁₃ O ₇ C ₁	108.2	ΔH_f (kcal/mol)	-60.977
O ₇ C ₁ C ₆	116.0	E (eV)	-1706.78
C ₁ C ₂ C ₃	121.1		
Cl ₈ C ₂ C ₁	119.2		
C ₂ C ₃ C ₄	121.2		
H ₉ C ₃ C ₂	120.8		
C ₃ C ₄ C ₅	113.7		
H ₁₀ C ₄ O ₁₄	101.9		
C ₄ C ₅ C ₆	122.3		
H ₁₁ C ₅ C ₄	116.8		
C ₅ C ₆ C ₁	120.3		
H ₁₂ C ₆ C ₅	120.7		
C ₆ C ₁ C ₂	120.0		
O ₁₄ C ₄ C ₃	111.8		
H ₁₅ O ₁₄ C ₄	107.0		



Şekil 4.40 1,3-Dihidroksi-2-klorosikloheksadienil (*metal-R*) radikalinin optimum geometrik yapısı



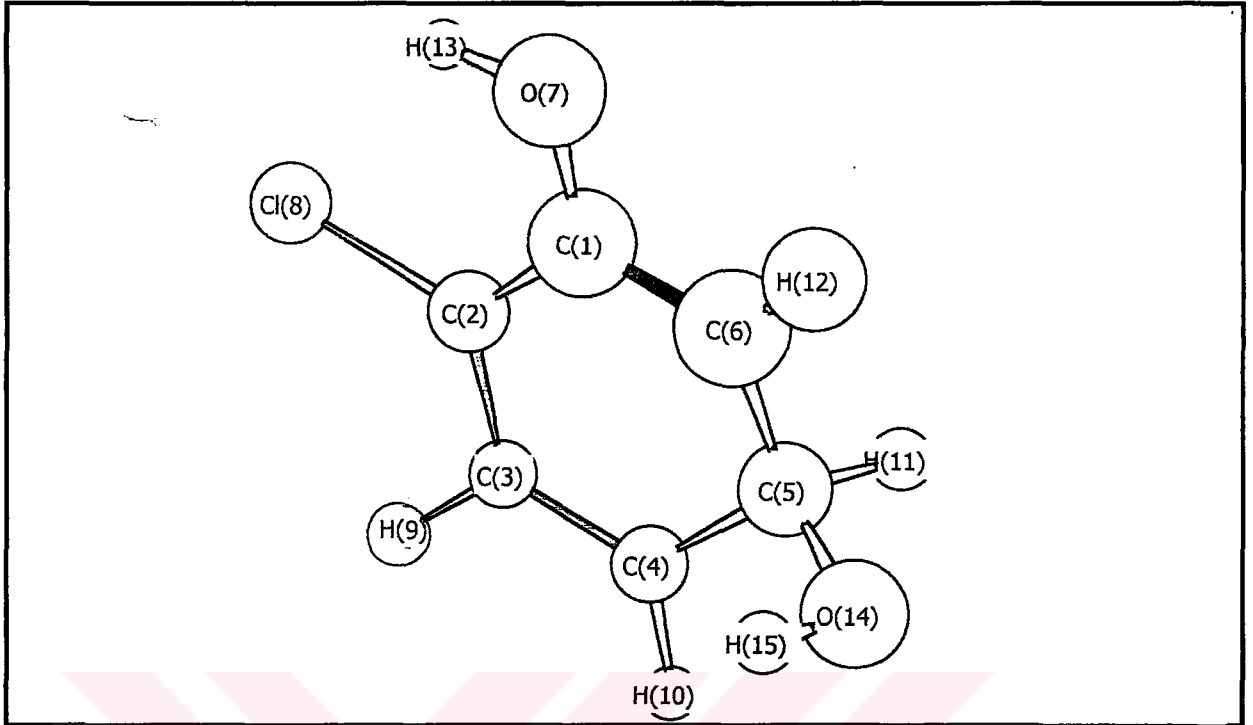
Şekil 4.41 1,4-Dihidroksi-2-klorosikloheksadienil (*para-R*) radikalinin optimum geometrik yapısı

Çizelge 4.45 1,5-Dihidroksi-2-klorosikloheksadienil (*meta*2-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

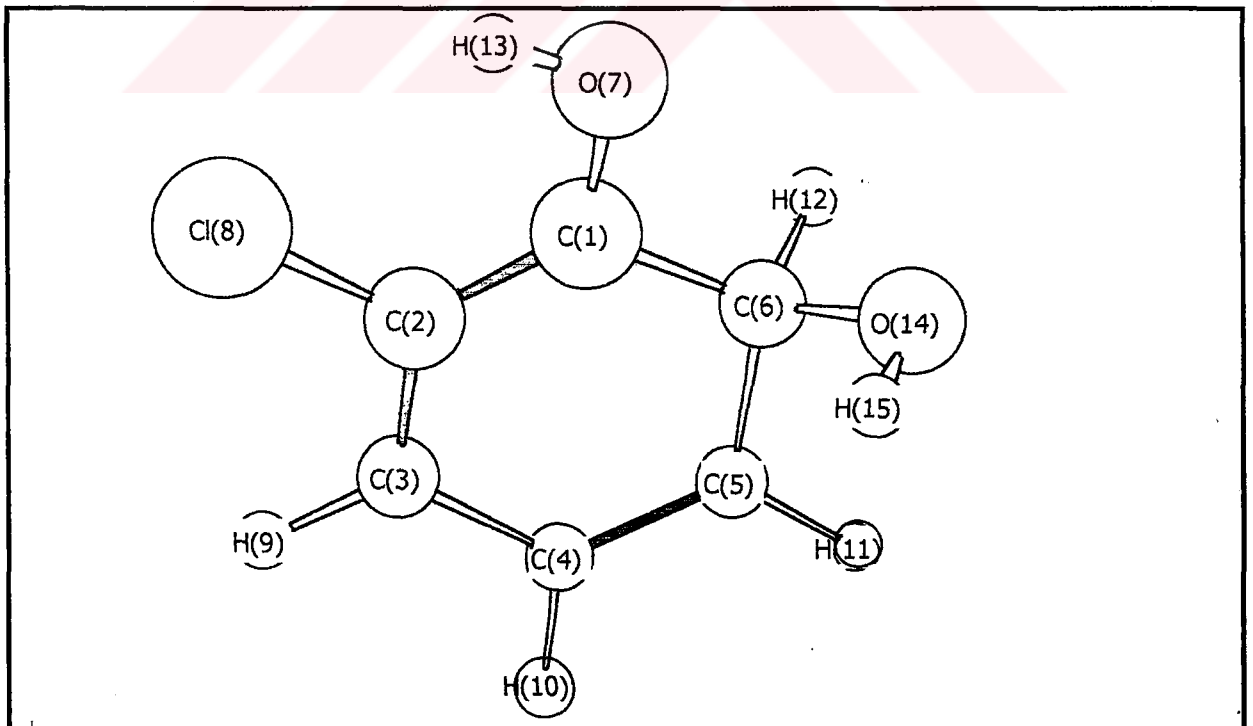
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.367	H ₁₃ O ₇ C ₁ C ₂	359.0
O ₇ H ₁₃	0.950	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	183.7
C ₁ C ₂	1.424	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	356.4
C ₂ Cl ₈	1.671	Cl ₈ C ₂ C ₁ C ₆	181.4
C ₂ C ₃	1.414	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	355.5
C ₃ H ₉	1.096	H ₉ C ₃ C ₂ C ₁	175.7
C ₃ C ₄	1.369	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	11.7
C ₄ H ₁₀	1.095	H ₁₀ C ₄ C ₃ C ₂	176.5
C ₄ C ₅	1.498	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	348.1
C ₅ H ₁₁	1.119	H ₁₁ C ₅ C ₄ C ₆	240.1
C ₅ C ₆	1.495	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	4.8
C ₆ H ₁₂	1.096	H ₁₂ C ₆ C ₅ C ₄	169.4
C ₆ C ₁	1.385	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	3.4
C ₅ O ₁₄	1.413	O ₁₄ C ₅ C ₄ C ₆	128.7
O ₁₄ H ₁₅	0.949	H ₁₅ O ₁₄ C ₅ C ₆	61.9
Bağ Açıları (°)		Enerji	
H ₁₃ O ₇ C ₁	108.1	ΔH_f (kcal/mol)	-60.078
O ₇ C ₁ C ₆	116.2	E (eV)	-1706.74
C ₁ C ₂ C ₃	120.1		
Cl ₈ C ₂ C ₁	120.6		
C ₂ C ₃ C ₄	120.8		
H ₉ C ₃ C ₂	118.3		
C ₃ C ₄ C ₅	121.9		
H ₁₀ C ₄ C ₃	120.8		
C ₄ C ₅ C ₆	114.0		
H ₁₁ C ₅ O ₁₄	102.0		
C ₅ C ₆ C ₁	120.8		
H ₁₂ C ₆ C ₅	117.8		
C ₆ C ₁ C ₂	121.0		
O ₁₄ C ₅ C ₄	111.9		
H ₁₅ O ₁₄ C ₅	107.0		

Çizelge 4.46 1,6-Dihidroksi-2-klorosikloheksadienil (*orto*-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å°)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.352	H ₁₃ O ₇ C ₁ C ₂	0.8
O ₇ H ₁₃	0.952	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	176.0
C ₁ C ₂	1.394	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	1.5
C ₂ Cl ₈	1.689	Cl ₈ C ₂ C ₁ C ₆	182.1
C ₂ C ₃	1.404	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	358.6
C ₃ H ₉	1.095	H ₉ C ₃ C ₂ C ₁	180.8
C ₃ C ₄	1.412	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	357.2
C ₄ H ₁₀	1.096	H ₁₀ C ₄ C ₃ C ₂	178.1
C ₄ C ₅	1.371	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	5.9
C ₅ H ₁₁	1.096	H ₁₁ C ₅ C ₄ C ₃	177.4
C ₅ C ₆	1.500	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	354.3
C ₆ H ₁₂	1.118	H ₁₂ C ₆ C ₅ C ₁	239.4
C ₆ C ₁	1.514	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	2.2
C ₆ O ₁₄	1.410	O ₁₄ C ₆ C ₅ C ₁	127.8
O ₁₄ H ₁₅	0.949	H ₁₅ O ₁₄ C ₆ C ₁	59.6
Bağ Açıları (°)		Enerji	
H ₁₃ O ₇ C ₁	108.5	ΔH_f (kcal/mol)	-60.492
O ₇ C ₁ C ₆	113.9	E (eV)	-1706.76
C ₁ C ₂ C ₃	121.3		
Cl ₈ C ₂ C ₁	120.0		
C ₂ C ₃ C ₄	119.8		
H ₉ C ₃ C ₂	119.6		
C ₃ C ₄ C ₅	121.5		
H ₁₀ C ₄ C ₃	118.4		
C ₄ C ₅ C ₆	122.9		
H ₁₁ C ₅ C ₄	120.7		
C ₅ C ₆ C ₁	112.2		
H ₁₂ C ₆ O ₁₄	102.0		
C ₆ C ₁ C ₂	121.8		
O ₁₄ C ₆ C ₅	111.3		
H ₁₅ O ₁₄ C ₆	107.3		



Şekil 4.42 1,5-Dihidroksi-2-klorosikloheksadienil (*meta2-R*) radikalinin optimum geometrik yapısı



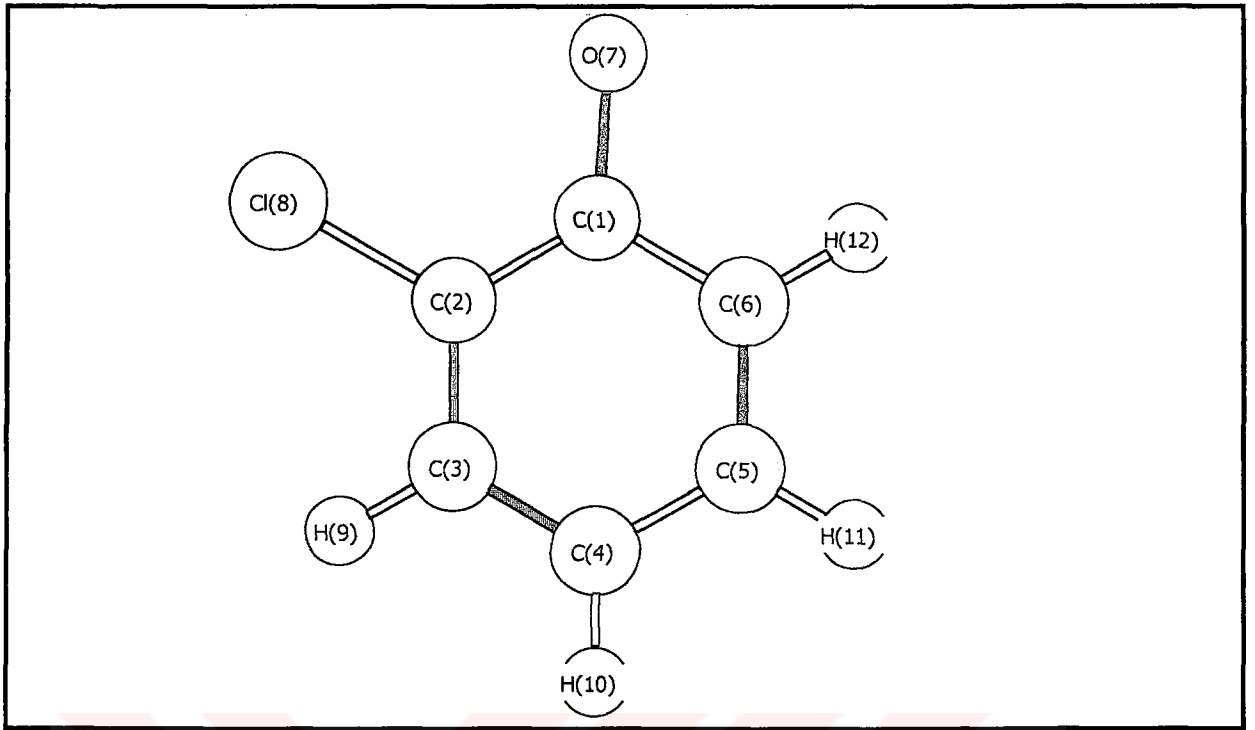
Şekil 4.43 1,6-Dihidroksi-2-klorosikloheksadienil (*orto-R*) radikalinin optimum geometrik yapısı

Çizelge 4.47 2-Klorofenoksil (H-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

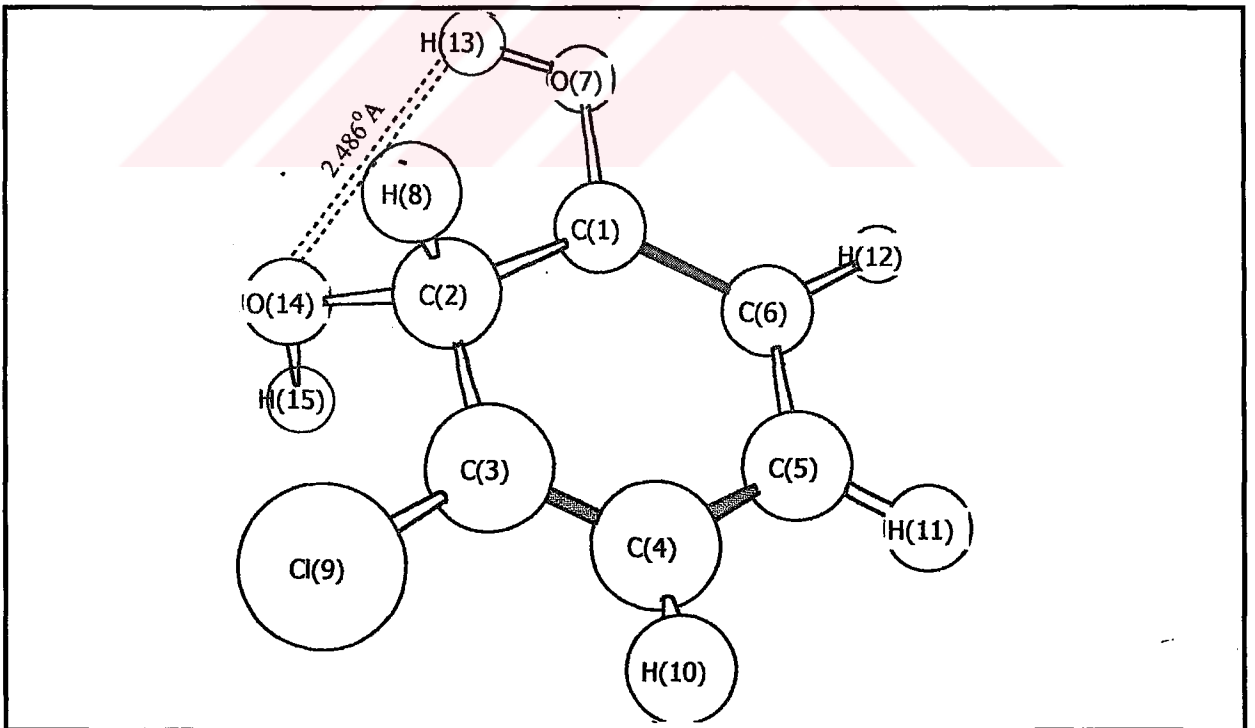
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.230	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	180.0
C ₁ C ₂	1.472	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	0.0
C ₂ Cl ₈	1.654	Cl ₈ C ₂ C ₁ C ₆	180.0
C ₂ C ₃	1.390	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	0.0
C ₃ H ₉	1.096	H ₉ C ₃ C ₂ C ₁	179.9
C ₃ C ₄	1.400	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	0.0
C ₄ H ₁₀	1.095	H ₁₀ C ₄ C ₃ C ₂	179.9
C ₄ C ₅	1.412	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	359.9
C ₅ H ₁₁	1.096	H ₁₁ C ₅ C ₄ C ₃	180.0
C ₅ C ₆	1.374	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	0.0
C ₆ H ₁₂	1.096	H ₁₂ C ₆ C ₅ C ₄	179.9
C ₆ C ₁	1.468	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	0.0
Bağ Açıları (°)		Enerji	
O ₇ C ₁ C ₆	121.8	ΔH _f (kcal/mol)	-3.623
C ₁ C ₂ C ₃	120.5	E (eV)	-1381.71
Cl ₈ C ₂ C ₁	119.1		
C ₂ C ₃ C ₄	120.5		
H ₉ C ₃ C ₂	119.5		
C ₃ C ₄ C ₅	120.6		
H ₁₀ C ₄ C ₃	119.7		
C ₄ C ₅ C ₆	121.0		
H ₁₁ C ₅ C ₄	118.8		
C ₅ C ₆ C ₁	120.6		
H ₁₂ C ₆ C ₅	121.1		
C ₆ C ₁ C ₂	116.4		

Çizelge 4.48 1,2-Dihidroksi-3-klorosikloheksadienil (*ortoI*-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.358	H ₁₃ O ₇ C ₁ C ₂	355.7
O ₇ H ₁₃	0.950	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	181.5
C ₁ C ₂	1.513	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	357.1
C ₂ H ₈	1.119	H ₈ C ₂ C ₁ C ₃	120.8
C ₂ C ₃	1.499	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	357.1
C ₃ Cl ₉	1.666	Cl ₉ C ₃ C ₂ C ₁	185.9
C ₃ C ₄	1.378	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	358.1
C ₄ H ₁₀	1.096	H ₁₀ C ₄ C ₃ C ₂	177.4
C ₄ C ₅	1.408	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	1.8
C ₅ H ₁₁	1.094	H ₁₁ C ₅ C ₄ C ₃	179.0
C ₅ C ₆	1.403	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	2.9
C ₆ H ₁₂	1.096	H ₁₂ C ₆ C ₅ C ₄	182.1
C ₆ C ₁	1.390	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	353.0
O ₁₄ C ₂	2.419	O ₁₄ C ₂ C ₁ C ₃	233.0
H ₁₅ O ₁₄	0.949	H ₁₅ O ₁₄ C ₂ C ₃	303.7
Bağ Açıları (°)		Enerji	
H ₁₃ O ₇ C ₁	108.1	ΔH_f (kcal/mol)	-62.309
O ₇ C ₁ C ₆	116.8	E (eV)	-1706.84
C ₁ C ₂ C ₃	111.8		
H ₈ C ₂ C ₁	109.3		
C ₂ C ₃ C ₄	122.9		
Cl ₉ C ₃ C ₂	116.6		
C ₃ C ₄ C ₅	120.9		
H ₁₀ C ₄ C ₃	119.5		
C ₄ C ₅ C ₆	120.8		
H ₁₁ C ₅ C ₄	119.5		
C ₅ C ₆ C ₁	120.2		
H ₁₂ C ₆ C ₅	119.6		
C ₆ C ₁ C ₂	122.8		
O ₁₄ C ₂ C ₁	111.6		
H ₁₅ O ₁₄ C ₂	107.4		



Şekil 4.44 2-Klorofenoksil radikalinin optimum geometrik yapısı



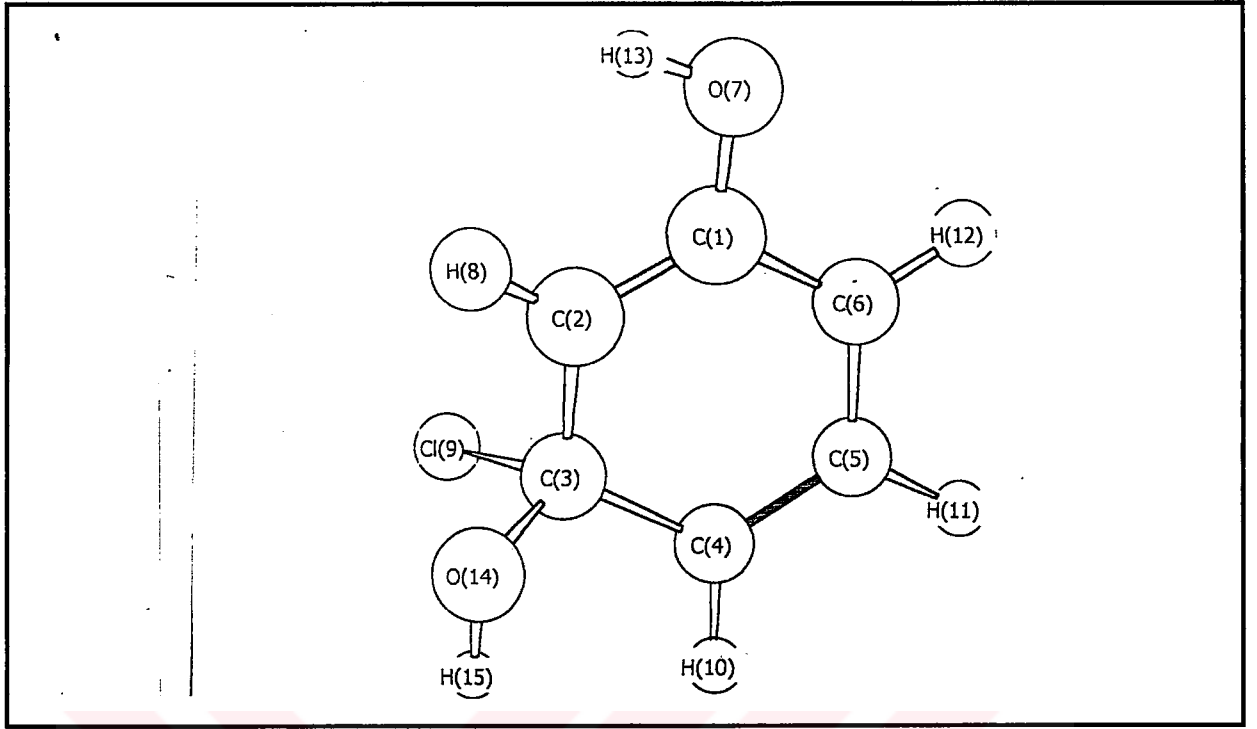
Şekil 4.45 1,2-Dihidroksi-3-klorosikloheksadienil (*orto*)-R radikalinin optimum geometrik yapısı

Çizelge 4.49 1,3-Dihidroksi-3-klorosikloheksadienil (*ipso*-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

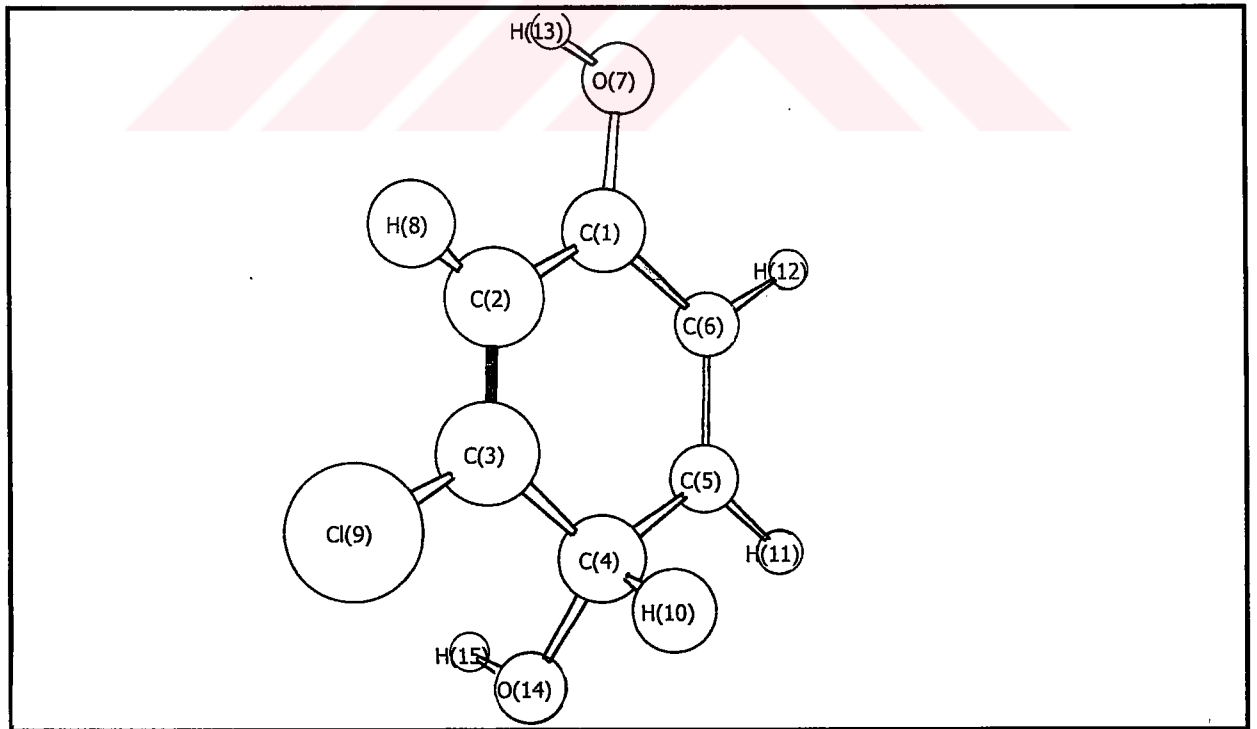
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.366	H ₁₃ O ₇ C ₁ C ₂	358.8
O ₇ H ₁₃	0.949	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	177.6
C ₁ C ₂	1.384	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	7.0
C ₂ H ₈	1.096	H ₈ C ₂ C ₁ C ₆	177.2
C ₂ C ₃	1.484	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	352.9
C ₃ Cl ₉	1.870	Cl ₉ C ₃ C ₂ C ₄	246.0
C ₃ C ₄	1.490	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	2.7
C ₄ H ₁₀	1.095	H ₁₀ C ₄ C ₃ C ₂	174.3
C ₄ C ₅	1.375	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	1.7
C ₅ H ₁₁	1.096	H ₁₁ C ₅ C ₄ C ₃	182.4
C ₅ C ₆	1.407	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	358.3
C ₆ H ₁₂	1.095	H ₁₂ C ₆ C ₅ C ₄	180.7
C ₆ C ₁	1.424	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	357.0
C ₃ O ₁₄	1.396	O ₁₄ C ₃ C ₂ C ₄	131.3
O ₁₄ H ₁₅	0.949	H ₁₅ O ₁₄ C ₃ C ₄	311.0
Bağ Açıları (°)		Enerji	
H ₁₃ O ₇ C ₁	108.1	ΔH_f (kcal/mol)	-60.802
O ₇ C ₁ C ₆	114.7	E (eV)	-1706.77
C ₁ C ₂ C ₃	119.8		
H ₈ C ₂ C ₁	122.5		
C ₂ C ₃ C ₄	115.6		
Cl ₉ C ₃ C ₂	105.2		
C ₃ C ₄ C ₅	121.0		
H ₁₀ C ₄ C ₃	117.9		
C ₄ C ₅ C ₆	121.5		
H ₁₁ C ₅ C ₄	119.7		
C ₅ C ₆ C ₁	119.3		
H ₁₂ C ₆ C ₅	120.4		
C ₆ C ₁ C ₂	122.0		
O ₁₄ C ₃ C ₂	109.1		
H ₁₅ O ₁₄ C ₃	107.2		

Çizelge 4.50 1,4-Dihidroksi-3-klorosikloheksadienil (*para*-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.360	H ₁₃ O ₇ C ₁ C ₂	1.5
O ₇ H ₁₃	0.949	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	178.4
C ₁ C ₂	1.416	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	3.4
C ₂ H ₈	1.097	H ₈ C ₂ C ₁ C ₆	183.6
C ₂ C ₃	1.379	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	351.0
C ₃ Cl ₉	1.665	Cl ₉ C ₃ C ₂ C ₁	182.3
C ₃ C ₄	1.502	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	8.9
C ₄ H ₁₀	1.118	H ₁₀ C ₄ C ₃ C ₅	120.6
C ₄ C ₅	1.499	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	356.7
C ₅ H ₁₁	1.096	H ₁₁ C ₅ C ₄ C ₃	188.1
C ₅ C ₆	1.365	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	356.7
C ₆ H ₁₂	1.097	H ₁₂ C ₆ C ₅ C ₄	177.2
C ₆ C ₁	1.427	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	3.1
C ₄ O ₁₄	1.411	O ₁₄ C ₄ C ₃ C ₅	232.4
O ₁₄ H ₁₅	0.949	H ₁₅ O ₁₄ C ₄ C ₅	297.2
Bağ Açıları (°)		Enerji	
H ₁₃ O ₇ C ₁	108.0	ΔH _f (kcal/mol)	-61.555
O ₇ C ₁ C ₆	115.6	E (eV)	-1706.81
C ₁ C ₂ C ₃	119.6		
H ₈ C ₂ C ₁	120.6		
C ₂ C ₃ C ₄	122.7		
Cl ₉ C ₃ C ₂	120.1		
C ₃ C ₄ C ₅	112.9		
H ₁₀ C ₄ C ₃	108.4		
C ₄ C ₅ C ₆	122.6		
H ₁₁ C ₅ C ₄	116.5		
C ₅ C ₆ C ₁	120.1		
H ₁₂ C ₆ C ₅	120.7		
C ₆ C ₁ C ₂	121.1		
O ₁₄ C ₄ C ₃	111.9		
H ₁₅ O ₁₄ C ₄	107.2		



Şekil 4.46 1,3-Dihidroksi-3-klorosikloheksadienil (*ipso-R*) radikalinin optimum geometrik yapısı



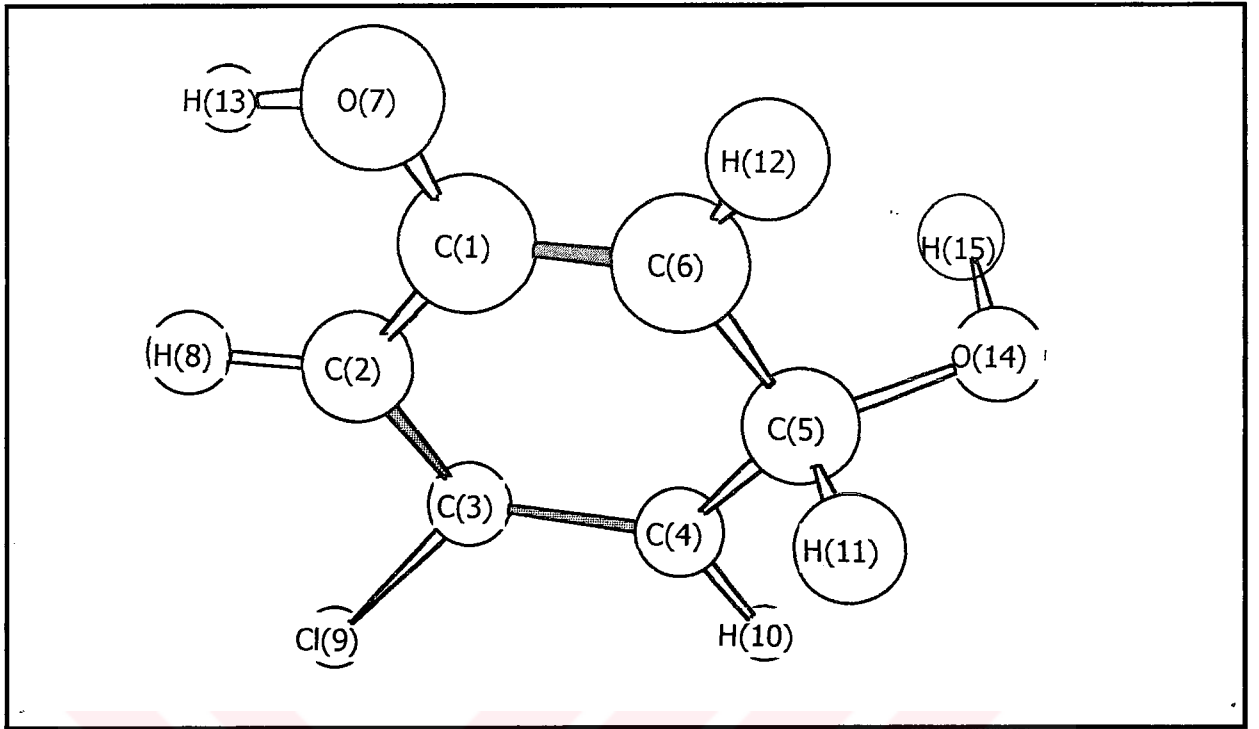
Şekil 4.47 1,4-Dihidroksi-3-klorosikloheksadienil (*para-R*) radikalinin optimum geometrik yapısı

Çizelge 4.51 1,5-Dihidroksi-3-klorosikloheksadienil (*meta*-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

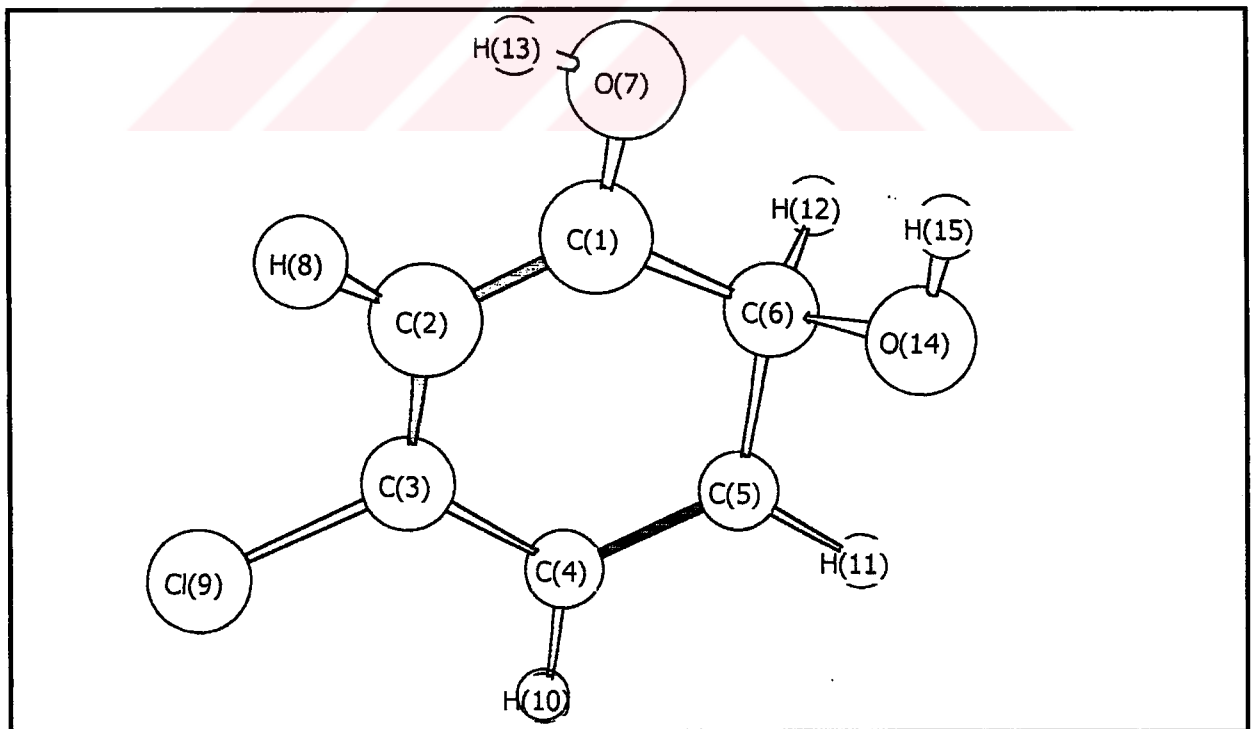
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.369	H ₁₃ O ₇ C ₁ C ₂	0.6
O ₇ H ₁₃	0.949	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	176.0
C ₁ C ₂	1.418	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	3.0
C ₂ H ₈	1.096	H ₈ C ₂ C ₁ C ₆	178.8
C ₂ C ₃	1.411	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	4.7
C ₃ Cl ₉	1.687	Cl ₉ C ₃ C ₂ C ₁	183.9
C ₃ C ₄	1.376	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	348.2
C ₄ H ₁₀	1.096	H ₁₀ C ₄ C ₃ C ₂	183.7
C ₄ C ₅	1.496	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	11.8
C ₅ H ₁₁	1.120	H ₁₁ C ₅ C ₄ C ₆	119.7
C ₅ C ₆	1.495	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	354.9
C ₆ H ₁₂	1.096	H ₁₂ C ₆ C ₅ C ₄	190.6
C ₆ C ₁	1.388	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	357.1
C ₅ O ₁₄	1.412	O ₁₄ C ₅ C ₄ C ₆	231.0
O ₁₄ H ₁₅	0.949	H ₁₅ O ₁₄ C ₅ C ₆	297.7
Bağ Açıları (°)		Enerji	
H ₁₃ O ₇ C ₁	107.9	ΔH _f (kcal/mol)	-59.415
O ₇ C ₁ C ₆	116.0	E (eV)	-1706.72
C ₁ C ₂ C ₃	118.6		
H ₈ C ₂ C ₁	121.5		
C ₂ C ₃ C ₄	122.4		
Cl ₉ C ₃ C ₂	117.9		
C ₃ C ₄ C ₅	120.9		
H ₁₀ C ₄ C ₃	120.0		
C ₄ C ₅ C ₆	114.0		
H ₁₁ C ₅ O ₁₄	102.0		
C ₅ C ₆ C ₁	120.7		
H ₁₂ C ₆ C ₅	117.9		
C ₆ C ₁ C ₂	121.9		
O ₁₄ C ₅ C ₄	112.0		
H ₁₅ O ₁₄ C ₅	107.0		

Çizelge 4.52 1,6-Dihidroksi-3-klorosikloheksadienil (*orto*2-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.360	H ₁₃ O ₇ C ₁ C ₂	4.6
O ₇ H ₁₃	0.950	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	175.9
C ₁ C ₂	1.387	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	2.2
C ₂ H ₈	1.097	H ₈ C ₂ C ₁ C ₆	181.9
C ₂ C ₃	1.406	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	358.0
C ₃ Cl ₉	1.670	Cl ₉ C ₃ C ₂ C ₁	181.0
C ₃ C ₄	1.417	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	357.3
C ₄ H ₁₀	1.096	H ₁₀ C ₄ C ₃ C ₂	177.3
C ₄ C ₅	1.367	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	6.2
C ₅ H ₁₁	1.096	H ₁₁ C ₅ C ₄ C ₃	176.1
C ₅ C ₆	1.498	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	354.0
C ₆ H ₁₂	1.123	H ₁₂ C ₆ C ₅ C ₁	241.6
C ₆ C ₁	1.513	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	2.0
C ₆ O ₁₄	1.417	O ₁₄ C ₆ C ₅ C ₁	124.4
O ₁₄ H ₁₅	0.948	H ₁₅ O ₁₄ C ₆ C ₁	303.2
Bağ Açıları (°)		Enerji	
H ₁₃ O ₇ C ₁	108.2	ΔH_f (kcal/mol)	-60.569
O ₇ C ₁ C ₆	113.5	E (eV)	-1706.77
C ₁ C ₂ C ₃	119.4		
H ₈ C ₂ C ₁	121.5		
C ₂ C ₃ C ₄	121.3		
Cl ₉ C ₃ C ₂	119.3		
C ₃ C ₄ C ₅	120.9		
H ₁₀ C ₄ C ₃	118.4		
C ₄ C ₅ C ₆	122.5		
H ₁₁ C ₅ C ₄	120.7		
C ₅ C ₆ C ₁	112.4		
H ₁₂ C ₆ C ₅	107.4		
C ₆ C ₁ C ₂	122.9		
O ₁₄ C ₆ C ₅	106.7		
H ₁₅ O ₁₄ C ₆	107.0		



Şekil 4.48 1,5-Dihidroksi-3-klorosikloheksadienil (*meta*-R) radikalinin optimum geometrik yapısı



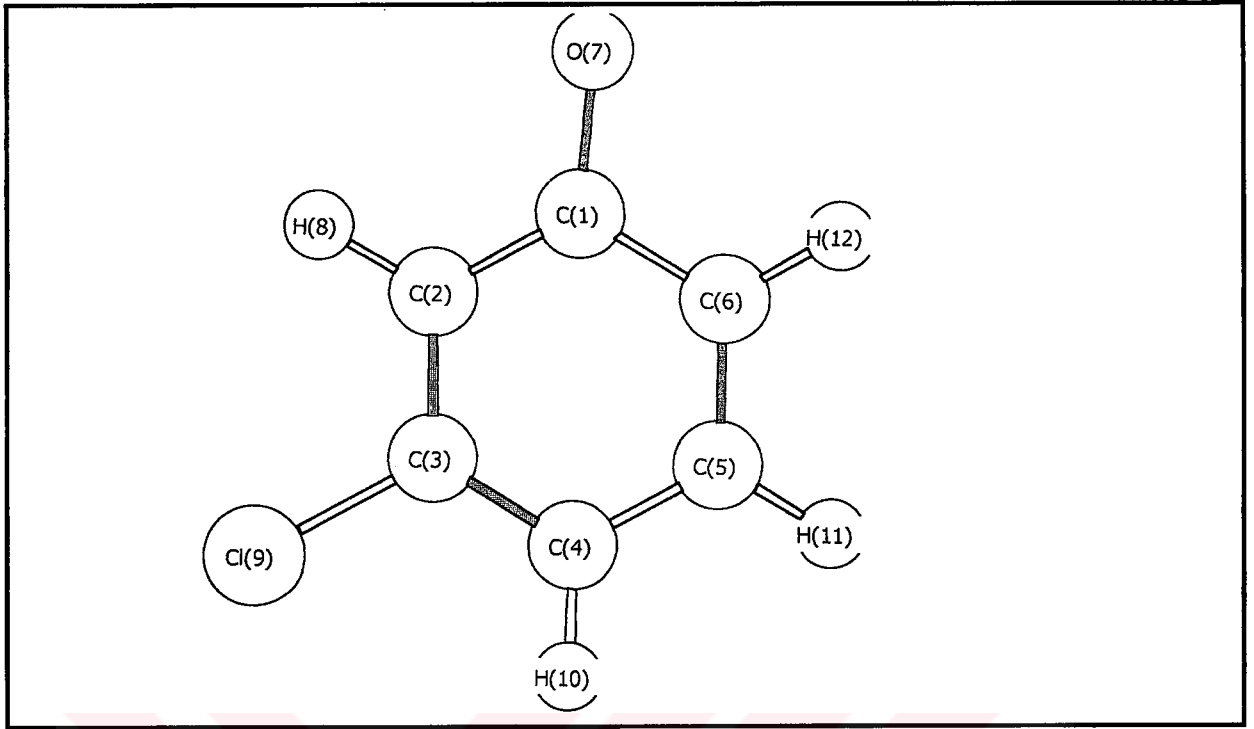
Şekil 4.49 1,6-Dihidroksi-3-klorosikloheksadienil (*orto*2-R) radikalinin optimum geometrik yapısı

Çizelge 4.53 3-Klorofenoksil (H-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

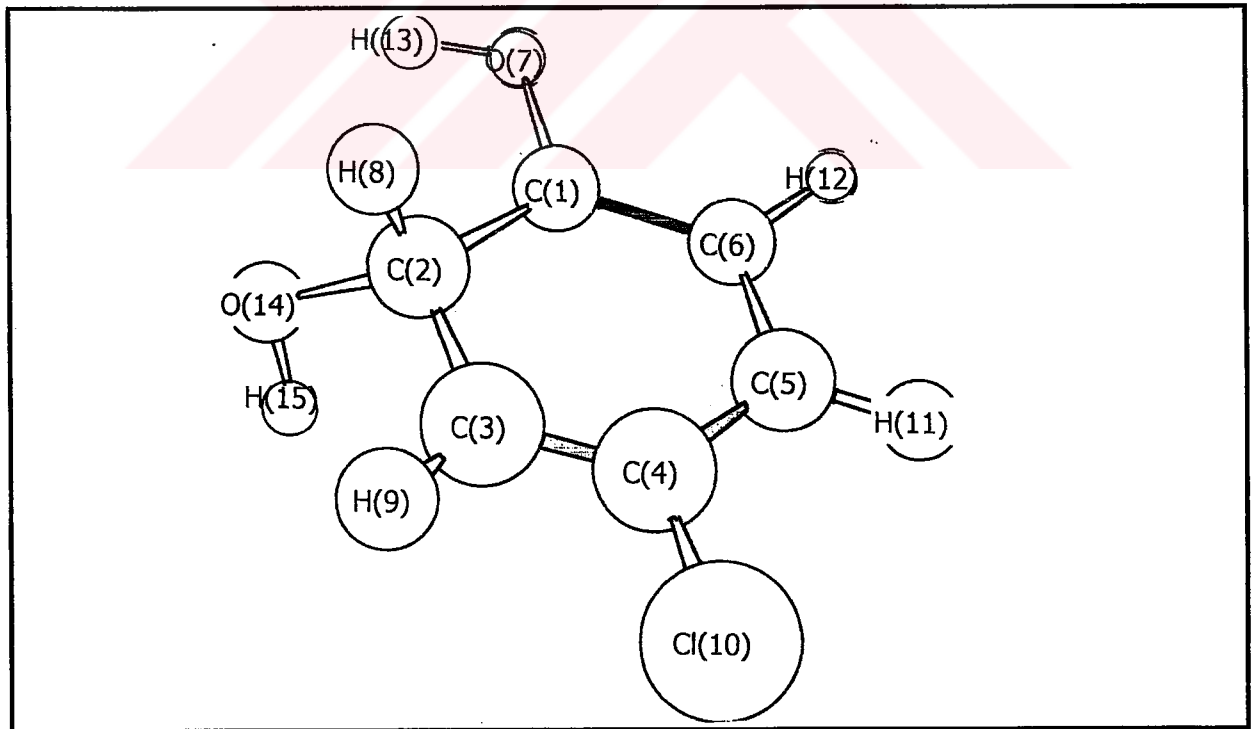
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.233	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	179.9
C ₁ C ₂	1.467	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	359.9
C ₂ H ₈	1.096	H ₈ C ₂ C ₁ C ₆	180.0
C ₂ C ₃	1.381	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	0.0
C ₃ Cl ₉	1.683	Cl ₉ C ₃ C ₂ C ₁	179.9
C ₃ C ₄	1.411	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	0.0
C ₄ H ₁₀	1.095	H ₁₀ C ₄ C ₃ C ₂	180.0
C ₄ C ₅	1.407	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	0.0
C ₅ H ₁₁	1.096	H ₁₁ C ₅ C ₄ C ₃	180.0
C ₅ C ₆	1.379	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	359.9
C ₆ H ₁₂	1.096	H ₁₂ C ₆ C ₅ C ₄	180.0
C ₆ C ₁	1.468	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	0.0
Bağ Açıları (°)		Enerji	
O ₇ C ₁ C ₆	121.5	ΔH_f (kcal/mol)	-3.048
C ₁ C ₂ C ₃	119.6	E (eV)	-1381.68
H ₈ C ₂ C ₁	119.3		
C ₂ C ₃ C ₄	121.7		
Cl ₉ C ₃ C ₂	119.7		
C ₃ C ₄ C ₅	119.8		
H ₁₀ C ₄ C ₃	119.6		
C ₄ C ₅ C ₆	121.1		
H ₁₁ C ₅ C ₄	118.8		
C ₅ C ₆ C ₁	120.4		
H ₁₂ C ₆ C ₅	121.0		
C ₆ C ₁ C ₂	117.2		

Çizelge 4.54 1,2-Dihidroksi-4-klorosikloheksadienil (*orto*-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.357	H ₁₃ O ₇ C ₁ C ₂	356.2
O ₇ H ₁₃	0.950	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	181.9
C ₁ C ₂	1.512	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	8.3
C ₂ H ₈	1.119	H ₈ C ₂ C ₁ C ₃	120.5
C ₂ C ₃	1.495	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	356.4
C ₃ H ₉	1.096	H ₉ C ₃ C ₂ C ₁	187.6
C ₃ C ₄	1.372	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	357.7
C ₄ Cl ₁₀	1.686	Cl ₁₀ C ₄ C ₃ C ₂	177.2
C ₄ C ₅	1.416	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	2.2
C ₅ H ₁₁	1.095	H ₁₁ C ₅ C ₄ C ₃	178.9
C ₅ C ₆	1.399	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	3.5
C ₆ H ₁₂	1.096	H ₁₂ C ₆ C ₅ C ₄	182.6
C ₆ C ₁	1.393	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	351.4
O ₁₄ C ₂	1.413	O ₁₄ C ₂ C ₁ C ₃	232.5
O ₁₄ H ₁₅	0.949	H ₁₅ O ₁₄ C ₂ C ₃	303.1
Bağ Açıları (°)		Enerji	
H ₁₃ O ₇ C ₁	108.0	ΔH_f (kcal/mol)	-62.056
O ₇ C ₁ C ₆	116.7	E (eV)	-1706.83
C ₁ C ₂ C ₃	112.6		
H ₈ C ₂ C ₁	108.9		
C ₂ C ₃ C ₄	121.4		
H ₉ C ₃ C ₂	117.4		
C ₃ C ₄ C ₅	122.5		
Cl ₁₀ C ₄ C ₃	119.4		
C ₄ C ₅ C ₆	119.9		
H ₁₁ C ₅ C ₄	119.5		
C ₅ C ₆ C ₁	120.2		
H ₁₂ C ₆ C ₅	119.6		
C ₆ C ₁ C ₂	122.8		
O ₁₄ C ₂ C ₁	111.7		
H ₁₅ O ₁₄ C ₂	107.3		



Şekil 4.50 3-Klorofenoksil radikalinin optimum geometrik yapısı



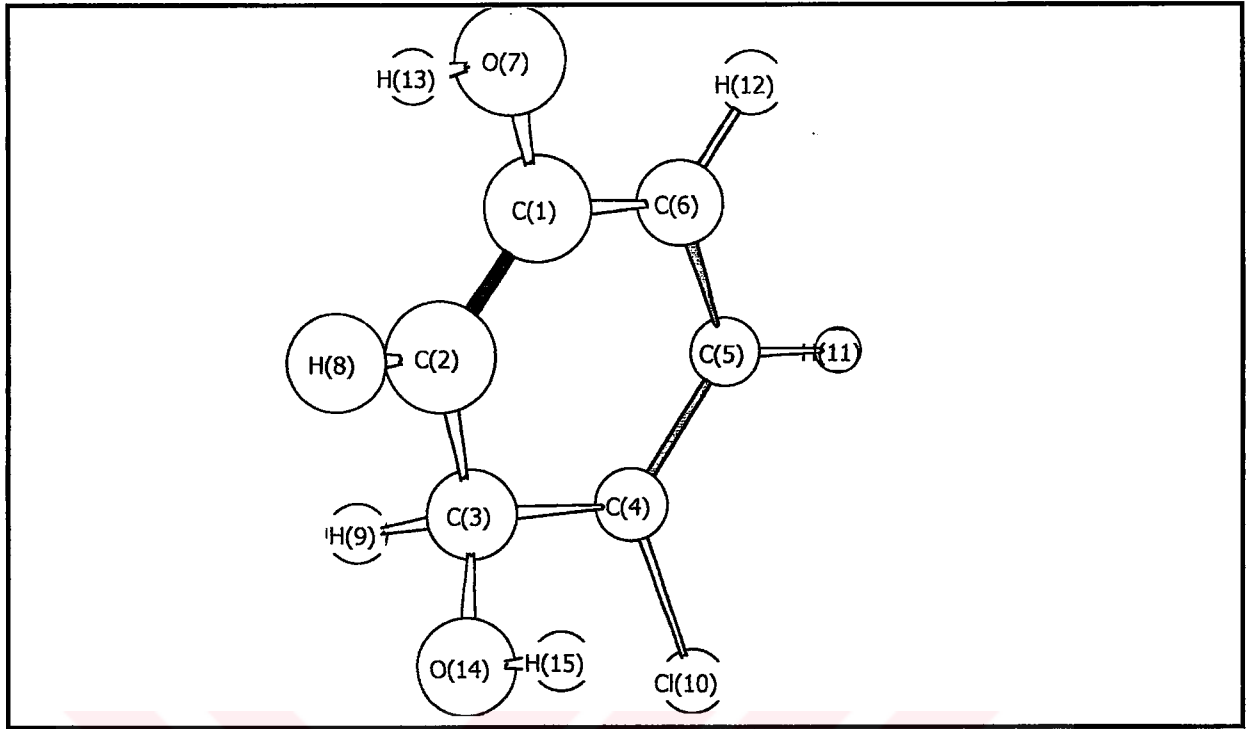
Şekil 4.51 1,2-Dihidroksi-4-klorosikloheksadienil (*orto*-R) radikalinin optimum geometrik yapısı

Çizelge 4.55 1,3-Dihidroksi-4-klorosikloheksadienil (*meta*-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

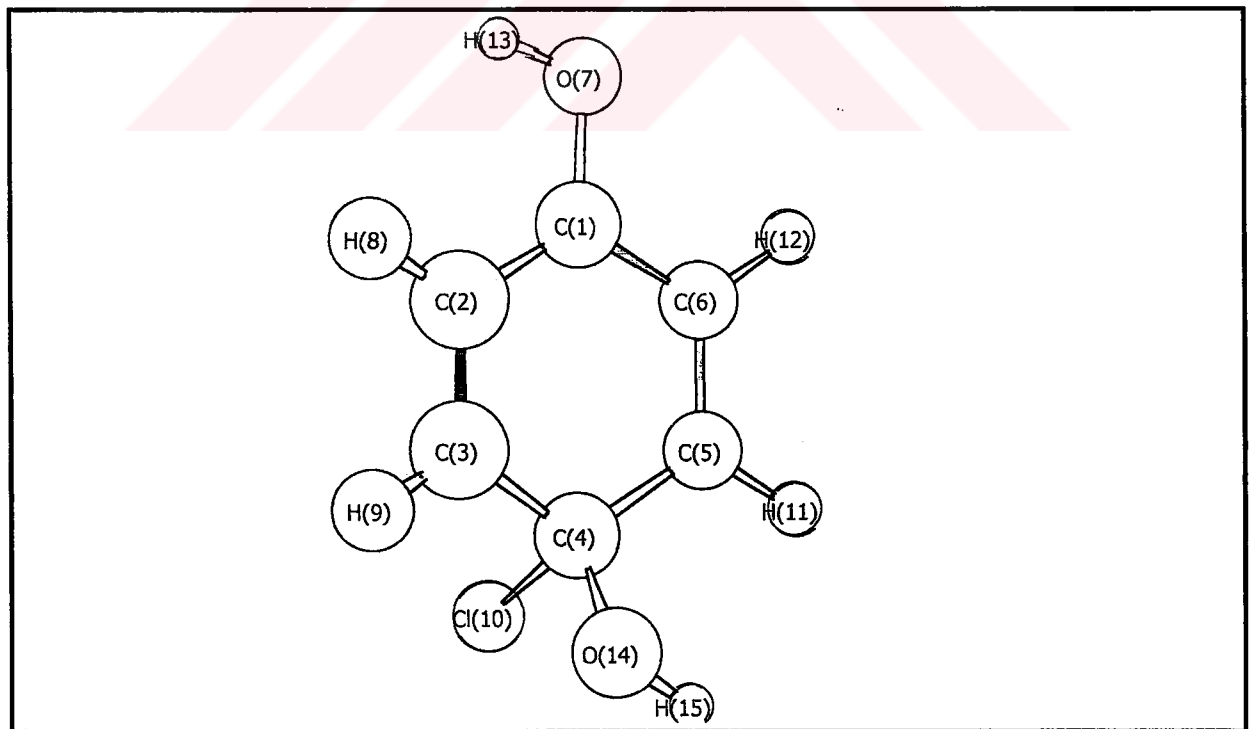
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.368	H ₁₃ O ₇ C ₁ C ₂	359.1
O ₇ H ₁₃	0.949	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	176.8
C ₁ C ₂	1.381	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	9.2
C ₂ H ₈	1.096	H ₈ C ₂ C ₁ C ₆	176.9
C ₂ C ₃	1.496	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	350.6
C ₃ H ₉	1.119	H ₉ C ₃ C ₂ C ₄	239.7
C ₃ C ₄	1.501	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	3.8
C ₄ Cl ₁₀	1.662	Cl ₁₀ C ₄ C ₃ C ₂	171.8
C ₄ C ₅	1.384	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	2.3
C ₅ H ₁₁	1.096	H ₁₁ C ₅ C ₄ C ₃	183.3
C ₅ C ₆	1.400	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	357.6
C ₆ H ₁₂	1.095	H ₁₂ C ₆ C ₅ C ₄	180.9
C ₆ C ₁	1.425	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	356.0
O ₁₄ C ₃	1.411	O ₁₄ C ₃ C ₂ C ₄	127.8
H ₁₅ O ₁₄	0.949	H ₁₅ O ₁₄ C ₃ C ₄	295.8
Bağ Açıları (°)		Enerji	
H ₁₃ O ₇ C ₁	108.0	ΔH_f (kcal/mol)	-60.374
O ₇ C ₁ C ₆	114.6	E (eV)	-1706.75
C ₁ C ₂ C ₃	121.1		
H ₈ C ₂ C ₁	122.0		
C ₂ C ₃ C ₄	113.1		
H ₉ C ₃ C ₂	108.5		
C ₃ C ₄ C ₅	122.5		
Cl ₁₀ C ₄ C ₃	117.2		
C ₄ C ₅ C ₆	121.0		
H ₁₁ C ₅ C ₄	119.5		
C ₅ C ₆ C ₁	119.2		
H ₁₂ C ₆ C ₅	120.5		
C ₆ C ₁ C ₂	122.1		
O ₁₄ C ₃ C ₂	111.9		
H ₁₅ O ₁₄ C ₃	107.1		

Çizelge 4.56 1,4-Dihidroksi-4-klorosikloheksadienil (*ipso*-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.358	H ₁₃ O ₇ C ₁ C ₂	358.0
O ₇ H ₁₃	0.949	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	181.0
C ₁ C ₂	1.423	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	357.2
C ₂ H ₈	1.097	H ₈ C ₂ C ₁ C ₆	177.2
C ₂ C ₃	1.369	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	7.1
C ₃ H ₉	1.096	H ₉ C ₃ C ₂ C ₁	177.5
C ₃ C ₄	1.488	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	352.9
C ₄ Cl ₁₀	1.869	Cl ₁₀ C ₄ C ₃ C ₅	245.6
C ₄ C ₅	1.490	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	2.5
C ₅ H ₁₁	1.096	H ₁₁ C ₅ C ₄ C ₃	174.3
C ₅ C ₆	1.367	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	2.3
C ₆ H ₁₂	1.097	H ₁₂ C ₆ C ₅ C ₄	182.1
C ₆ C ₁	1.425	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	357.7
C ₄ O ₁₄	1.396	O ₁₄ C ₄ C ₃ C ₅	131.0
O ₁₄ H ₁₅	0.949	H ₁₅ O ₁₄ C ₄ C ₅	311.0
Bağ Açıları (°)		Enerji	
H ₁₃ O ₇ C ₁	108.1	ΔH _f (kcal/mol)	-62.425
O ₇ C ₁ C ₆	115.7	E (eV)	-1706.85
C ₁ C ₂ C ₃	120.2		
H ₈ C ₂ C ₁	119.7		
C ₂ C ₃ C ₄	121.1		
H ₉ C ₃ C ₂	121.3		
C ₃ C ₄ C ₅	115.5		
Cl ₁₀ C ₄ C ₃	105.1		
C ₄ C ₅ C ₆	121.3		
H ₁₁ C ₅ C ₄	117.8		
C ₅ C ₆ C ₁	120.0		
H ₁₂ C ₆ C ₅	120.6		
C ₆ C ₁ C ₂	121.2		
O ₁₄ C ₄ C ₃	109.0		
H ₁₅ O ₁₄ C ₄	107.2		



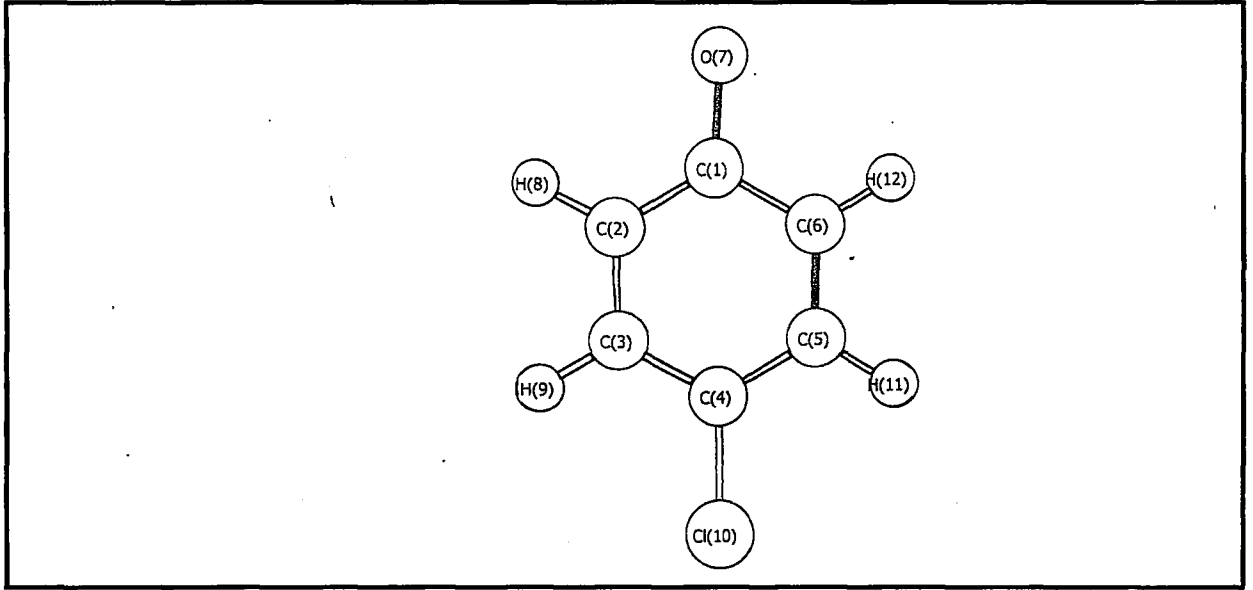
Şekil 4.52 1,3-Dihidroksi-4-klorosikloheksadienil (*meta*-R) radikalinin optimum geometrik yapısı



Şekil 4.53 1,4-Dihidroksi-4-klorosikloheksadienil (*ipso*-R) radikalinin optimum geometrik yapısı

Çizelge 4.57 4-Klorofenoksil (H-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å°)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.232	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	180.0
C ₁ C ₂	1.469	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	0.0
C ₂ H ₈	1.096	H ₈ C ₂ C ₁ C ₆	179.9
C ₂ C ₃	1.374	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	0.0
C ₃ H ₉	1.096	H ₉ C ₃ C ₂ C ₁	180.0
C ₃ C ₄	1.413	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	359.9
C ₄ Cl ₁₀	1.665	Cl ₁₀ C ₄ C ₃ C ₂	180.0
C ₄ C ₅	1.413	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	0.0
C ₅ H ₁₁	1.096	H ₁₁ C ₅ C ₄ C ₃	179.9
C ₅ C ₆	1.374	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	0.0
C ₆ H ₁₂	1.096	H ₁₂ C ₆ C ₅ C ₄	180.0
C ₆ C ₁	1.469	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	359.9
Bağ Açıları (°)		Enerji	
O ₇ C ₁ C ₆	121.4	ΔH _f (kcal/mol)	-4.116
C ₁ C ₂ C ₃	120.4	E (eV)	-1381.73
H ₈ C ₂ C ₁	118.5		
C ₂ C ₃ C ₄	120.3		
H ₉ C ₃ C ₂	120.7		
C ₃ C ₄ C ₅	121.1		
Cl ₁₀ C ₄ C ₃	119.4		
C ₄ C ₅ C ₆	120.3		
H ₁₁ C ₅ C ₄	118.8		
C ₅ C ₆ C ₁	120.4		
H ₁₂ C ₆ C ₅	120.9		
C ₆ C ₁ C ₂	117.1		



Şekil 4.54 4-Klorofenoksil radikalinin optimum geometrik yapısı

Elde edilen değerlerden de görüldüğü gibi hidroksisikloheksadienil tipindeki radikallerin meydana geldikleri aromatik moleküllerden olan geometrik farklılıkları OH radikalının bağlandığı karbon atomu etrafında olmaktadır. Bu karbon atomuna ait olan C-C bağlarının ortalama olarak 0.111 Å^0 uzadıkları, buna karşın bu bağlara komşu olan C-C bağlarının 0.020 Å^0 kısaldığı, reaksiyon merkezine en uzakta bulunan diğer iki C-C bağının ise aynı miktarda uzadığı saptanmıştır. Bu sonuç reaksiyon merkezi olan karbon atomuna ait C-C bağlarının tek bağ, diğerlerinin ise çifte bağ karakteri taşıdığını göstermektedir. Bu etkinin bir sonucu olarak reaksiyon merkezinden çıkan C-H bağlarında 0.022 Å^0 luk bir uzama olmuştur. Ayrıca reaksiyon merkezi etrafındaki H-O-C açıları ortalama olarak 107.0° , C-C-C açıları ise 113.0° 'dir. Bu değerlerde karbon atomunun sp^3 hibrid karbon atomuna dönüştüğünün en belirgin göstergesidir. Katılan OH radikali aromatik halka ile ortalama olarak 52.0° 'lik bir açı yapmaktadır. H-C-O açısı ise ortalama 102.0° olarak hesaplanmıştır. Ayrıca hidroksisikloheksadienil tipindeki radikallerde OH radikalının bağlandığı karbon atomunun halka düzleminde 1.0° - 4.0° saptığı gözlenmiştir. Bunun doğal sonucu olarak aynı karbon atomuna bağlı olan ve reaktantlarda aromatik halka ile aynı düzlemde bulunan hidrojen atomları 50.0° - 74.0° saparak tetrahedral konuma gelmişlerdir.

Çizelge 4.58'deki hidroksisikloheksadienil radikallerine (R) ait enerji değerleri incelendiğinde fenol, nitrofenol ve hidroksifenollere OH radikalının fenolik gruba *orto* pozisyonunda katılması sonucu oluşan radikallerin diğer radikallere kıyasla çok daha dayanıklı oldukları görülmektedir. Klorofenollerde ise bu sonuç değişmekte 2-klorofenol ve 4-klorofenol molekülleri için OH radikalının *ipso* pozisyonunda katılması sonucu oluşan radikaller

Çizelge 4.58 Radikallerin oluşum ısısı (ΔH_f) ve enerji değerleri (E)

Reaksiyon Yolu	ΔH_f (kcal/mol)	E (eV)
Benzen + $\cdot\text{OH}$	-7.913	-1111.44
Fenol + $\cdot\text{OH}$		
<i>orto</i> -R	-55.266	-1405.42
<i>meta</i> -R	-53.149	-1405.33
<i>para</i> -R	-54.483	-1405.38
H-R	3.250	-1080.29
2-NP + $\cdot\text{OH}$		
<i>meta</i> 1-R	-62.477	-2136.76
<i>para</i> -R	-62.549	-2136.76
<i>meta</i> 2-R	-61.493	-2136.72
<i>orto</i> -R	-63.812	-2136.82
H-R	-1.625	-1811.53
3-NP + $\cdot\text{OH}$		
<i>orto</i> 1-R	-62.259	-2136.71
<i>para</i> -R	-61.393	-2136.71
<i>meta</i> -R	-59.560	-2136.63
<i>orto</i> 2-R	-62.227	-2136.71
H-R	-2.258	-1811.56
4-NP + $\cdot\text{OH}$		
<i>orto</i> -R	-62.367	-2136.75
<i>meta</i> -R	-59.964	-2136.65
H-R	-2.378	-1811.56
2-HP + $\cdot\text{OH}$		
<i>orto</i> -R	-99.133	-1699.24
<i>meta</i> -R	-98.755	-1699.23
H-R	-42.462	-1374.20
3-HP + $\cdot\text{OH}$		
<i>orto</i> 1-R	-100.837	-1699.32
<i>orto</i> 2-R	-101.628	-1699.35
<i>meta</i> -R	-97.983	-1699.19
H-R	-41.533	-1374.16
4-HP + $\cdot\text{OH}$		
<i>orto</i> -R	-100.240	-1699.29
H-R	-43.746	-1374.25
2-CP + $\cdot\text{OH}$		
<i>ipso</i> -R	-62.110	-1706.83
<i>meta</i> 1-R	-60.130	-1706.75
<i>para</i> -R	-60.977	-1706.78
<i>meta</i> 2-R	-60.078	-1706.74
<i>orto</i> -R	-60.492	-1706.76
H-R	-3.623	-1381.71
3-CP + $\cdot\text{OH}$		
<i>orto</i> 1-R	-62.309	-1706.84
<i>ipso</i> -R	-60.802	-1706.77
<i>para</i> -R	-61.555	-1706.81
<i>meta</i> -R	-59.415	-1706.72
<i>orto</i> 2-R	-60.569	-1706.77
H-R	-3.048	-1381.68
4-CP + $\cdot\text{OH}$		
<i>orto</i> -R	-62.056	-1706.83
<i>meta</i> -R	-60.374	-1706.75
<i>ipso</i> -R	-62.425	-1706.85
H-R	-4.116	-1381.73

diğerlerine kıyasla daha dayanıklı olmaktadır. 3-Klorofenol molekülü için ise en dayanıklı olan radikal $\cdot\text{OH}$ 'ın hem fenolik gruba hem de klor atomuna *orto* pozisyonunda katılması ile oluşan radikaldir. Diğer iki klorofenole kıyasla farklı sonuç elde edilmesinin nedeni bu radikalde hidrojen bağlarının oluşmasındandır. 1,2-Dihidroksi-3-klorosikloheksadienil (*orto*1-R) radikalinde OH radikalinin oksijen atomu ile fenolik grubun hidrojen atomu arasındaki uzaklık 2.486 Å 'dur. OH Radikalinin *ipso* konumuna katılması ile oluşan 1,3-dihidroksi-3-klorosikloheksadienil (*ipso*-R) radikalinde ise OH radikalinin oksijen atomu ile molekülün kendisine en yakın hidrojen atomu arasındaki uzaklık 2.602 Å 'dur.

Bu nedenle birinci yapı çok daha dayanıklı olmakta OH radikali iki gruba da *orto* pozisyonunda katılmayı tercih etmektedir. Sübstitüentlere göre hidroksisikloheksadienil radikallerinin dayanıklılıkları kıyaslandığında trihidroksisikloheksadienil radikallerinin klor ve nitro içerenlere oranla çok daha dayanıklı oldukları görülmektedir. Bu radikaller hidrojen bağları nedeni ile diğer radikallere kıyasla ortalama 38.0 kcal/mol daha düşük bir enerjiye sahiptirler.

Fenolik gruptan hidrojen koparılması sonucu oluşan fenoksil radikalleri genel olarak benzer yapılara sahiptirler. Aromatik moleküle kıyasla bu radikallerdeki geometrik değişimler C-O bağının kısılması, komşu C-C bağlarının uzaması ve diğer C-C bağlarının kısılması olarak belirlenmiştir. Ortalama olarak C-O bağındaki kısılma miktarı 0.130 Å , komşu C-C bağlarındaki uzama miktarı 0.060 Å , diğer C-C bağlarındaki kısılma miktarı 0.020 Å 'dur. Radikal elektrona sahip oksijen atomu aromatik halka ile yine aynı düzlemde bulunmaktadır.

4.4 Geçiş Konumu Kompleksleri

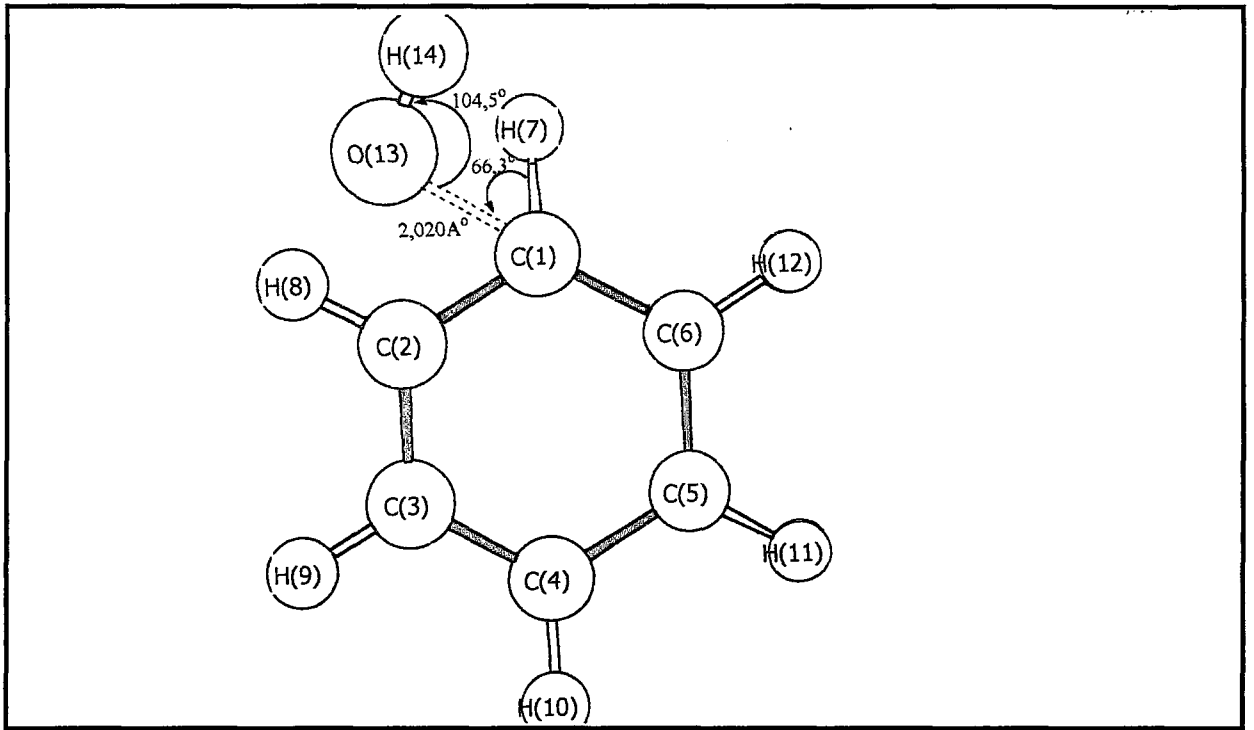
Bu çalışmada incelenmiş olan aromatik molekül + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonlarının Şekil 3.2-3.12'de gösterilmiş olan olası reaksiyon yolları uyarınca toplam 43 adet geçiş konumu kompleksinin varlığı saptanmıştır. Her geçiş konumu kompleksi için PM3 yöntemi kullanılarak moleküler orbital hesaplamaları yapılmış, geometrileri optimize edilmiş ve optimum özellikleri belirlenmiştir. Reaksiyon koordinatı olarak, katılma reaksiyonları için aromatik moleküle yaklaşan OH radikalinin oksijen atomu ile halkadaki karbon atomu arasında oluşmakta olan bağ uzunluğu, hidrojen koparılması reaksiyonları için ise OH radikalinin oksijen atomu ile fenolik hidrojen atomu arasında oluşmakta olan bağın uzunluğu seçilmiştir. Geçiş konumlarına ait hazırlanmış olan Z-matrisleri Ek 1'de gösterilmiştir. Hesaplama sonuçları Çizelge 4.59-4.101'de ve bu sonuçlara göre çizilmiş olan geometrik yapılar ise Şekil 4.55-4.97 de sunulmuştur.

Çizelge 4.59 Benzen + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun geçiş konumu kompleksinin optimum özellikleri

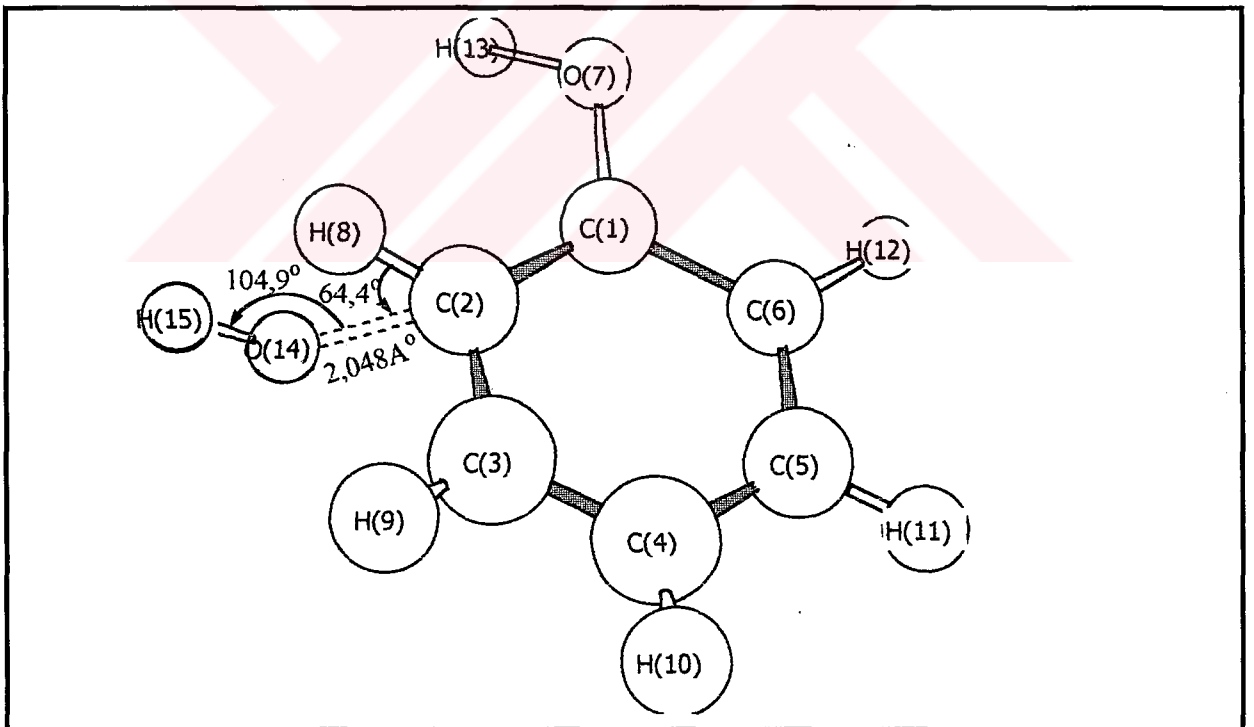
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ H ₇	1.106	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	0.6
C ₁ O ₁₃	2.020	H ₁₄ O ₁₃ C ₁ C ₂	220.2
O ₁₃ H ₁₄	0.941	H ₇ C ₁ C ₆ C ₅	188.2
C ₁ C ₂	1.408	O ₁₃ C ₁ C ₆ C ₂	117.8
C ₂ C ₃	1.392	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	359.7
C ₃ C ₄	1.397	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	0.2
C ₄ C ₅	1.397	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	0.5
C ₅ C ₆	1.391	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	358.6
C ₆ C ₁	1.408	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	1.3
C ₂ H ₈	1.095	H ₈ C ₂ C ₃ C ₄	180.5
C ₃ H ₉	1.095	H ₉ C ₃ C ₄ C ₅	179.8
C ₄ H ₁₀	1.095	H ₁₀ C ₄ C ₅ C ₆	180.2
C ₅ H ₁₁	1.095	H ₁₁ C ₅ C ₆ C ₁	180.5
C ₆ H ₁₂	1.095	H ₁₂ C ₆ C ₁ C ₂	179.4
Bağ Açıları (°)		Enerji	
H ₁₄ O ₁₃ C ₁	104.5	ΔH_f (kcal/mol)	31.896
O ₁₃ C ₁ H ₇	66.3	E (eV)	-1109.71
H ₇ C ₁ C ₆	120.0	ν (cm ⁻¹)	-343.20
O ₁₃ C ₁ C ₆	106.2		
C ₁ C ₂ C ₃	120.0		
C ₂ C ₃ C ₄	120.1		
C ₃ C ₄ C ₅	120.1		
C ₄ C ₅ C ₆	120.1		
C ₅ C ₆ C ₁	120.0		
C ₆ C ₁ C ₂	119.4		
H ₈ C ₂ C ₃	120.2		
H ₉ C ₃ C ₄	119.8		
H ₁₀ C ₄ C ₅	119.9		
H ₁₁ C ₅ C ₆	119.9		
H ₁₂ C ₆ C ₁	119.7		

Çizelge 4.60 Fenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun *orto*-kompleksinin optimum özellikleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₂ H ₈	1.107	H ₁₅ O ₁₄ C ₂ C ₃	93.8
C ₁ C ₂	1.416	O ₁₄ C ₂ C ₁ C ₃	240.2
C ₂ O ₁₄	2.047	H ₈ C ₂ C ₁ C ₆	171.3
O ₁₄ H ₁₅	0.940	C ₂ C ₃ C ₄ H ₁₀	180.4
C ₂ C ₃	1.406	C ₃ C ₄ C ₅ H ₁₁	179.9
C ₃ C ₄	1.389	C ₄ C ₅ C ₆ H ₁₂	180.0
C ₄ C ₅	1.399	C ₅ C ₆ C ₁ O ₇	179.7
C ₅ C ₆	1.391	C ₁ C ₂ C ₃ H ₉	180.1
C ₆ C ₁	1.406	H ₁₃ O ₇ C ₁ C ₆	167.1
C ₃ H ₉	1.095	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	359.7
C ₄ H ₁₀	1.095	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	0.4
C ₅ H ₁₁	1.095	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	359.7
C ₆ H ₁₂	1.096	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	359.8
C ₁ O ₇	1.364	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	0.3
O ₇ H ₁₃	0.950		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
C ₁ C ₂ C ₃	118.3	ΔH_f (kcal/mol)	-14.121
C ₁ C ₂ H ₈	120.9	E (eV)	-1403.63
C ₂ O ₁₄ H ₁₅	104.9	ν (cm ⁻¹)	-284.86
O ₁₄ C ₂ H ₈	64.4		
O ₁₄ C ₂ C ₁	104.5		
C ₂ C ₃ C ₄	120.6		
C ₃ C ₄ C ₅	120.3		
C ₄ C ₅ C ₆	120.5		
C ₅ C ₆ C ₁	119.1		
C ₆ C ₁ C ₂	120.9		
C ₆ C ₁ O ₇	116.7		
C ₁ C ₂ H ₈	120.9		
C ₂ C ₃ H ₉	119.2		
C ₃ C ₄ H ₁₀	119.9		
C ₄ C ₅ H ₁₁	119.7		
C ₅ C ₆ H ₁₂	120.6		
O ₇ C ₁ C ₂	122.8		
H ₁₃ O ₇ C ₁	107.8		



Şekil 4.55 Benzen + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun geçiş konumu kompleksi



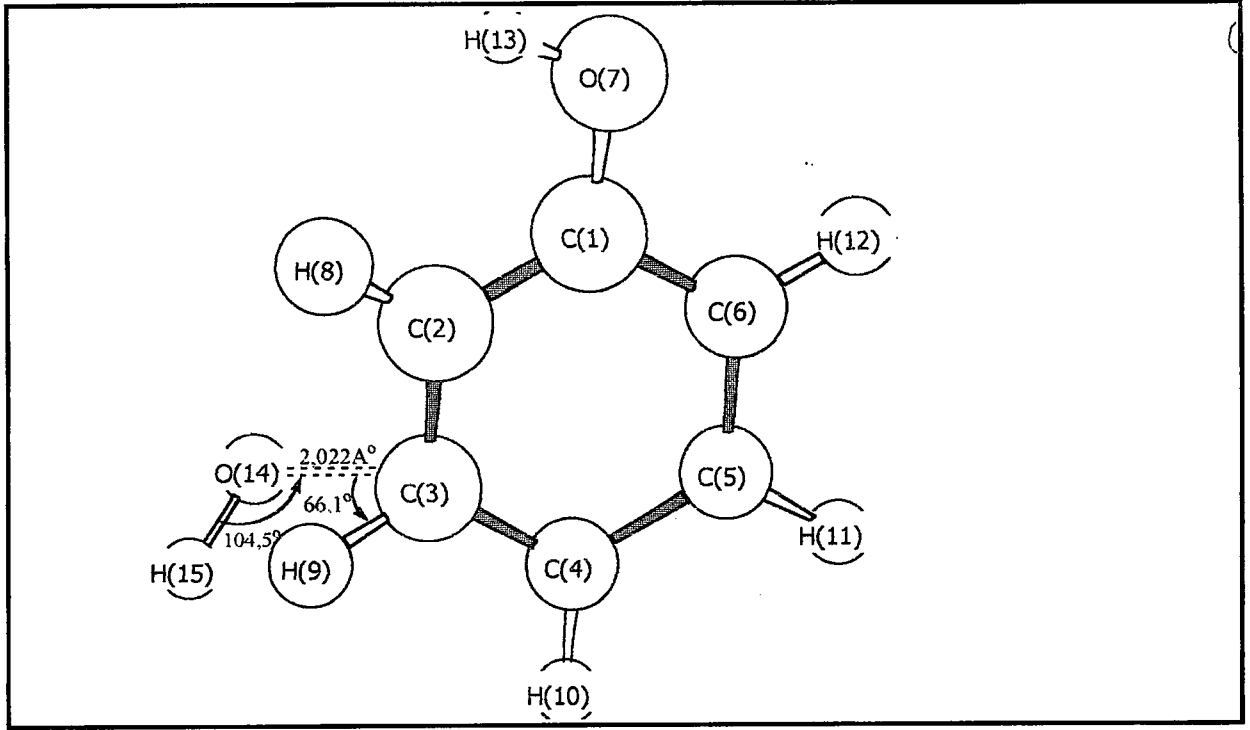
Şekil 4.56 Fenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *orto*-kompleksi

Çizelge 4.61 Fenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun *meta*-kompleksinin optimum özellikleri

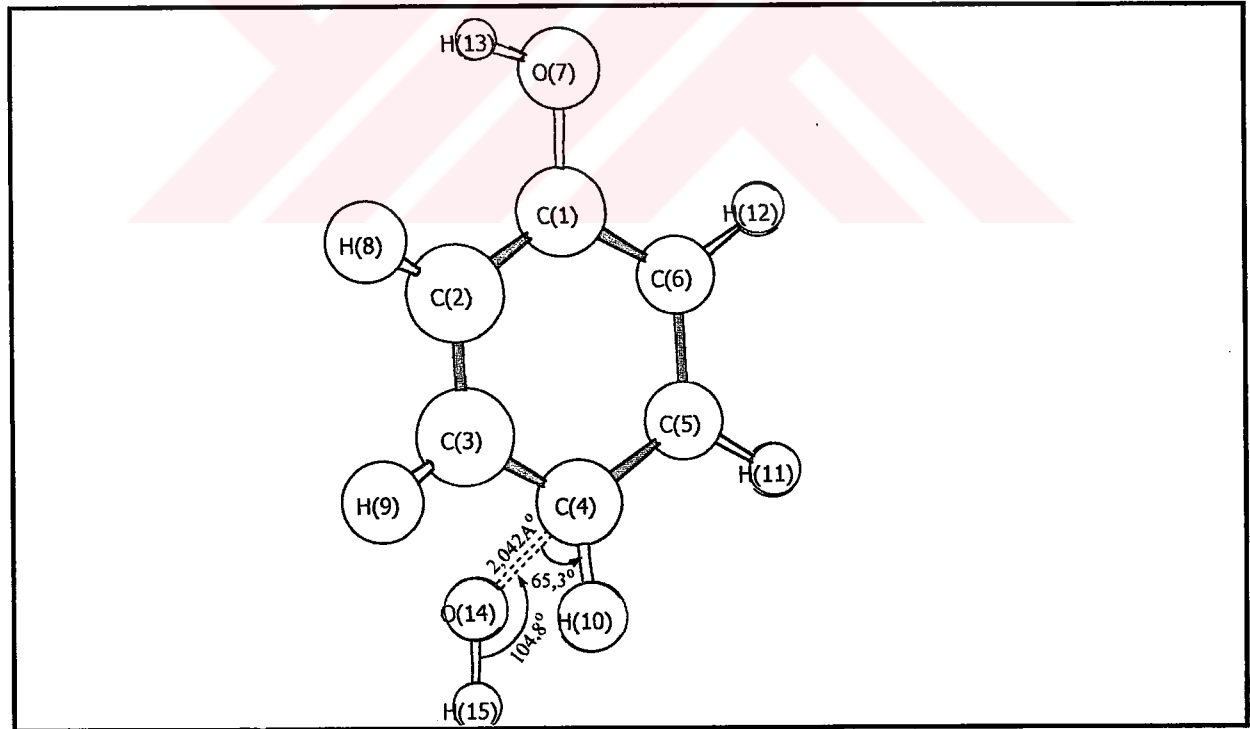
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₃ H ₉	1.106	H ₁₅ O ₁₄ C ₃ C ₄	91.1
C ₂ C ₃	1.406	O ₁₄ C ₃ C ₂ C ₄	241.0
C ₃ O ₁₄	2.022	H ₉ C ₃ C ₂ C ₁	172.1
O ₁₄ H ₁₅	0.940	C ₃ C ₄ C ₅ H ₁₁	180.4
C ₁ C ₂	1.402	C ₄ C ₅ C ₆ H ₁₂	180.2
C ₃ C ₄	1.408	C ₅ C ₆ C ₁ O ₇	179.6
C ₄ C ₅	1.393	C ₆ C ₁ C ₂ H ₈	180.4
C ₅ C ₆	1.394	C ₁ C ₂ C ₃ H ₉	172.1
C ₆ C ₁	1.409	C ₂ C ₃ C ₄ H ₁₀	179.5
C ₂ H ₈	1.096	H ₁₃ O ₇ C ₁ C ₂	356.8
C ₃ H ₉	1.106	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	1.5
C ₄ H ₁₀	1.095	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	358.7
C ₅ H ₁₁	1.095	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	0.4
C ₆ H ₁₂	1.096	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	0.1
C ₁ O ₇	1.368	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	0.1
O ₇ H ₁₃	0.949	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	358.9
Bağ Açıları (°)		Enerji	
C ₂ C ₃ C ₄	119.7	ΔH_f (kcal/mol)	-13.318
C ₂ C ₃ H ₉	119.5	E (eV)	-1403.59
C ₃ O ₁₄ H ₁₅	104.5	ν (cm ⁻¹)	-336.36
O ₁₄ C ₃ H ₉	66.1		
O ₁₄ C ₃ C ₂	104.5		
C ₁ C ₂ C ₃	119.1		
C ₃ C ₄ C ₅	120.2		
C ₄ C ₅ C ₆	120.6		
C ₅ C ₆ C ₁	119.0		
C ₆ C ₁ C ₂	121.0		
C ₃ C ₄ H ₁₀	119.6		
C ₄ C ₅ H ₁₁	119.8		
C ₅ C ₆ H ₁₂	120.6		
C ₁ C ₂ H ₈	121.1		
O ₇ C ₁ C ₂	123.0		
H ₁₃ O ₇ C ₁	107.8		

Çizelge 4.62 Fenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun *para*-kompleksinin optimum özellikleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₄ H ₁₀	1.105	H ₁₅ O ₁₄ C ₄ C ₃	258.9
C ₃ C ₄	1.406	O ₁₄ C ₄ C ₃ C ₅	241.7
C ₄ O ₁₄	2.041	H ₁₀ C ₄ C ₃ C ₂	172.6
O ₁₄ H ₁₅	0.940	C ₁ C ₂ C ₃ H ₉	180.2
C ₁ C ₂	1.408	C ₂ C ₃ C ₄ H ₁₀	172.6
C ₂ C ₃	1.389	C ₃ C ₄ C ₅ H ₁₁	179.8
C ₄ C ₅	1.408	C ₄ C ₅ C ₆ H ₁₂	180.4
C ₅ C ₆	1.388	C ₅ C ₆ C ₁ O ₇	179.9
C ₆ C ₁	1.409	C ₆ C ₁ C ₂ H ₈	179.8
C ₂ H ₈	1.096	H ₁₃ O ₇ C ₁ C ₆	178.6
C ₃ H ₉	1.095		
C ₅ H ₁₁	1.095		
C ₆ H ₁₂	1.096		
C ₁ O ₇	1.365		
O ₇ H ₁₃	0.949		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
C ₃ C ₄ C ₅	119.6	ΔH_f (kcal/mol)	-13.784
C ₃ C ₄ H ₁₀	120.0	E (eV)	-1403.62
C ₄ O ₁₄ H ₁₅	104.8	ν (cm ⁻¹)	-302.35
O ₁₄ C ₄ H ₁₀	65.3		
O ₁₄ C ₄ C ₃	105.8		
C ₄ C ₅ C ₆	120.6		
C ₅ C ₆ C ₁	119.0		
C ₆ C ₁ C ₂	120.9		
C ₁ C ₂ C ₃	119.1		
C ₂ C ₃ C ₄	120.5		
C ₄ C ₅ H ₁₁	119.5		
C ₅ C ₆ H ₁₂	120.6		
C ₆ C ₁ O ₇	116.0		
C ₁ C ₂ H ₈	120.7		
C ₂ C ₃ H ₉	119.8		
O ₇ C ₁ C ₂	122.9		
H ₁₃ O ₇ C ₁	107.9		
H ₁₀ C ₄ C ₅	119.8		



Şekil 4.57 Fenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *meta*-kompleksi



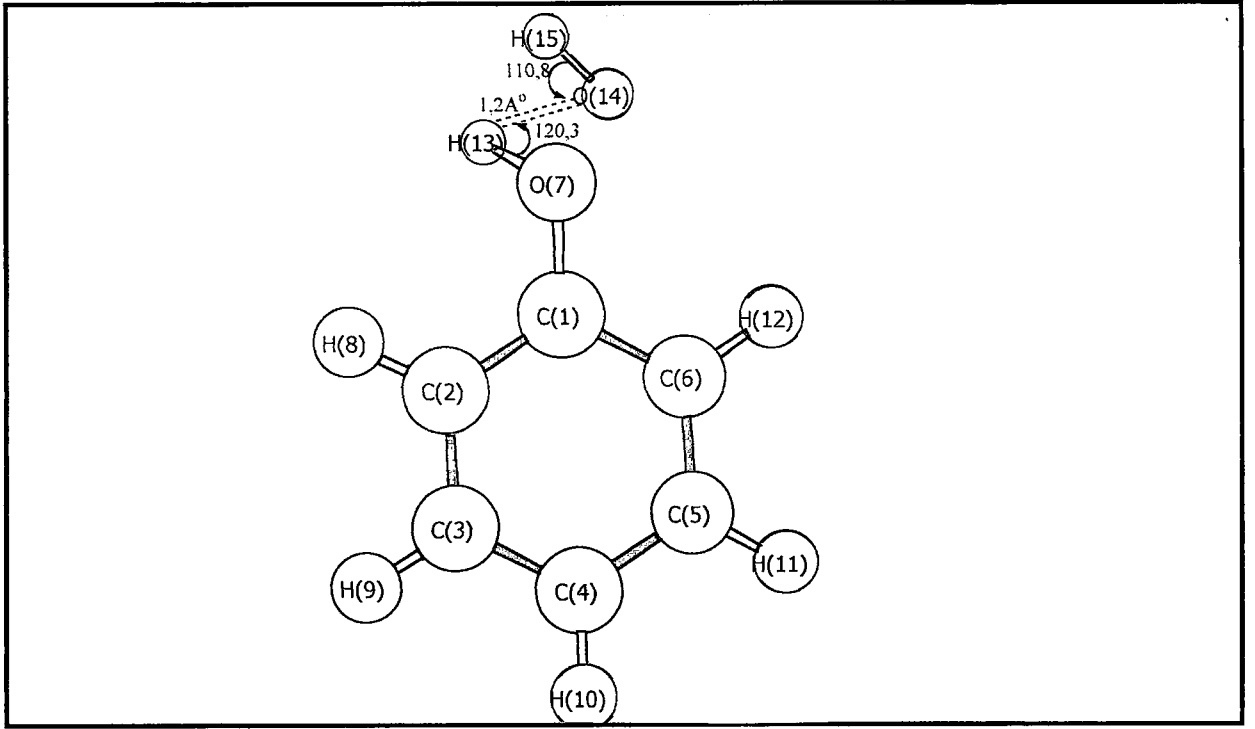
Şekil 4.58 Fenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *para*-kompleksi

Çizelge 4.63 Fenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun H-kompleksinin optimum özellikleri

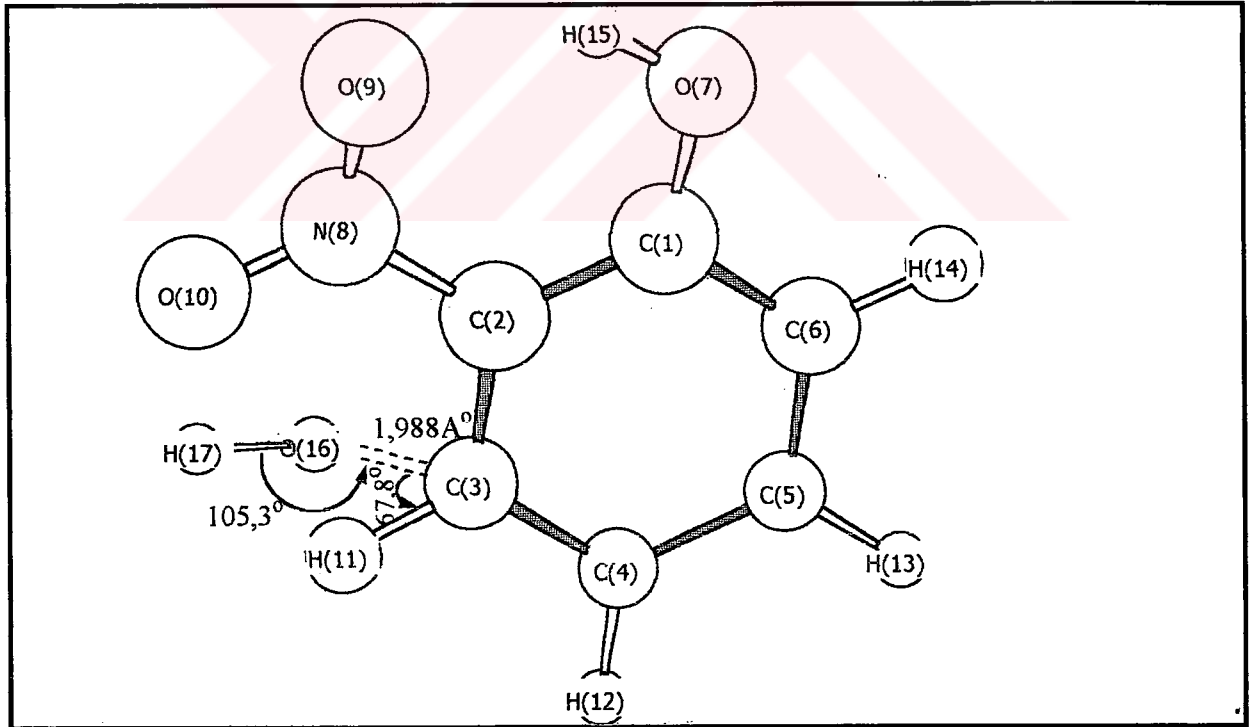
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.349	O ₇ C ₁ C ₂ C ₃	184.6
C ₁ C ₂	1.413	H ₈ C ₂ C ₃ C ₄	179.2
C ₂ C ₃	1.390	H ₉ C ₃ C ₄ C ₅	179.4
C ₃ C ₄	1.397	H ₁₀ C ₄ C ₅ C ₆	179.7
C ₄ C ₅	1.396	H ₁₁ C ₅ C ₆ C ₁	180.7
C ₅ C ₆	1.391	H ₁₂ C ₆ C ₁ C ₂	178.7
C ₆ C ₁	1.412	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	359.5
C ₂ H ₈	1.096	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	359.5
C ₃ H ₉	1.095	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	0.0
C ₄ H ₁₀	1.095	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	1.1
C ₅ H ₁₁	1.095	H ₁₃ O ₇ C ₁ C ₂	309.7
C ₆ H ₁₂	1.095	O ₁₄ H ₁₃ O ₇ C ₁	261.5
O ₇ H ₁₃	1.024	H ₁₅ O ₁₄ H ₁₃ O ₇	303.4
H ₁₃ O ₁₄	1.263		
O ₁₄ H ₁₅	0.940		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
O ₇ C ₁ C ₂	121.1	ΔH_f (kcal/mol)	-6.992
H ₈ C ₂ C ₃	120.5	E (eV)	-5732.97
H ₉ C ₃ C ₄	119.7	ν (cm ⁻¹)	-2157.37
H ₁₀ C ₄ C ₅	119.8		
H ₁₁ C ₅ C ₆	119.7		
H ₁₂ C ₆ C ₁	120.2		
C ₁ C ₂ C ₃	119.0		
C ₂ C ₃ C ₄	120.4		
C ₃ C ₄ C ₅	120.3		
C ₄ C ₅ C ₆	120.5		
C ₅ C ₆ C ₁	119.0		
C ₆ C ₁ C ₂	120.6		
H ₁₃ O ₇ C ₁	112.1		
O ₁₄ H ₁₃ O ₇	120.8		
H ₁₅ O ₁₄ H ₁₃	110.8		

Çizelge 4.64 2-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun *metal*-kompleksinin optimum özellikleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₂ C ₃	1.427	H ₁₇ O ₁₆ C ₃ C ₄	148.3
C ₃ H ₁₁	1.111	O ₁₆ C ₃ C ₂ C ₄	243.2
C ₃ O ₁₆	1.988	H ₁₁ C ₃ C ₂ C ₁	171.5
O ₁₆ H ₁₇	0.942	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	0.9
C ₁ C ₂	1.409	N ₈ C ₂ C ₁ C ₆	179.5
C ₃ C ₄	1.400	O ₉ N ₈ C ₂ C ₁	359.5
C ₄ C ₅	1.400	O ₁₀ N ₈ C ₂ C ₁	179.9
C ₅ C ₆	1.384	H ₁₁ C ₃ C ₄ C ₅	188.5
C ₆ C ₁	1.421	H ₁₂ C ₄ C ₅ C ₆	179.3
C ₂ N ₈	1.477	H ₁₃ C ₅ C ₆ C ₁	180.4
N ₈ O ₉	1.228	H ₁₄ C ₆ C ₁ C ₂	179.8
N ₈ O ₁₀	1.212	H ₁₅ O ₇ C ₁ C ₂	358.8
C ₄ H ₁₂	1.096	O ₇ C ₁ C ₂ C ₃	179.3
C ₅ H ₁₃	1.096	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	357.5
C ₆ H ₁₄	1.097	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	0.9
C ₁ O ₇	1.349		
O ₇ H ₁₅	0.963		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
C ₂ C ₃ C ₄	119.5	ΔH_f (kcal/mol)	-24.193
H ₁₁ C ₃ C ₂	120.0	E (eV)	-2135.09
H ₁₇ O ₁₆ C ₃	105.3	ν (cm ⁻¹)	-453.50
O ₁₆ C ₃ C ₂	108.0		
O ₁₆ C ₃ H ₁₁	67.8		
C ₁ C ₂ N ₈	121.1		
C ₂ N ₈ O ₉	117.8		
C ₂ N ₈ O ₁₀	121.2		
C ₁ C ₂ C ₃	119.0		
C ₂ C ₃ C ₄	119.5		
C ₃ C ₄ C ₅	120.6		
C ₄ C ₅ C ₆	120.6		
C ₅ C ₆ C ₁	119.7		
C ₆ C ₁ C ₂	120.2		
H ₁₁ C ₃ C ₄	119.4		
H ₁₂ C ₄ C ₅	119.9		
H ₁₃ C ₅ C ₆	119.7		
H ₁₄ C ₆ C ₁	119.4		
H ₁₅ O ₇ C ₁	109.9		
O ₇ C ₁ C ₆	114.9		



Şekil 4.59 Fenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H-kompleksi



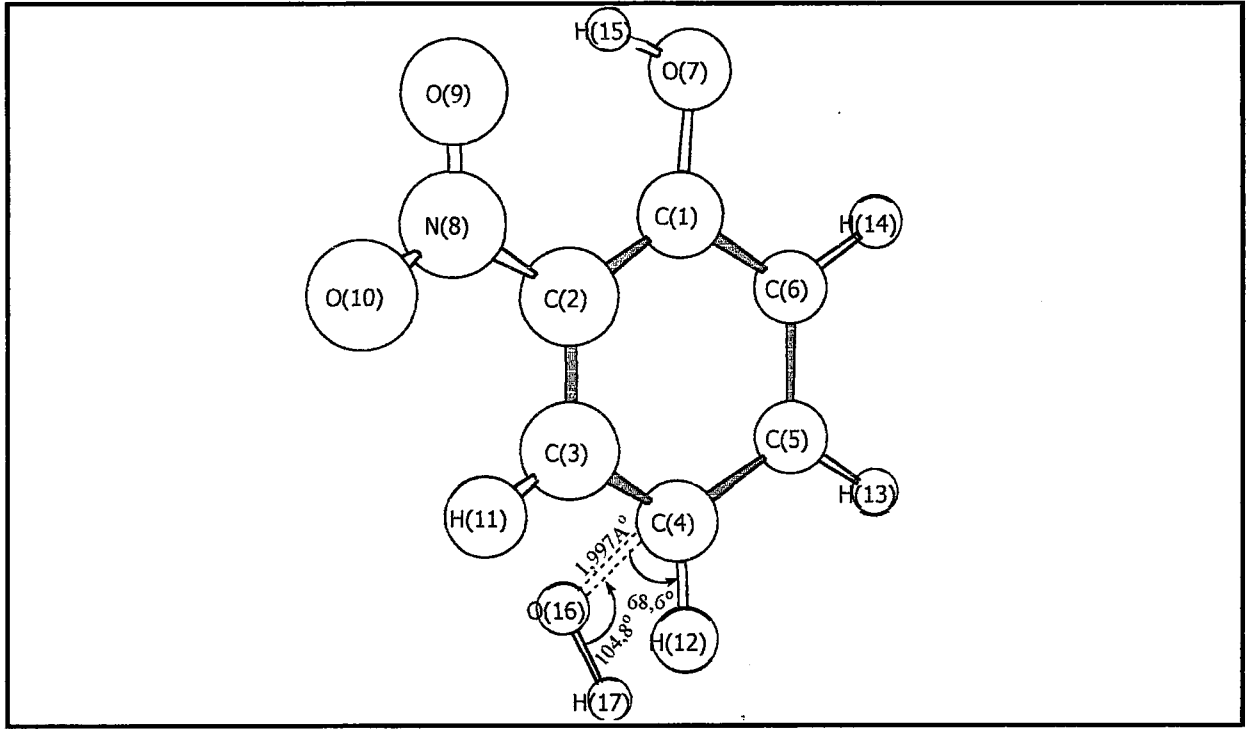
Şekil 4.60 2-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *metal*-kompleksi

Çizelge 4.65 2-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun *para*-kompleksinin optimum özellikleri

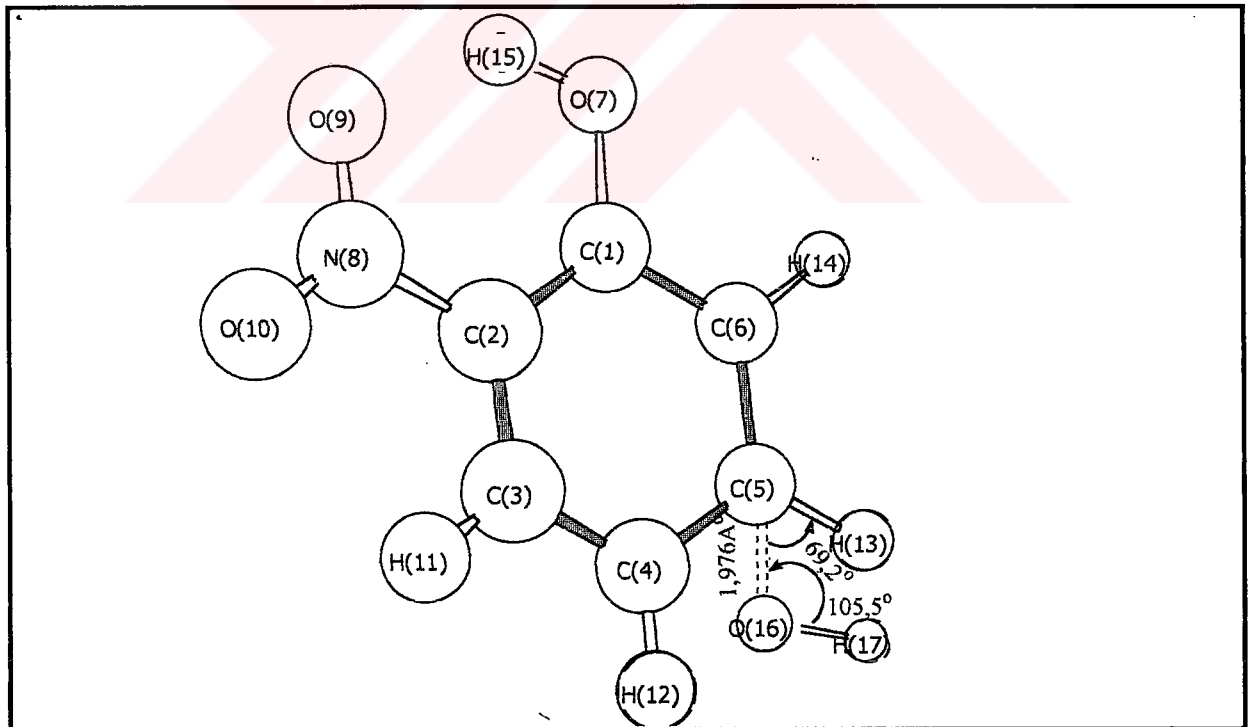
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₄ H ₁₂	1.106	H ₁₇ O ₁₆ C ₄ C ₅	91.5
C ₄ O ₁₆	1.997	O ₁₆ C ₄ C ₃ C ₂	244.8
O ₁₆ H ₁₇	0.941	H ₁₂ C ₄ C ₃ C ₂	172.1
C ₄ C ₅	1.414	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	0.5
C ₁ C ₂	1.417	N ₈ C ₂ C ₁ C ₆	179.3
C ₂ C ₃	1.406	O ₉ N ₈ C ₂ C ₁	1.5
C ₃ C ₄	1.400	O ₁₀ N ₈ C ₂ C ₁	182.0
C ₅ C ₆	1.379	H ₁₁ C ₃ C ₄ C ₅	180.9
C ₆ C ₁	1.418	H ₁₂ C ₄ C ₅ C ₆	187.8
C ₂ N ₈	1.481	H ₁₃ C ₅ C ₆ C ₁	179.8
N ₈ O ₉	1.229	H ₁₄ C ₆ C ₁ C ₂	180.7
N ₈ O ₁₀	1.209	H ₁₅ O ₇ C ₁ C ₂	358.5
C ₃ H ₁₁	1.099	O ₇ C ₁ C ₂ C ₃	179.6
C ₅ H ₁₃	1.096	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	357.9
C ₆ H ₁₄	1.097		
C ₁ O ₇	1.348		
O ₇ H ₁₅	0.963		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
C ₃ C ₄ C ₅	119.6	ΔH_f (kcal/mol)	-24.198
C ₃ C ₄ H ₁₂	119.6	E (eV)	-2135.10
C ₃ C ₄ O ₁₆	103.1	ν (cm ⁻¹)	-391.22
O ₁₆ C ₄ H ₁₂	68.6		
H ₁₇ O ₁₆ C ₄	104.8		
C ₁ C ₂ N ₈	121.0		
C ₂ N ₈ O ₉	117.5		
C ₂ N ₈ O ₁₀	121.4		
C ₁ C ₂ C ₃	119.1		
C ₂ C ₃ C ₄	120.5		
C ₃ C ₄ C ₅	119.6		
C ₄ C ₅ C ₆	120.6		
C ₅ C ₆ C ₁	119.9		
C ₆ C ₁ C ₂	120.0		
H ₁₁ C ₃ C ₄	119.1		
H ₁₂ C ₄ C ₅	119.9		
H ₁₃ C ₅ C ₆	120.0		
H ₁₄ C ₆ C ₁	119.3		
H ₁₅ O ₇ C ₁	109.9		
O ₇ C ₁ C ₆	115.2		

Çizelge 4.66 2-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun *meta2*-kompleksinin optimum özellikleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å°)		Dihedral Açılar (°)	
C ₅ H ₁₃	1.107	H ₁₇ O ₁₆ C ₅ C ₆	95.4
C ₅ O ₁₆	1.976	O ₁₆ C ₅ C ₄ C ₆	242.4
O ₁₆ H ₁₇	0.941	H ₁₃ C ₅ C ₄ C ₃	170.6
C ₄ C ₅	1.415	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	119.8
C ₁ C ₂	1.416	N ₈ C ₂ C ₁ C ₆	180.0
C ₂ C ₃	1.412	O ₉ N ₈ C ₂ C ₁	0.1
C ₃ C ₄	1.382	O ₁₀ N ₈ C ₂ C ₁	180.4
C ₅ C ₆	1.401	H ₁₁ C ₃ C ₄ C ₅	179.2
C ₆ C ₁	1.413	H ₁₂ C ₄ C ₅ C ₆	180.7
C ₂ N ₈	1.482	H ₁₃ C ₅ C ₆ C ₁	189.1
N ₈ O ₉	1.228	H ₁₄ C ₆ C ₁ C ₂	180.0
N ₈ O ₁₀	1.209	H ₁₅ O ₇ C ₁ C ₂	358.7
C ₃ H ₁₁	1.099	O ₇ C ₁ C ₂ C ₃	180.6
C ₄ H ₁₂	1.096	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	359.7
C ₆ H ₁₄	1.097	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	359.1
C ₁ O ₇	1.351	C ₅ C ₄ C ₃ C ₂	359.1
O ₇ H ₁₅	0.962		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
C ₄ C ₅ C ₆	119.6	ΔH_f (kcal/mol)	-23.093
C ₄ C ₅ H ₁₃	119.5	E (eV)	-2135.05
C ₄ C ₅ O ₁₆	104.1	ν (cm ⁻¹)	-451.45
C ₅ O ₁₆ H ₁₇	105.5		
O ₁₆ C ₅ H ₁₃	69.2		
C ₁ C ₂ N ₈	121.1		
C ₂ N ₈ O ₉	117.6		
C ₂ N ₈ O ₁₀	121.4		
C ₁ C ₂ C ₃	119.1		
C ₂ C ₃ C ₄	120.6		
C ₃ C ₄ C ₅	120.5		
C ₄ C ₅ C ₆	119.6		
C ₅ C ₆ C ₁	119.8		
C ₆ C ₁ C ₂	120.1		
H ₁₁ C ₃ C ₄	119.4		
H ₁₂ C ₄ C ₅	119.3		
H ₁₃ C ₅ C ₆	119.7		
H ₁₄ C ₆ C ₁	119.6		
H ₁₅ O ₇ C ₁	109.7		
O ₇ C ₁ C ₆	115.1		



Şekil 4.61 2-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *para*-kompleksi



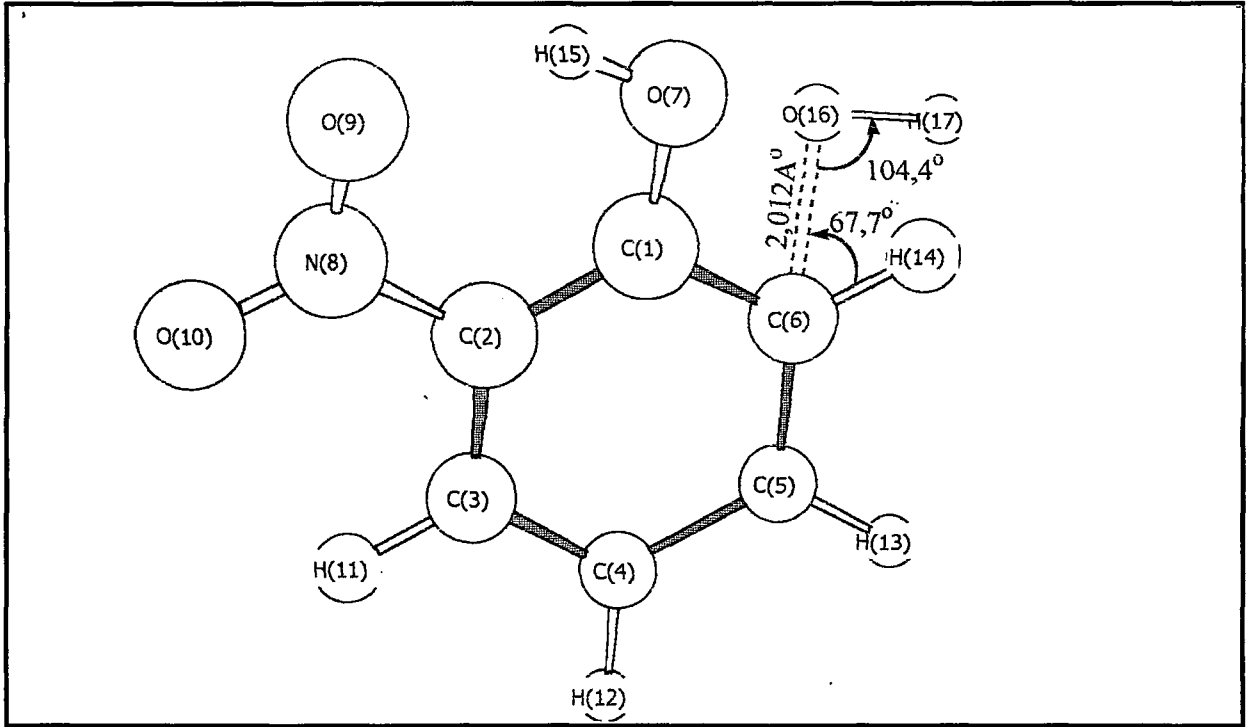
Şekil 4.62 2-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *meta2*-kompleksi

Çizelge 4.67 2-Nitrofenol + $^{\circ}\text{OH}$ reaksiyonunun *orto*-kompleksinin optimum özellikleri

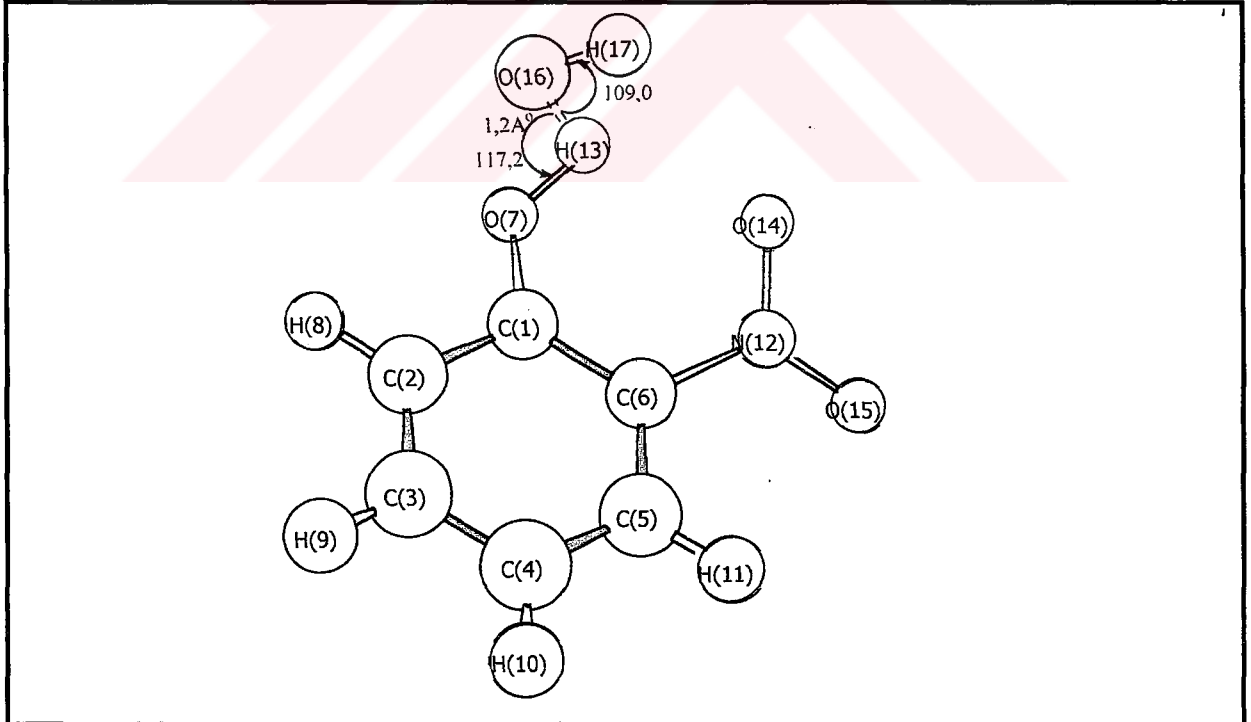
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₆ H ₁₄	1.107	H ₁₇ O ₁₆ C ₆ C ₁	86.0
C ₅ C ₆	1.399	O ₁₆ C ₆ C ₅ C ₁	242.9
C ₆ O ₁₆	2.012	H ₁₄ C ₆ C ₅ C ₄	173.5
O ₁₆ H ₁₇	0.941	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	1.1
C ₁ C ₂	1.414	N ₈ C ₂ C ₁ C ₆	181.4
C ₂ C ₃	1.410	O ₉ N ₈ C ₂ C ₁	358.6
C ₃ C ₄	1.387	O ₁₀ N ₈ C ₂ C ₁	178.8
C ₄ C ₅	1.396	H ₁₁ C ₃ C ₄ C ₅	179.2
C ₆ C ₁	1.427	H ₁₂ C ₄ C ₅ C ₆	179.1
C ₂ N ₈	1.480	H ₁₃ C ₅ C ₆ C ₁	181.2
N ₈ O ₉	1.229	H ₁₄ C ₆ C ₁ C ₂	186.0
N ₈ O ₁₀	1.209	H ₁₅ O ₇ C ₁ C ₂	357.6
C ₃ H ₁₁	1.099	O ₇ C ₁ C ₂ C ₃	181.7
C ₄ H ₁₂	1.096	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	0.5
C ₅ H ₁₃	1.096	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	359.1
C ₁ O ₇	1.348	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	1.1
O ₇ H ₁₅	0.963		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
C ₅ C ₆ C ₁	118.9	ΔH_f (kcal/mol)	-24.873
C ₅ C ₆ H ₁₄	120.6	E (eV)	-2135.13
C ₅ C ₆ O ₁₆	103.0	ν (cm ⁻¹)	-372.93
C ₆ O ₁₆ H ₁₇	104.4		
H ₁₄ C ₆ O ₁₆	67.7		
C ₁ C ₂ N ₈	121.0		
C ₂ N ₈ O ₉	117.6		
C ₂ N ₈ O ₁₀	121.5		
C ₁ C ₂ C ₃	119.0		
C ₂ C ₃ C ₄	120.5		
C ₃ C ₄ C ₅	120.6		
C ₄ C ₅ C ₆	120.6		
C ₅ C ₆ C ₁	118.9		
C ₆ C ₁ C ₂	120.1		
H ₁₁ C ₃ C ₄	119.4		
H ₁₂ C ₄ C ₅	119.7		
H ₁₃ C ₅ C ₆	119.4		
H ₁₄ C ₆ C ₁	119.8		
H ₁₅ O ₇ C ₁	109.9		
O ₇ C ₁ C ₆	115.0		

Çizelge 4.68 2-Nitrofenol + $\bullet$ OH reaksiyonunun H-kompleksi

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
O ₇ C ₁	1.340	O ₇ C ₁ C ₂ C ₃	173.7
C ₁ C ₂	1.414	H ₈ C ₂ C ₃ C ₄	179.7
C ₂ C ₃	1.386	H ₉ C ₃ C ₄ C ₅	180.4
C ₃ C ₄	1.398	H ₁₀ C ₄ C ₃ C ₂	180.1
C ₄ C ₅	1.389	H ₁₁ C ₅ C ₄ C ₃	179.7
C ₅ C ₆	1.402	N ₁₂ C ₆ C ₅ C ₄	178.6
C ₆ C ₁	1.421	O ₁₄ N ₁₂ C ₆ C ₅	198.1
C ₂ H ₈	1.097	O ₁₅ N ₁₂ C ₆ C ₅	16.8
C ₃ H ₉	1.096	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	0.8
C ₄ H ₁₀	1.096	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	0.3
C ₅ H ₁₁	1.099	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	359.6
C ₆ N ₁₂	1.487	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	359.1
N ₁₂ O ₁₄	1.223	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	2.0
N ₁₂ O ₁₅	1.211	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	357.9
O ₇ H ₁₃	1.078	H ₁₃ O ₇ C ₁ C ₂	143.3
H ₁₃ O ₁₆	1.202	O ₁₆ H ₁₃ O ₇ C ₁	253.1
O ₁₆ H ₁₇	0.943	H ₁₇ O ₁₆ H ₁₃ O ₇	96.6
Bağ Açıları (°)		Enerji	
O ₇ C ₁ C ₂	117.0	ΔH_f (kcal/mol)	-10.611
H ₈ C ₂ C ₁	119.4	E (eV)	-9935.68
H ₉ C ₃ C ₂	119.8	ν (cm ⁻¹)	-2135.97
H ₁₀ C ₄ C ₃	119.8		
H ₁₁ C ₅ C ₄	119.4		
N ₁₂ C ₆ C ₅	120.2		
O ₁₄ N ₁₂ C ₆	117.6		
O ₁₅ N ₁₂ C ₆	120.7		
C ₁ C ₂ C ₃	119.7		
C ₂ C ₃ C ₄	120.5		
C ₃ C ₄ C ₅	120.4		
C ₄ C ₅ C ₆	120.3		
C ₅ C ₆ C ₁	119.2		
C ₆ C ₁ C ₂	119.6		
H ₁₃ O ₇ C ₁	115.5		
O ₁₆ H ₁₃ O ₇	119.2		
H ₁₅ O ₁₆ H ₁₃	109.0		



Şekil 4.63 2-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *orto*-kompleksi



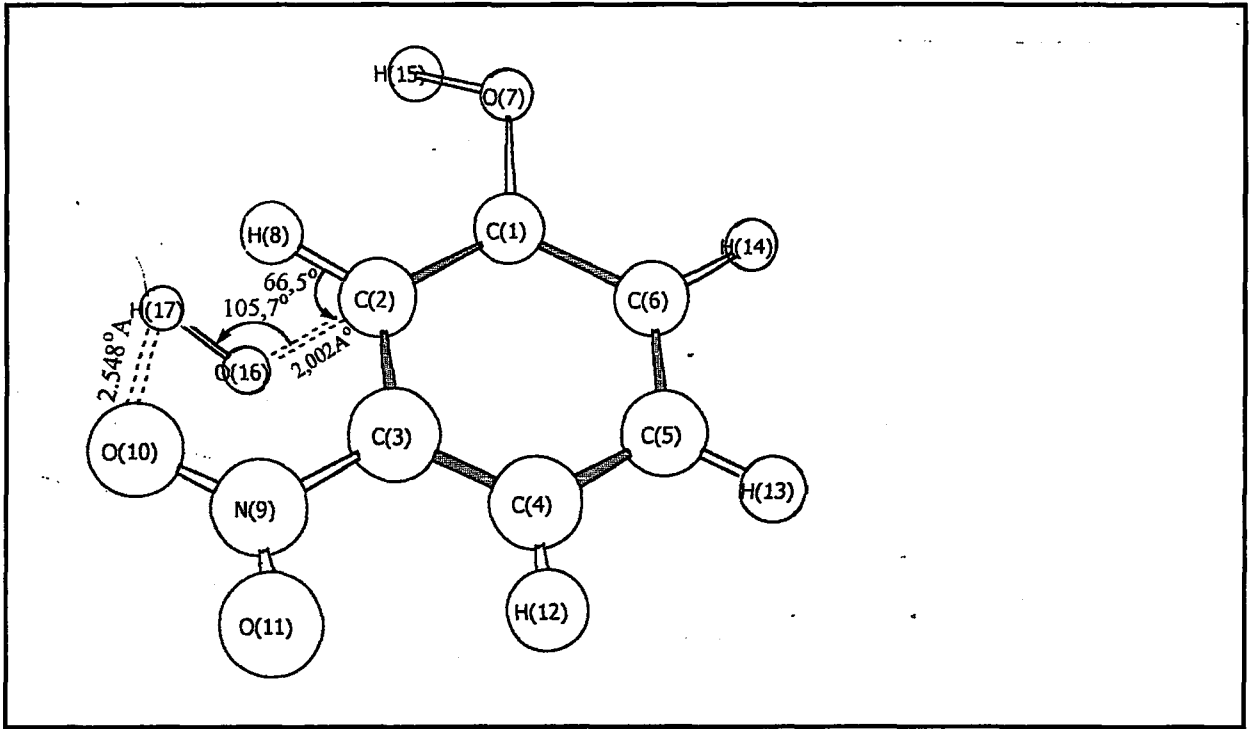
Şekil 4.64 2-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H-kompleksi

Çizelge 4.69 3-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun *orto*1-kompleksinin optimum özellikleri

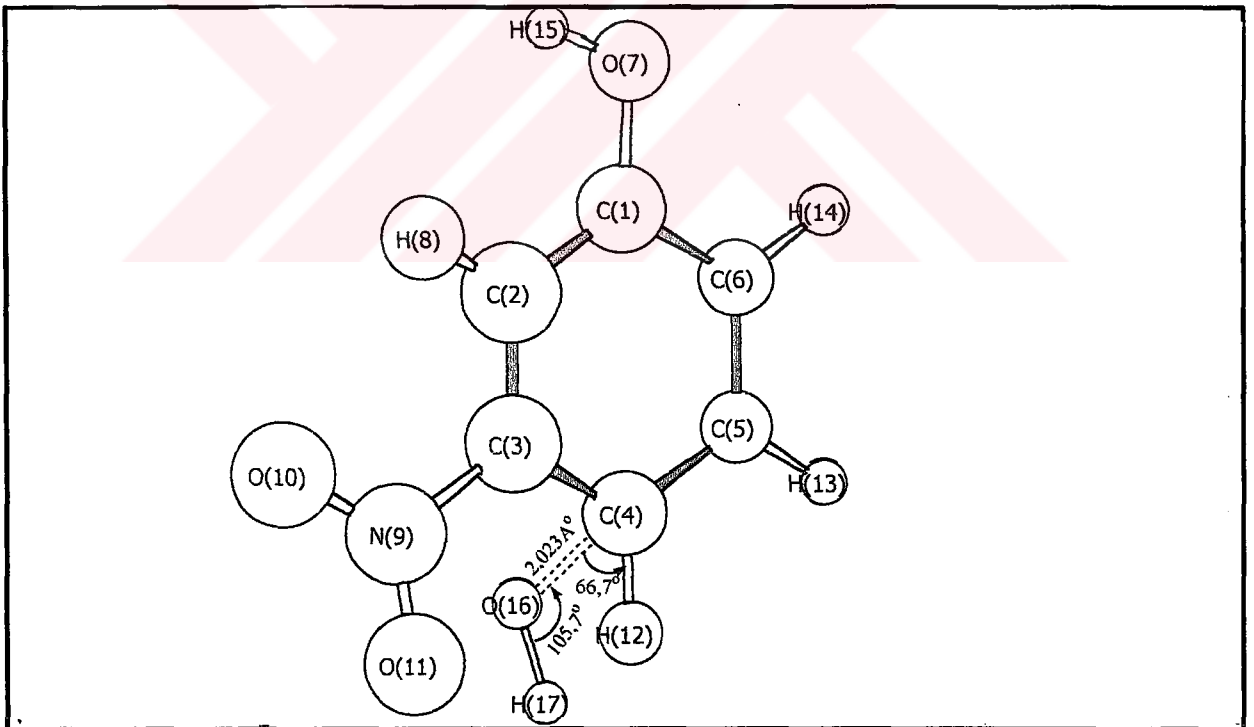
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₂ H ₈	1.112	H ₁₇ O ₁₆ C ₂ C ₃	67.7
C ₂ O ₁₆	2.002	O ₁₆ C ₂ C ₁ C ₃	239.0
O ₁₆ H ₁₇	0.941	H ₈ C ₂ C ₁ C ₆	170.0
C ₁ C ₂	1.417	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	0.9
C ₂ C ₃	1.419	H ₈ C ₂ C ₃ C ₄	189.5
C ₃ C ₄	1.394	N ₉ C ₃ C ₂ C ₁	178.9
C ₄ C ₅	1.400	O ₁₀ N ₉ C ₃ C ₂	119.0
C ₅ C ₆	1.389	O ₁₁ N ₉ C ₃ C ₂	181.8
C ₆ C ₁	1.407	H ₁₂ C ₄ C ₅ C ₆	180.1
C ₃ N ₉	1.499	H ₁₃ C ₅ C ₆ C ₁	179.6
N ₉ O ₁₀	1.218	H ₁₄ C ₆ C ₁ C ₂	179.9
N ₉ O ₁₁	1.213	H ₁₅ O ₇ C ₁ C ₂	344.8
C ₄ H ₁₂	1.099	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	179.0
C ₅ H ₁₃	1.096	C ₃ C ₄ C ₅ H ₁₃	179.9
C ₆ H ₁₄	1.097	C ₄ C ₅ C ₆ H ₁₄	179.7
C ₁ O ₇	1.361	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	358.7
O ₇ H ₁₅	0.950	C ₂ C ₃ C ₄ H ₅	0.9
Bağ Açıları (°)		Enerji	
C ₁ C ₂ H ₈	120.3	ΔH_f (kcal/mol)	-22.846
C ₁ C ₂ O ₁₆	102.2	E (eV)	-2135.04
C ₂ O ₁₆ H ₁₇	105.7	ν (cm ⁻¹)	-393.14
O ₁₆ C ₂ H ₈	66.5		
C ₁ C ₂ C ₃	118.0		
C ₂ C ₃ C ₄	120.5		
C ₃ C ₄ C ₅	120.2		
C ₄ C ₅ C ₆	120.8		
C ₅ C ₆ C ₁	119.1		
C ₆ C ₁ C ₂	121.2		
C ₂ C ₃ N ₉	119.5		
C ₃ N ₉ O ₁₀	119.0		
C ₃ N ₉ O ₁₁	119.8		
H ₈ C ₂ C ₃	120.8		
H ₁₂ C ₄ C ₅	118.9		
H ₁₃ C ₅ C ₆	119.8		
H ₁₄ C ₆ C ₁	120.1		
H ₁₅ O ₇ C ₁	108.2		
O ₇ C ₁ C ₆	116.0		

Çizelge 4.70 3-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun *para*-kompleksinin optimum özellikleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₄ H ₁₂	1.110	H ₁₇ O ₁₆ C ₄ C ₅	105.0
C ₃ C ₄	1.415	O ₁₆ C ₄ C ₃ C ₂	245.0
C ₄ O ₁₆	2.023	H ₁₂ C ₄ C ₃ C ₂	173.5
O ₁₆ H ₁₇	0.941	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	0.4
C ₁ C ₂	1.406	H ₈ C ₂ C ₃ C ₄	178.3
C ₂ C ₃	1.396	N ₉ C ₃ C ₂ C ₁	119.8
C ₄ C ₅	1.408	O ₁₀ N ₉ C ₃ C ₂	16.9
C ₅ C ₆	1.387	O ₁₁ N ₉ C ₃ C ₂	198.1
C ₆ C ₁	1.411	H ₁₂ C ₄ C ₅ C ₆	186.8
C ₂ H ₈	1.100	H ₁₃ C ₅ C ₆ C ₁	179.5
C ₃ N ₉	1.501	H ₁₄ C ₆ C ₁ C ₂	180.7
N ₉ O ₁₀	1.214	H ₁₅ O ₇ C ₁ C ₂	357.4
N ₉ O ₁₁	1.215	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	180.3
C ₅ H ₁₃	1.096	C ₃ C ₄ C ₅ H ₁₃	178.8
C ₆ H ₁₄	1.097	C ₄ C ₅ C ₆ H ₁₄	180.5
C ₁ O ₇	1.363	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	357.9
O ₇ H ₁₅	0.950		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
C ₃ C ₄ C ₅	119.2	ΔH_f (kcal/mol)	-21.868
C ₃ C ₄ H ₁₂	120.5	E (eV)	-2134.99
O ₁₆ C ₄ C ₃	104.8	ν (cm ⁻¹)	-344.42
H ₁₇ O ₁₆ C ₄	105.7		
O ₁₆ C ₄ H ₁₂	66.7		
C ₁ C ₂ C ₃	119.0		
C ₂ C ₃ C ₄	120.4		
C ₃ C ₄ C ₅	119.2		
C ₄ C ₅ C ₆	120.9		
C ₅ C ₆ C ₁	119.0		
C ₆ C ₁ C ₂	121.1		
C ₂ C ₃ N ₉	119.8		
C ₃ N ₉ O ₁₀	119.3		
C ₃ N ₉ O ₁₁	119.1		
H ₈ C ₂ C ₃	120.6		
H ₁₂ C ₄ C ₅	119.6		
H ₁₃ C ₅ C ₆	119.8		
H ₁₄ C ₆ C ₁	120.1		
H ₁₅ O ₇ C ₁	108.3		
O ₇ C ₁ C ₆	115.8		



Şekil 4.65 3-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *orto*1-kompleksi



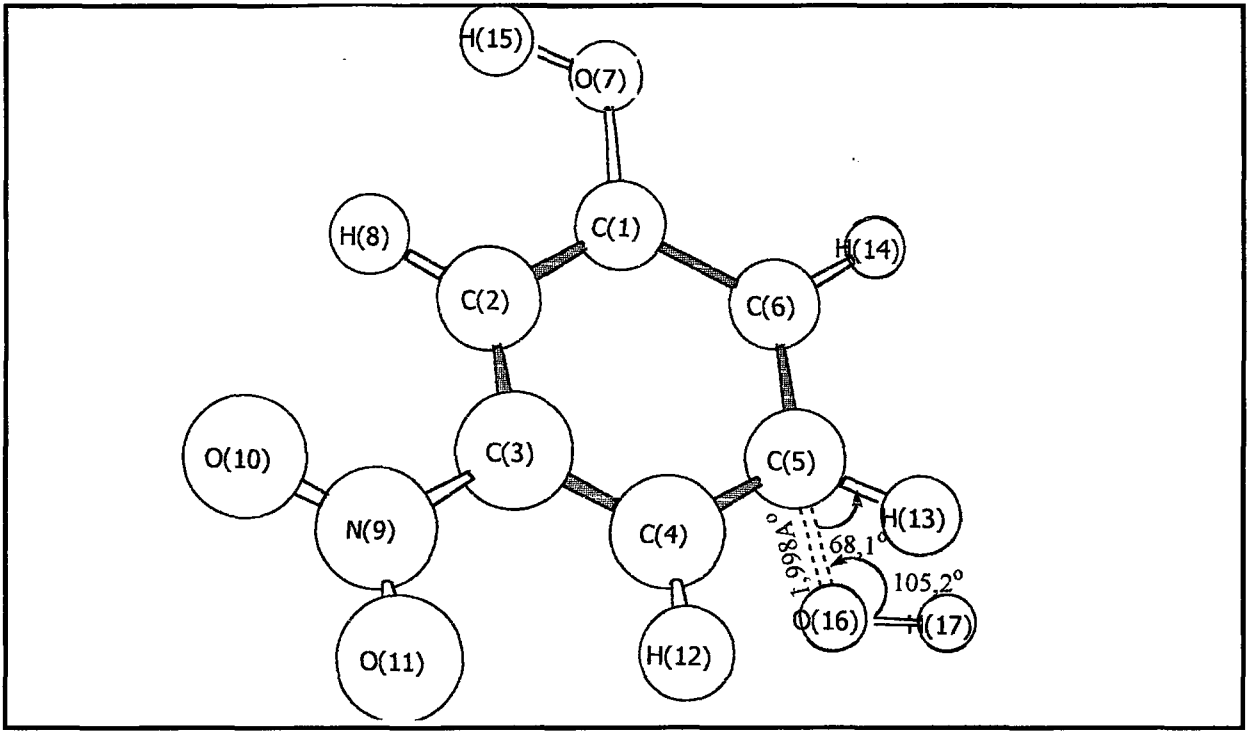
Şekil 4.66 3-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *para*-kompleksi

Çizelge 4.71 3-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun *meta*-kompleksinin optimum özellikleri

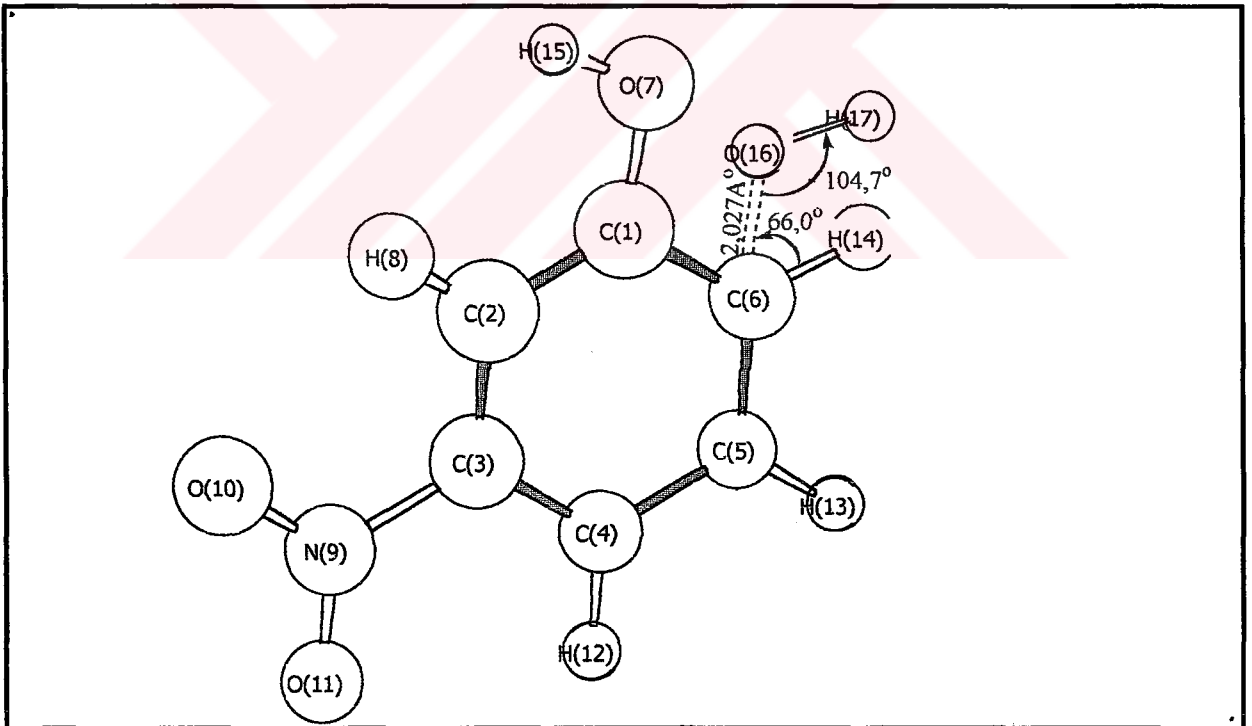
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₅ H ₁₃	1.107	H ₁₇ O ₁₆ C ₅ C ₆	92.9
C ₄ C ₅	1.411	O ₁₆ C ₅ C ₄ C ₃	244.1
C ₅ O ₁₆	1.998	H ₁₃ C ₅ C ₄ C ₃	171.8
O ₁₆ H ₁₇	0.941	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	1.0
C ₁ C ₂	1.405	H ₈ C ₂ C ₃ C ₄	179.4
C ₂ C ₃	1.404	N ₉ C ₃ C ₂ C ₁	179.5
C ₃ C ₄	1.398	O ₁₀ N ₉ C ₃ C ₂	0.6
C ₅ C ₆	1.405	O ₁₁ N ₉ C ₃ C ₂	181.0
C ₆ C ₁	1.405	H ₁₂ C ₄ C ₅ C ₆	180.6
C ₂ H ₈	1.100	H ₁₃ C ₅ C ₆ C ₁	187.9
C ₃ N ₉	1.501	H ₁₄ C ₆ C ₁ C ₂	180.0
N ₉ O ₁₀	1.215	H ₁₅ O ₇ C ₁ C ₂	359.0
N ₉ O ₁₁	1.214	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	180.6
C ₄ H ₁₂	1.099	C ₃ C ₂ C ₁ O ₇	180.7
C ₆ H ₁₄	1.096	C ₄ C ₅ C ₆ H ₁₄	178.8
C ₁ O ₇	1.366	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	357.8
O ₇ H ₁₅	0.949	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	359.3
Bağ Açıları (°)		Enerji	
C ₄ C ₅ H ₁₃	119.3	ΔH_f (kcal/mol)	-20.946
C ₄ C ₅ O ₁₆	103.4	E (eV)	-2134.96
H ₁₇ O ₁₆ C ₅	105.2	ν (cm ⁻¹)	-378.48
O ₁₆ C ₅ C ₄	103.4		
O ₁₆ C ₅ H ₁₃	68.1		
C ₁ C ₂ C ₃	119.0		
C ₂ C ₃ C ₄	120.4		
C ₃ C ₄ C ₅	120.0		
C ₄ C ₅ C ₆	120.1		
C ₅ C ₆ C ₁	119.0		
C ₆ C ₁ C ₂	121.2		
C ₂ C ₃ N ₉	119.5		
C ₃ N ₉ O ₁₀	119.2		
C ₃ N ₉ O ₁₁	119.4		
H ₈ C ₂ C ₃	120.6		
H ₁₂ C ₄ C ₅	118.9		
H ₁₃ C ₅ C ₆	119.7		
H ₁₄ C ₆ C ₁	120.4		
H ₁₅ O ₇ C ₁	108.2		
O ₇ C ₁ C ₆	115.8		

Çizelge 4.72 3-Nitrofenol + [•]OH reaksiyonunun *orto*2-kompleksinin optimum özellikleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₆ H ₁₄	1.108	H ₁₇ O ₁₆ C ₆ C ₁	82.7
C ₅ C ₆	1.405	O ₁₆ C ₆ C ₅ C ₁	241.7
C ₆ O ₁₆	2.027	H ₁₄ C ₆ C ₅ C ₄	171.7
O ₁₆ H ₁₇	0.941	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	0.8
C ₁ C ₂	1.401	H ₈ C ₂ C ₃ C ₄	180.5
C ₂ C ₃	1.402	N ₉ C ₃ C ₂ C ₁	180.4
C ₃ C ₄	1.405	O ₁₀ N ₉ C ₃ C ₂	2.2
C ₄ C ₅	1.392	O ₁₁ N ₉ C ₃ C ₂	182.4
C ₆ C ₁	1.420	H ₁₂ C ₄ C ₅ C ₆	179.2
C ₂ H ₈	1.101	H ₁₃ C ₅ C ₆ C ₁	180.8
C ₃ N ₉	1.501	H ₁₄ C ₆ C ₁ C ₂	186.1
N ₉ O ₁₀	1.216	H ₁₅ O ₇ C ₁ C ₂	355.6
N ₉ O ₁₁	1.214	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	177.2
C ₄ H ₁₂	1.099	C ₃ C ₄ C ₅ H ₁₃	180.5
C ₅ H ₁₃	1.096	C ₄ C ₃ C ₂ H ₈	180.5
C ₁ O ₇	1.363	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	0.5
O ₇ H ₁₅	0.950	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	359.4
Bağ Açıları (°)		Enerji	
C ₅ C ₆ C ₁	118.1	ΔH _f (kcal/mol)	-21.927
C ₅ C ₆ H ₁₄	120.6	E (eV)	-2135.00
C ₅ C ₆ O ₁₆	103.6	ν (cm ⁻¹)	-338.87
O ₁₆ C ₆ H ₁₄	66.0		
C ₆ O ₁₆ H ₁₇	104.7		
C ₁ C ₂ C ₃	119.0		
C ₂ C ₃ C ₄	120.3		
C ₃ C ₄ C ₅	120.1		
C ₄ C ₅ C ₆	121.0		
C ₅ C ₆ C ₁	118.1		
C ₆ C ₁ C ₂	121.2		
C ₂ C ₃ N ₉	119.6		
C ₃ N ₉ O ₁₀	119.3		
C ₃ N ₉ O ₁₁	119.5		
H ₈ C ₂ C ₃	120.6		
H ₁₂ C ₄ C ₅	119.3		
H ₁₃ C ₅ C ₆	119.2		
H ₁₄ C ₆ C ₁	120.6		
H ₁₅ O ₇ C ₁	108.3		
O ₇ C ₁ C ₆	115.6		



Şekil 4.67 3-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *meta*-kompleksi



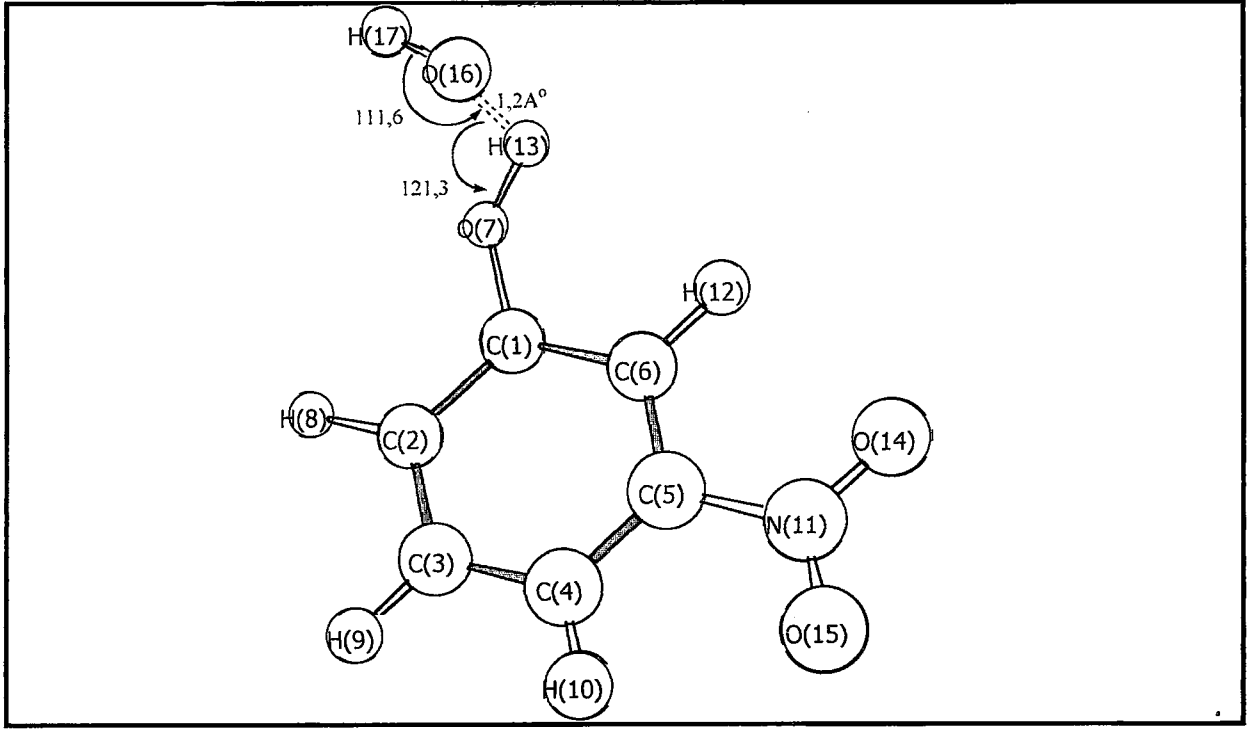
Şekil 4.68 3-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *orto2*-kompleksi

Çizelge 4.73 3-Nitrofenol + $^{\circ}\text{OH}$ reaksiyonunun H-kompleksinin optimum özellikleri

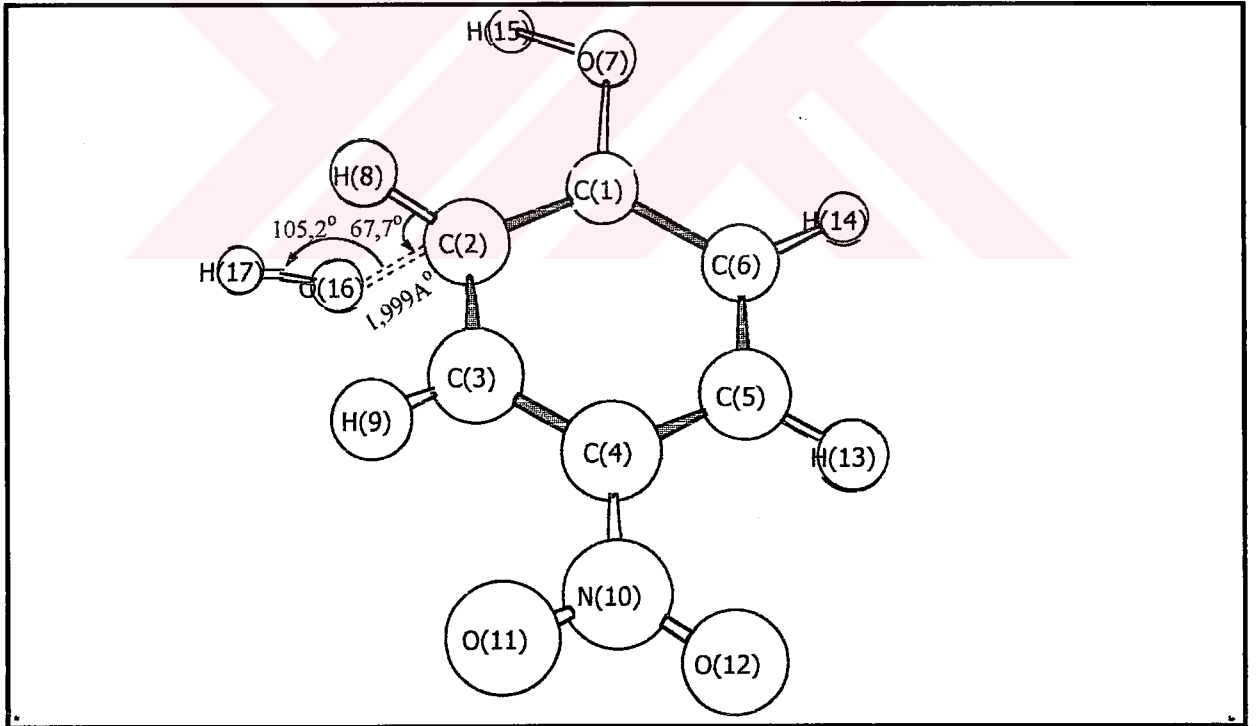
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
O ₇ C ₁	1.351	O ₇ C ₁ C ₂ C ₃	175.0
C ₁ C ₂	1.411	H ₈ C ₂ C ₃ C ₄	180.3
C ₂ C ₃	1.390	H ₉ C ₃ C ₂ C ₁	180.7
C ₃ C ₄	1.395	H ₁₀ C ₄ C ₃ C ₂	179.7
C ₄ C ₅	1.403	N ₁₁ C ₅ C ₄ C ₃	179.6
C ₅ C ₆	1.399	O ₁₄ N ₁₁ C ₅ C ₄	180.7
C ₆ C ₁	1.409	O ₁₅ N ₁₁ C ₅ C ₄	0.7
C ₂ H ₈	1.096	H ₁₂ C ₆ C ₅ C ₄	179.3
C ₃ H ₉	1.096	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	1.0
C ₄ H ₁₀	1.099	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	359.9
C ₅ N ₁₁	1.501	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	359.5
N ₁₁ O ₁₄	1.215	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	359.9
N ₁₁ O ₁₅	1.215	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	1.0
C ₆ H ₁₂	1.100	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	358.4
O ₇ H ₁₃	1.028	H ₁₃ O ₇ C ₁ C ₂	139.6
H ₁₃ O ₁₆	1.240	O ₁₆ H ₁₃ O ₇ C ₁	263.4
O ₁₆ H ₁₇	0.941	H ₁₇ O ₁₆ H ₁₃ O ₇	299.4
Bağ Açıları (°)		Enerji	
O ₇ C ₁ C ₂	117.6	ΔH_f (kcal/mol)	-14.399
H ₈ C ₂ C ₁	120.2	E (eV)	-9582.24
H ₉ C ₃ C ₂	119.7	ν (cm ⁻¹)	-2054.42
H ₁₀ C ₄ C ₃	119.3		
N ₁₁ C ₅ C ₄	119.9		
O ₁₄ N ₁₁ C ₅	119.3		
O ₁₅ N ₁₁ C ₅	119.3		
H ₁₂ C ₆ C ₅	121.1		
C ₁ C ₂ C ₃	118.9		
C ₂ C ₃ C ₄	120.8		
C ₃ C ₄ C ₅	120.0		
C ₄ C ₅ C ₆	120.2		
C ₅ C ₆ C ₁	118.9		
C ₆ C ₁ C ₂	120.8		
H ₁₃ O ₇ C ₁	112.5		
O ₁₆ H ₁₃ O ₇	121.3		
H ₁₇ O ₁₆ H ₁₃	111.6		

Çizelge 4.74 4-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun *orto*-kompleksinin optimum özellikleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₂ H ₈	1.108	H ₁₇ O ₁₆ C ₂ C ₃	83.7
C ₁ C ₂	1.420	O ₁₆ C ₂ C ₁ C ₃	241.9
C ₂ O ₁₆	1.999	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	0.5
O ₁₆ H ₁₇	0.941	C ₁ C ₂ C ₃ H ₉	179.6
C ₂ C ₃	1.405	C ₂ C ₃ C ₄ N ₁₀	180.5
C ₃ C ₄	1.398	C ₃ C ₄ C ₅ H ₁₃	180.1
C ₄ C ₅	1.408	C ₄ C ₅ C ₆ H ₁₄	179.9
C ₅ C ₆	1.387	C ₅ C ₆ C ₁ O ₇	179.7
C ₆ C ₁	1.406	C ₆ C ₁ C ₂ H ₈	170.2
C ₃ H ₉	1.100	C ₆ C ₅ C ₄ N ₁₀	180.0
C ₄ N ₁₀	1.496	O ₁₁ N ₁₀ C ₄ C ₅	176.9
N ₁₀ O ₁₁	1.216	O ₁₂ N ₁₀ C ₄ C ₅	357.2
N ₁₀ O ₁₂	1.215	H ₁₅ O ₇ C ₁ C ₆	168.8
C ₅ H ₁₃	1.099	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	359.9
C ₆ H ₁₄	1.097	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	359.6
C ₁ O ₇	1.356	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	359.3
O ₇ H ₁₅	0.950		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
H ₈ C ₂ O ₁₆	67.7	ΔH_f (kcal/mol)	-23.315
H ₁₇ O ₁₆ C ₂	105.2	E (eV)	-2135.06
C ₁ C ₂ H ₈	120.9	ν (cm ⁻¹)	-377.02
O ₁₆ C ₂ C ₃	43.9		
C ₁ C ₂ C ₃	118.5		
C ₂ C ₃ C ₄	120.5		
C ₃ C ₄ C ₅	120.0		
C ₄ C ₅ C ₆	120.4		
C ₅ C ₆ C ₁	119.6		
C ₆ C ₁ C ₂	120.7		
O ₇ C ₁ C ₂	122.9		
H ₈ C ₂ C ₃	119.7		
H ₉ C ₃ C ₄	120.7		
N ₁₀ C ₄ C ₅	119.9		
O ₁₁ N ₁₀ C ₄	119.3		
O ₁₂ N ₁₀ C ₄	119.5		
H ₁₃ C ₅ C ₆	119.1		
H ₁₄ C ₆ C ₁	120.1		
H ₁₅ O ₇ C ₁	108.4		



Şekil 4.69 3-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H-kompleksi



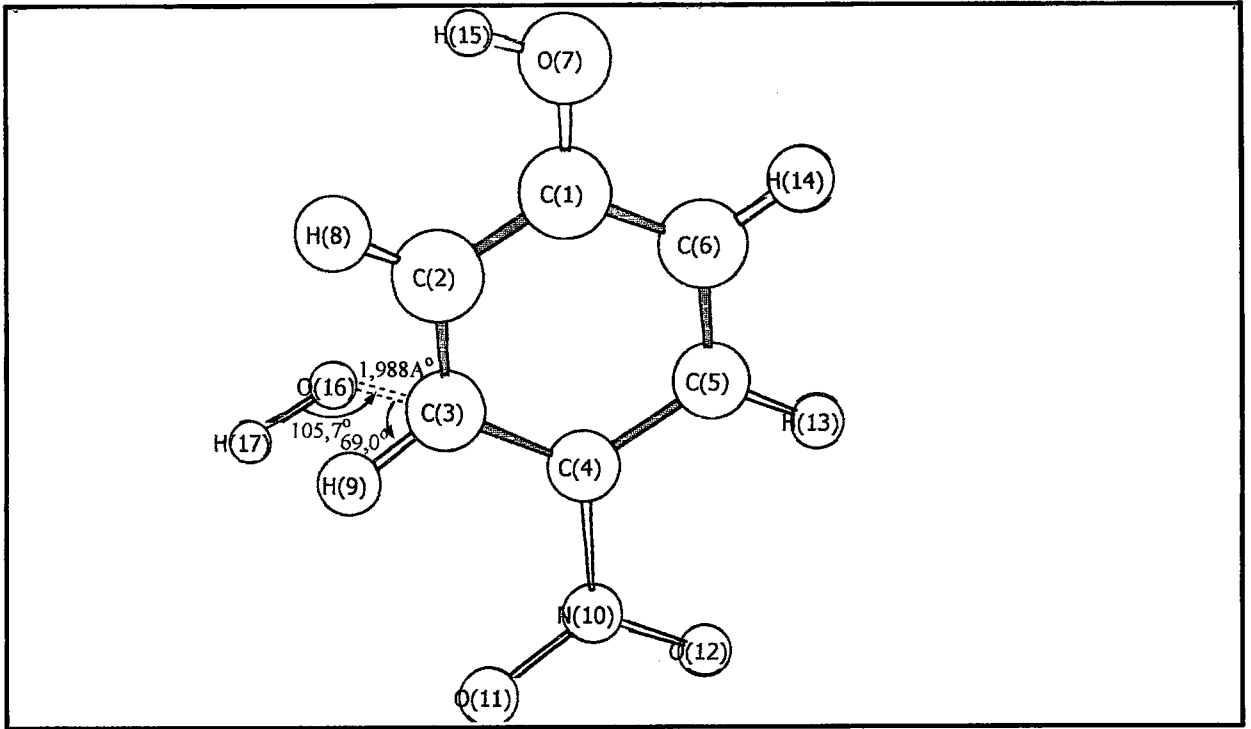
Şekil 4.70 4-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *orto*-kompleksi

Çizelge 4.75 4-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun *meta*-kompleksinin optimum özellikleri

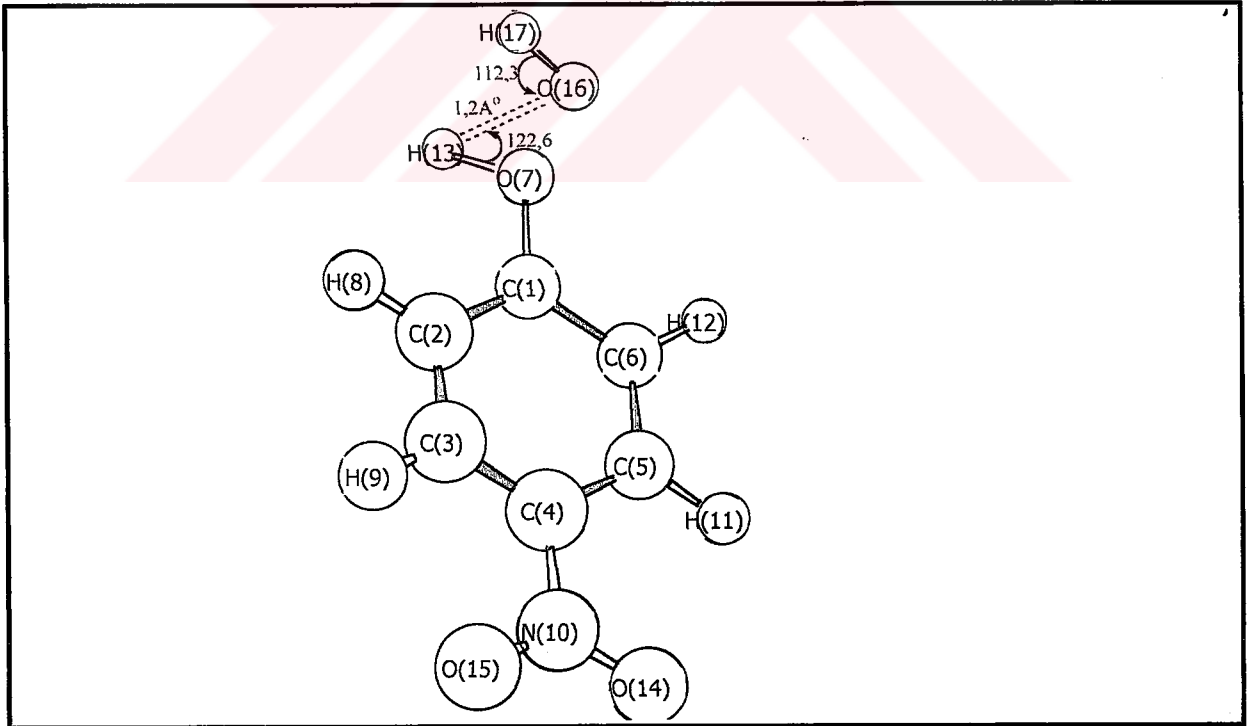
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₃ H ₉	1.110	H ₁₇ O ₁₆ C ₃ C ₄	123.5
C ₂ C ₃	1.404	O ₁₆ C ₃ C ₂ C ₄	243.0
C ₃ O ₁₆	1.988	C ₁ C ₂ C ₃ H ₉	172.2
O ₁₆ H ₁₇	0.942	C ₂ C ₃ C ₄ N ₁₀	177.4
C ₁ C ₂	1.404	C ₃ C ₄ C ₅ H ₁₃	181.9
C ₃ C ₄	1.419	C ₄ C ₅ C ₆ H ₁₄	180.0
C ₄ C ₅	1.400	C ₅ C ₆ C ₁ O ₇	178.9
C ₅ C ₆	1.392	C ₆ C ₁ C ₂ H ₈	180.6
C ₆ C ₁	1.409	C ₆ C ₅ C ₄ N ₁₀	180.9
C ₂ H ₈	1.097	O ₁₁ N ₁₀ C ₄ C ₅	167.0
C ₄ N ₁₀	1.496	O ₁₂ N ₁₀ C ₄ C ₅	348.1
N ₁₀ O ₁₁	1.216	H ₁₅ O ₇ C ₁ C ₆	177.2
N ₁₀ O ₁₂	1.214	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	1.9
C ₅ H ₁₃	1.099	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	0.1
C ₆ H ₁₄	1.097	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	359.4
C ₁ O ₇	1.362	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	356.4
O ₇ H ₁₅	0.950		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
H ₉ C ₃ O ₁₆	69.0	ΔH_f (kcal/mol)	-22.301
H ₁₇ O ₁₆ C ₃	105.7	E (eV)	-2135.02
C ₂ C ₃ H ₉	119.2	ν (cm ⁻¹)	-426.74
O ₁₆ C ₃ C ₂	104.5		
C ₁ C ₂ C ₃	119.5		
C ₂ C ₃ C ₄	119.5		
C ₃ C ₄ C ₅	120.0		
C ₄ C ₅ C ₆	120.4		
C ₅ C ₆ C ₁	119.4		
C ₆ C ₁ C ₂	120.8		
O ₇ C ₁ C ₂	123.2		
H ₈ C ₂ C ₃	119.4		
H ₉ C ₃ C ₄	120.3		
N ₁₀ C ₄ C ₅	120.2		
O ₁₁ N ₁₀ C ₄	119.1		
O ₁₂ N ₁₀ C ₄	119.5		
H ₁₃ C ₅ C ₆	118.9		
H ₁₄ C ₆ C ₁	120.2		
H ₁₅ O ₇ C ₁	108.3		

Çizelge 4.76 4-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H-kompleksinin optimum özellikleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
O ₇ C ₁	1.350	O ₇ C ₁ C ₂ C ₃	184.3
C ₁ C ₂	1.410	H ₈ C ₂ C ₃ C ₄	179.2
C ₂ C ₃	1.387	H ₉ C ₃ C ₂ C ₁	179.7
C ₃ C ₄	1.404	N ₁₀ C ₄ C ₃ C ₂	179.7
C ₄ C ₅	1.404	O ₁₄ N ₁₀ C ₄ C ₃	180.4
C ₅ C ₆	1.388	O ₁₅ N ₁₀ C ₄ C ₃	0.3
C ₆ C ₁	1.410	H ₁₁ C ₅ C ₄ C ₃	180.3
C ₂ H ₈	1.097	H ₁₂ C ₆ C ₅ C ₄	180.1
C ₃ H ₉	1.099	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	359.7
C ₄ N ₁₀	1.497	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	359.5
N ₁₀ O ₁₄	1.215	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	0.0
N ₁₀ O ₁₅	1.215	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	0.9
C ₅ H ₁₁	1.099	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	358.3
C ₆ H ₁₂	1.096	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	1.3
O ₇ H ₁₃	1.029	H ₁₃ O ₇ C ₁ C ₂	321.0
H ₁₃ O ₁₆	1.228	O ₁₆ H ₁₃ O ₇ C ₁	263.4
O ₁₆ H ₁₇	0.941	H ₁₇ O ₁₆ H ₁₃ O ₇	302.8
Bağ Açıları (°)		Enerji	
O ₇ C ₁ C ₂	121.9	ΔH_f (kcal/mol)	-15.254
H ₈ C ₂ C ₁	120.4	E (eV)	-9515.62
H ₉ C ₃ C ₂	119.2	ν (cm ⁻¹)	-1999.69
N ₁₀ C ₄ C ₃	119.9		
O ₁₄ N ₁₀ C ₄	119.4		
O ₁₅ N ₁₀ C ₄	119.4		
H ₁₁ C ₅ C ₄	120.5		
H ₁₂ C ₆ C ₅	120.3		
C ₁ C ₂ C ₃	119.4		
C ₂ C ₃ C ₄	120.2		
C ₃ C ₄ C ₅	120.0		
C ₄ C ₅ C ₆	120.3		
C ₅ C ₆ C ₁	119.3		
C ₆ C ₁ C ₂	120.5		
H ₁₃ O ₇ C ₁	112.6		
O ₁₆ H ₁₃ O ₇	122.6		
H ₁₇ O ₁₆ H ₁₃	112.3		



Şekil 4.71 4-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *meta*-kompleksi



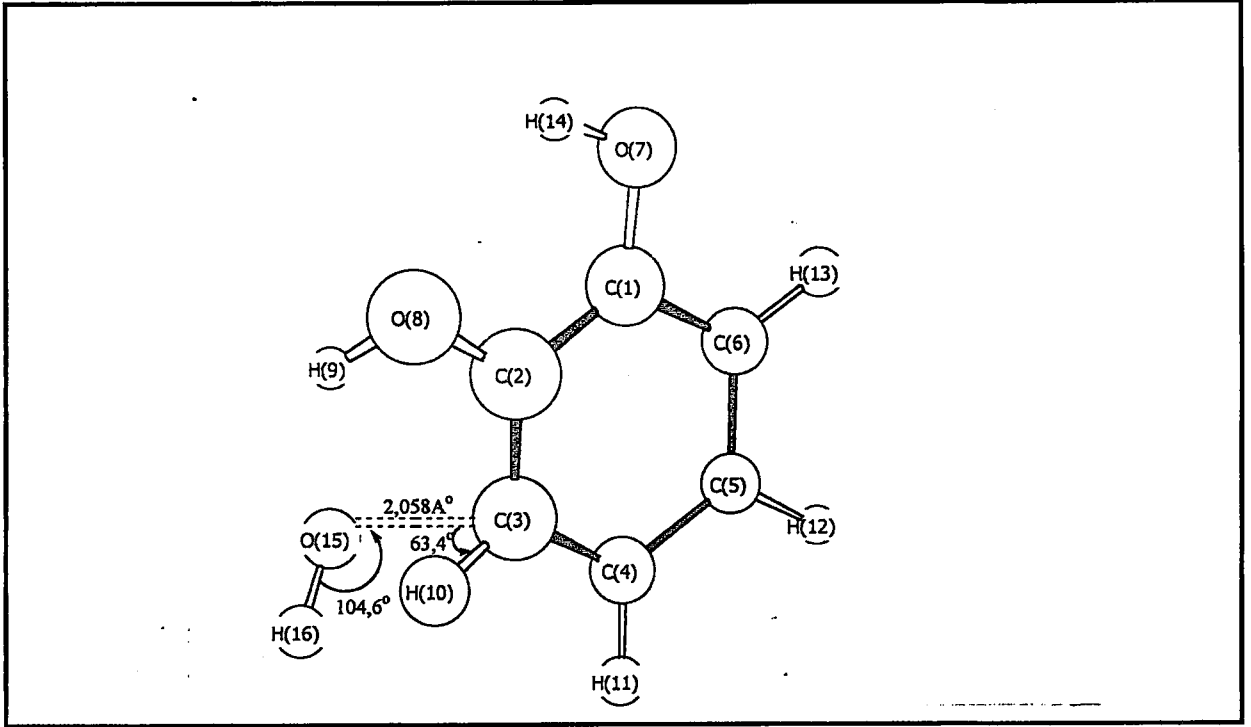
Şekil 4.72 4-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H-kompleksi

Çizelge 4.77 2-Hidroksifenol + ^{*}OH reaksiyonun *orto*-kompleksinin optimum özellikleri

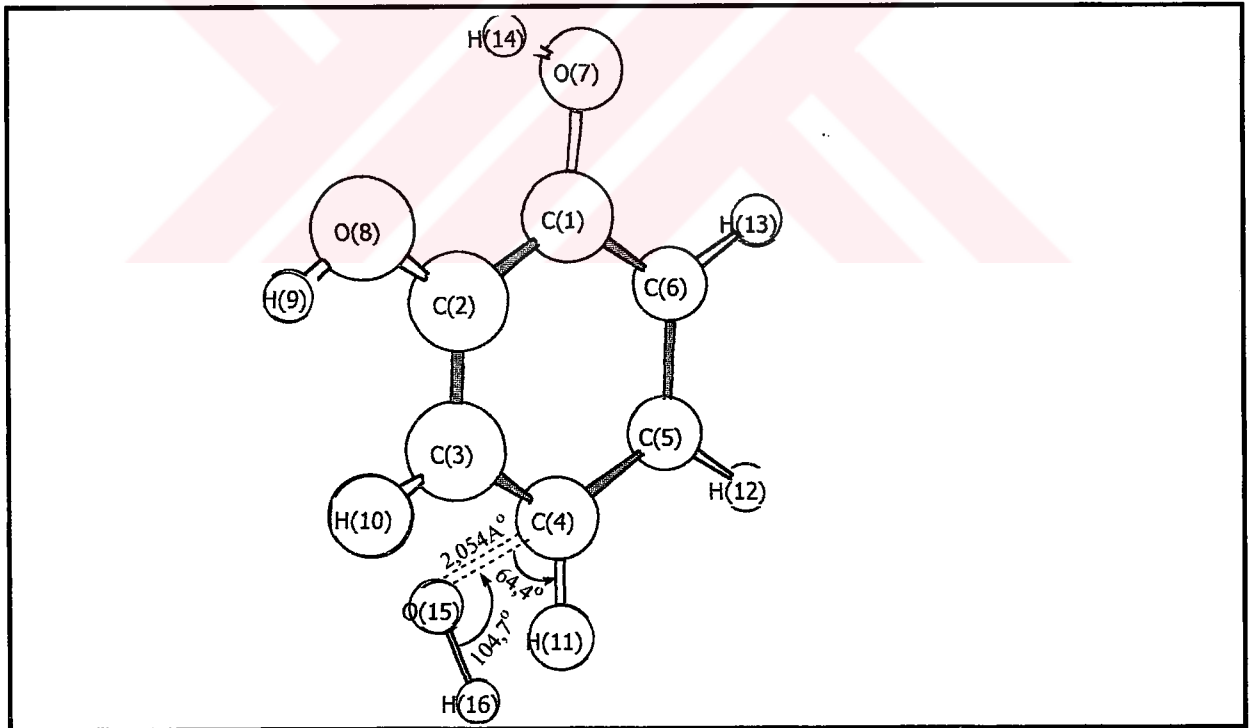
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.366	H ₁₆ O ₁₅ C ₃ C ₄	84.5
O ₇ H ₁₄	0.949	O ₁₅ C ₃ C ₂ C ₄	239.0
C ₁ C ₂	1.417	H ₁₁ C ₃ C ₂ C ₁	171.6
C ₂ O ₈	1.370	H ₁₄ O ₇ C ₁ C ₂	353.8
O ₈ H ₉	0.950	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	179.5
C ₂ C ₃	1.414	O ₈ C ₂ C ₁ C ₆	178.5
C ₃ H ₁₀	1.108	H ₉ O ₈ C ₂ C ₃	330.4
C ₃ C ₄	1.405	H ₁₀ C ₃ C ₂ C ₁	171.6
C ₄ H ₁₁	1.095	H ₁₁ C ₄ C ₃ C ₂	180.4
C ₄ C ₅	1.391	H ₁₂ C ₅ C ₄ C ₃	180.1
C ₅ H ₁₂	1.095	H ₁₃ C ₆ C ₅ C ₄	179.9
C ₅ C ₆	1.396	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	359.7
C ₆ H ₁₃	1.096	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	0.1
C ₆ C ₁	1.405	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	0.2
C ₃ O ₁₅	2.058	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	359.6
O ₁₅ H ₁₆	0.940	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	0.1
		C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	0.1
Bağ Açıları (°)		Enerji	
C ₁ C ₂ C ₃	120.1	ΔH _f (kcal/mol)	-58.223
C ₂ C ₃ C ₄	118.9	E (eV)	-1697.47
C ₃ C ₄ C ₅	120.6	ν (cm ⁻¹)	-269.66
C ₄ C ₅ C ₆	120.8		
C ₅ C ₆ C ₁	119.7		
C ₆ C ₁ C ₂	119.7		
O ₇ C ₁ C ₂	124.3		
H ₁₄ O ₇ C ₁	108.4		
O ₈ C ₂ C ₁	117.5		
H ₉ O ₈ C ₂	106.8		
H ₁₀ C ₃ C ₂	120.4		
H ₁₁ C ₄ C ₃	119.3		
H ₁₂ C ₅ C ₄	119.7		
H ₁₃ C ₆ C ₅	120.3		
H ₁₀ C ₃ O ₁₅	63.4		
H ₁₆ O ₁₅ C ₃	104.6		
O ₁₅ C ₃ C ₂	103.9		

Çizelge 4.78 2-Hidroksifenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonun *meta*-kompleksinin optimum özellikleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.364	H ₁₆ O ₁₅ C ₄ C ₅	96.7
O ₇ H ₁₄	0.948	O ₁₅ C ₄ C ₃ C ₅	240.5
C ₁ C ₂	1.421	H ₁₁ C ₄ C ₃ C ₂	173.2
C ₂ O ₈	1.372	H ₁₄ O ₇ C ₁ C ₂	357.9
O ₈ H ₉	0.949	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	179.9
C ₂ C ₃	1.399	O ₈ C ₂ C ₁ C ₆	179.2
C ₃ H ₁₀	1.096	H ₉ O ₈ C ₂ C ₃	352.9
C ₃ C ₄	1.405	H ₁₀ C ₃ C ₂ C ₁	180.5
C ₄ H ₁₁	1.106	H ₁₂ C ₅ C ₄ C ₃	179.6
C ₄ C ₅	1.407	H ₁₃ C ₆ C ₅ C ₄	180.3
C ₅ H ₁₂	1.095	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	359.1
C ₅ C ₆	1.390	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	1.3
C ₆ H ₁₃	1.096	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	358.9
C ₆ C ₁	1.407	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	0.3
C ₄ O ₁₅	2.054	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	0.1
O ₁₅ H ₁₆	0.941	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	0.0
Bağ Açılı (°)		Enerji	
C ₁ C ₂ C ₃	120.1	ΔH_f (kcal/mol)	-57.644
C ₂ C ₃ C ₄	119.7	E (eV)	-1697.44
C ₃ C ₄ C ₅	119.9	ν (cm ⁻¹)	-281.23
C ₄ C ₅ C ₆	120.7		
C ₅ C ₆ C ₁	119.8		
C ₆ C ₁ C ₂	119.5		
O ₇ C ₁ C ₂	124.5		
H ₁₄ O ₇ C ₁	108.7		
O ₈ C ₂ C ₁	116.9		
H ₉ O ₈ C ₂	107.4		
H ₁₀ C ₃ C ₂	120.7		
H ₁₁ C ₄ C ₃	119.5		
H ₁₂ C ₅ C ₄	119.5		
H ₁₃ C ₆ C ₅	120.3		
H ₁₀ C ₄ O ₁₅	91.0		
H ₁₆ O ₁₅ C ₄	104.7		
O ₁₅ C ₄ C ₃	104.7		



Şekil 4.73 2-Hidroksifenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *orto*-kompleksi



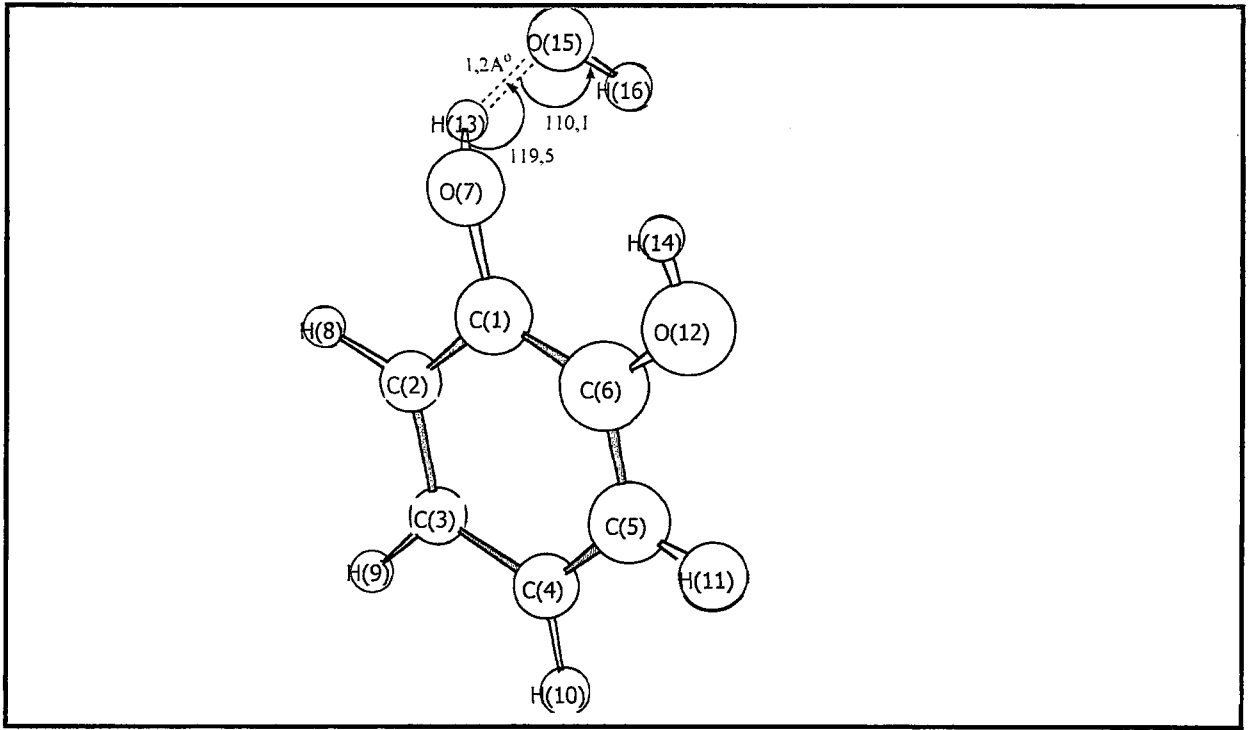
Şekil 4.74 2-Hidroksifenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *meta*-kompleksi

Çizelge 4.79 2-Hidroksifenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H-kompleksinin optimum özellikleri

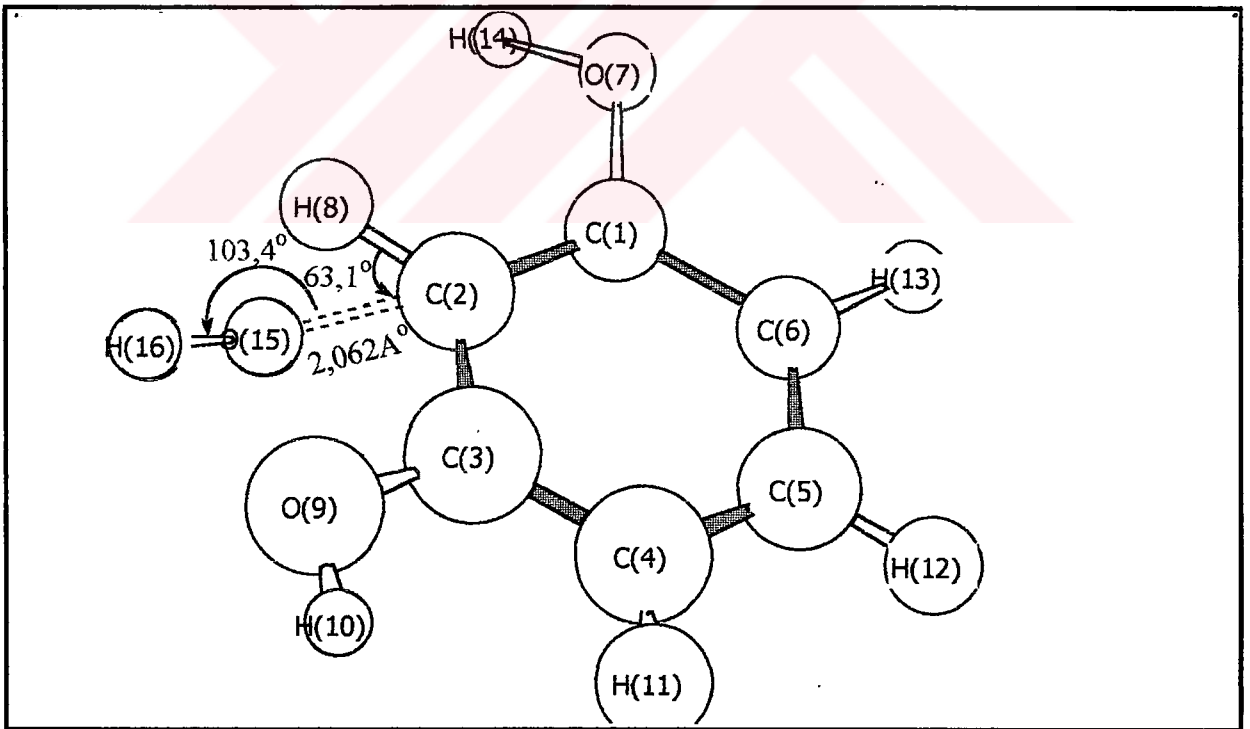
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.348	O ₇ C ₁ C ₂ C ₃	184.0
C ₁ C ₂	1.413	H ₈ C ₂ C ₃ C ₄	179.7
C ₂ C ₃	1.388	H ₉ C ₃ C ₄ C ₅	179.9
C ₃ C ₄	1.400	H ₁₀ C ₄ C ₅ C ₆	179.9
C ₄ C ₅	1.391	H ₁₁ C ₅ C ₆ C ₁	180.0
C ₅ C ₆	1.406	O ₁₂ C ₆ C ₁ C ₂	180.1
C ₆ C ₁	1.424	H ₁₄ O ₁₂ C ₆ C ₅	181.2
C ₂ H ₈	1.096	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	359.5
C ₃ H ₉	1.095	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	359.7
C ₄ H ₁₀	1.095	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	0.1
C ₅ H ₁₁	1.096	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	0.5
C ₆ O ₁₂	1.361	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	358.7
O ₁₂ H ₁₄	0.950	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	1.1
O ₇ H ₁₃	1.024	H ₁₃ O ₇ C ₁ C ₂	301.8
H ₁₃ O ₁₅	1.278	O ₁₅ H ₁₃ O ₇ C ₁	255.9
O ₁₅ H ₁₆	0.941	H ₁₆ O ₁₅ H ₁₃ O ₇	72.7
Bağ Açıları (°)		Enerji	
O ₇ C ₁ C ₂	121.2	ΔH_f (kcal/mol)	-51.243
H ₈ C ₂ C ₃	120.6	E (eV)	-7240.63
H ₉ C ₃ C ₄	119.6	ν (cm ⁻¹)	-2217.36
H ₁₀ C ₄ C ₅	119.5		
H ₁₁ C ₅ C ₆	119.9		
O ₁₂ C ₆ C ₁	123.9		
H ₁₄ O ₁₂ C ₆	108.5		
C ₁ C ₂ C ₃	119.6		
C ₂ C ₃ C ₄	120.5		
C ₃ C ₄ C ₅	120.8		
C ₄ C ₅ C ₆	119.5		
C ₅ C ₆ C ₁	119.7		
C ₆ C ₁ C ₂	119.6		
H ₁₃ O ₇ C ₁	111.7		
O ₁₅ H ₁₃ O ₇	119.5		
H ₁₆ O ₁₅ H ₁₃	110.1		

Çizelge 4.80 3-Hidroksifenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun *orto*l-kompleksinin optimum özellikleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.363	H ₁₄ O ₇ C ₁ C ₂	344.9
O ₇ H ₁₄	0.950	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	179.6
C ₁ C ₂	1.415	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	359.5
C ₂ H ₈	1.108	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	0.6
C ₂ C ₃	1.414	H ₈ C ₂ C ₁ C ₆	172.4
C ₃ O ₉	1.366	O ₉ C ₃ C ₂ C ₁	178.3
O ₉ H ₁₀	0.949	H ₁₀ O ₉ C ₃ C ₄	354.2
C ₃ C ₄	1.402	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	359.8
C ₄ H ₁₁	1.096	H ₁₁ C ₄ C ₃ C ₂	180.5
C ₄ C ₅	1.395	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	359.5
C ₅ H ₁₂	1.095	H ₁₂ C ₅ C ₄ C ₃	179.9
C ₅ C ₆	1.392	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	0.5
C ₆ H ₁₃	1.095	H ₁₃ C ₆ C ₅ C ₄	179.8
C ₆ C ₁	1.405	H ₁₄ O ₇ C ₁ C ₂	344.9
C ₂ O ₁₅	2.062	O ₁₅ C ₂ C ₁ C ₃	239.2
O ₁₅ H ₁₆	0.940	H ₁₆ O ₁₅ C ₂ C ₃	69.9
Bağ Açıları (°)		Enerji	
H ₁₄ O ₇ C ₁	107.8	ΔH_f (kcal/mol)	-60.901
C ₁ C ₂ C ₃	117.3	E (eV)	-1697.59
O ₇ C ₁ C ₆	116.2	ν (cm ⁻¹)	-257.09
H ₈ C ₂ C ₁	121.5		
C ₂ C ₃ C ₄	121.5		
H ₁₀ O ₉ C ₃	107.9		
O ₉ C ₃ C ₂	115.4		
C ₃ C ₄ C ₅	119.2		
H ₁₁ C ₄ C ₃	120.8		
C ₄ C ₅ C ₆	121.0		
H ₁₂ C ₅ C ₄	119.4		
C ₅ C ₆ C ₁	119.3		
H ₁₃ C ₆ C ₅	120.4		
O ₁₅ C ₂ C ₁	103.7		
H ₁₆ O ₁₅ C ₂	103.4		



Şekil 4.75 2-Hidroksifenol + $\bullet\text{OH}$ reaksiyonunun H-kompleksi



Şekil 4.76 3-Hidroksifenol + $\bullet\text{OH}$ reaksiyonu için *ortho*-kompleksi

Çizelge 4.81 3-Hidroksifenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun *orto2*-kompleksinin optimum özellikleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.364	H ₁₄ O ₇ C ₁ C ₂	358.2
O ₇ H ₁₄	0.949	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	179.5
C ₁ C ₂	1.403	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	0.3
C ₂ H ₈	1.097	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	359.6
C ₂ C ₃	1.402	H ₈ C ₂ C ₁ C ₆	180.2
C ₃ O ₉	1.364	O ₉ C ₃ C ₂ C ₁	179.5
O ₉ H ₁₀	0.950	H ₁₀ O ₉ C ₃ C ₄	344.9
C ₃ C ₄	1.416	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	0.0
C ₄ H ₁₁	1.107	H ₁₁ C ₄ C ₃ C ₂	171.9
C ₄ C ₅	1.405	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	0.2
C ₅ H ₁₂	1.095	H ₁₂ C ₅ C ₄ C ₃	180.2
C ₅ C ₆	1.386	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	359.7
C ₆ H ₁₃	1.096	H ₁₃ C ₆ C ₅ C ₄	180.2
C ₆ C ₁	1.410	H ₁₄ O ₇ C ₁ C ₂	358.2
C ₄ O ₁₅	2.062	O ₁₅ C ₄ C ₃ C ₅	239.3
O ₁₅ H ₁₆	0.940	H ₁₆ O ₁₅ C ₄ C ₅	81.6
Bağ Açıları (°)		Enerji	
H ₁₄ O ₇ C ₁	108.0	ΔH_f (kcal/mol)	-60.325
C ₁ C ₂ C ₃	118.2	E (eV)	-1697.56
O ₇ C ₁ C ₆	115.8	ν (cm ⁻¹)	-260.52
H ₈ C ₂ C ₁	121.5		
C ₂ C ₃ C ₄	121.3		
H ₁₀ O ₉ C ₃	107.7		
O ₉ C ₃ C ₂	116.0		
C ₃ C ₄ C ₅	118.5		
H ₁₁ C ₄ C ₃	120.8		
C ₄ C ₅ C ₆	121.2		
H ₁₂ C ₅ C ₄	119.1		
C ₅ C ₆ C ₁	119.2		
H ₁₃ C ₆ C ₅	120.6		
O ₁₅ C ₄ C ₃	104.0		
H ₁₆ O ₁₅ C ₄	104.3		

Çizelge 4.82 3-Hidroksifenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun *meta*-kompleksinin optimum özellikleri

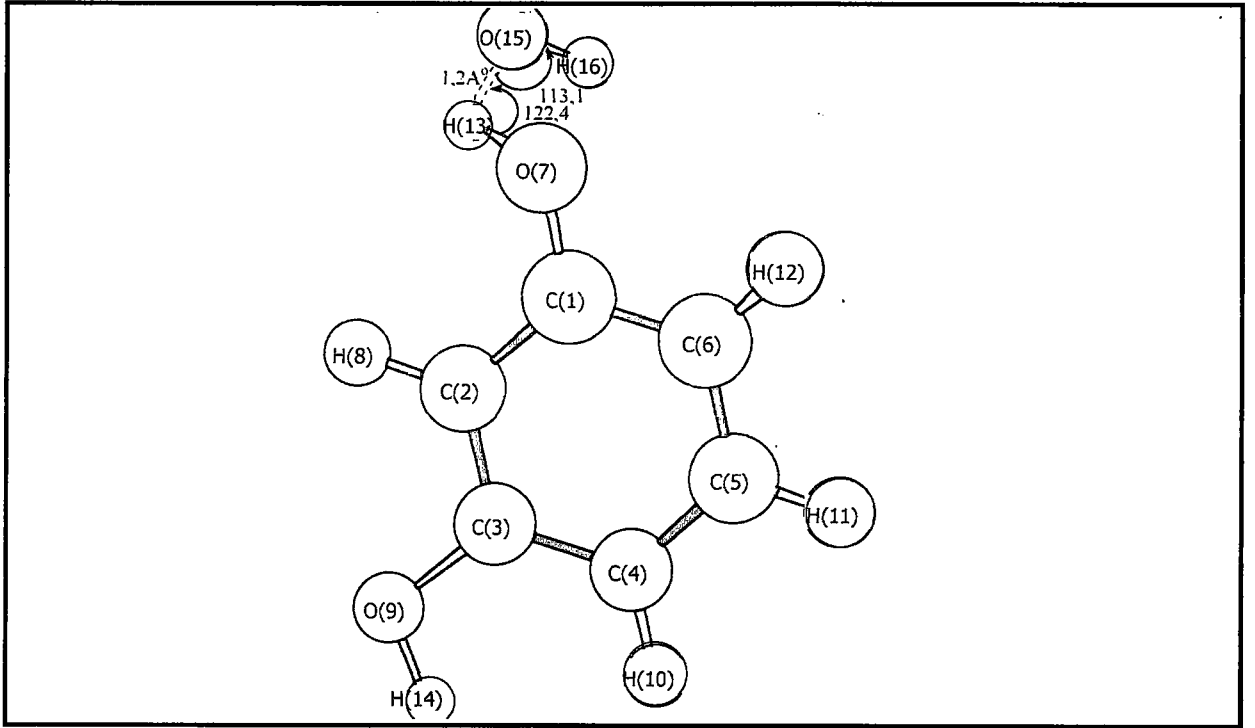
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å°)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.367	H ₁₄ O ₇ C ₁ C ₂	358.3
O ₇ H ₁₄	0.949	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	180.1
C ₁ C ₂	1.406	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	0.2
C ₂ H ₈	1.097	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	358.6
C ₂ C ₃	1.406	H ₈ C ₂ C ₁ C ₆	180.3
C ₃ O ₉	1.367	O ₉ C ₃ C ₂ C ₁	179.4
O ₉ H ₁₀	0.949	H ₁₀ O ₉ C ₃ C ₄	355.2
C ₃ C ₄	1.403	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	2.1
C ₄ H ₁₁	1.096	H ₁₁ C ₄ C ₃ C ₂	180.3
C ₄ C ₅	1.407	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	358.2
C ₅ H ₁₂	1.106	H ₁₂ C ₅ C ₄ C ₃	172.1
C ₅ C ₆	1.406	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	0.6
C ₆ H ₁₃	1.095	H ₁₃ C ₆ C ₅ C ₄	179.2
C ₆ C ₁	1.404	H ₁₄ O ₇ C ₁ C ₂	358.3
C ₅ O ₁₅	2.016	O ₁₅ C ₅ C ₄ C ₆	241.0
O ₁₅ H ₁₆	0.941	H ₁₆ O ₁₅ C ₅ C ₆	93.2
Bağ Açıları (°)		Enerji	
H ₁₄ O ₇ C ₁	107.9	ΔH_f (kcal/mol)	-58.613
C ₁ C ₂ C ₃	118.1	E (eV)	-1697.49
O ₇ C ₁ C ₆	115.9	ν (cm ⁻¹)	-350.63
H ₈ C ₂ C ₁	121.5		
C ₂ C ₃ C ₄	121.4		
H ₁₀ O ₉ C ₃	107.8		
O ₉ C ₃ C ₂	115.6		
C ₃ C ₄ C ₅	119.3		
H ₁₁ C ₄ C ₃	121.0		
C ₄ C ₅ C ₆	120.2		
H ₁₂ C ₅ C ₄	119.3		
C ₅ C ₆ C ₁	119.2		
H ₁₃ C ₆ C ₅	120.3		
O ₁₅ C ₅ C ₄	104.2		
H ₁₆ O ₁₅ C ₅	104.6		

Çizelge 4.83 3-Hidroksifenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H-kompleksinin optimum özellikleri

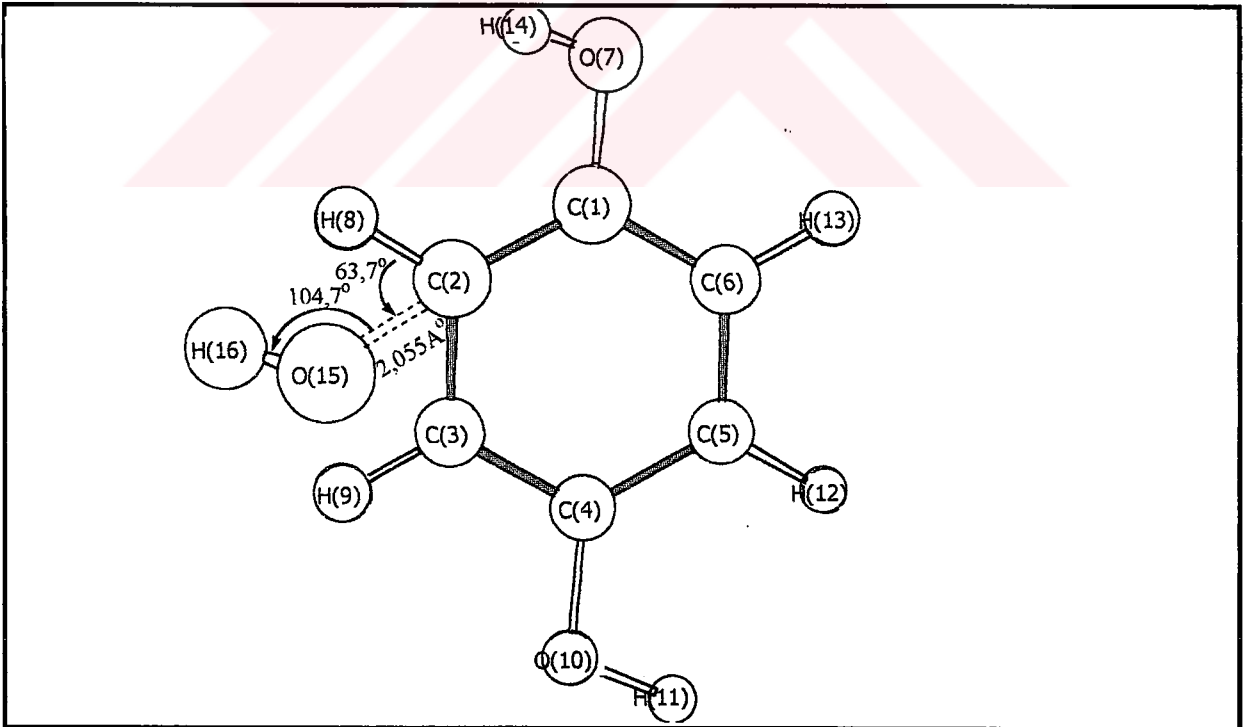
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.352	O ₇ C ₁ C ₂ C ₃	184.3
C ₁ C ₂	1.409	H ₈ C ₂ C ₃ C ₄	179.8
C ₂ C ₃	1.402	O ₉ C ₃ C ₂ C ₁	179.9
C ₃ C ₄	1.408	H ₁₄ O ₉ C ₃ C ₂	181.0
C ₄ C ₅	1.394	H ₁₀ C ₄ C ₃ C ₂	179.7
C ₅ C ₆	1.391	H ₁₁ C ₅ C ₄ C ₃	179.9
C ₆ C ₁	1.412	H ₁₂ C ₆ C ₅ C ₄	179.9
C ₂ H ₈	1.097	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	359.8
C ₃ O ₉	1.366	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	359.6
O ₉ H ₁₄	0.949	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	359.8
C ₄ H ₁₀	1.096	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	1.2
C ₅ H ₁₁	1.095	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	1.2
C ₆ H ₁₂	1.096	H ₁₃ O ₇ C ₁ C ₂	312.1
O ₇ H ₁₃	1.023	O ₁₅ H ₁₃ O ₇ C ₁	253.1
H ₁₃ O ₁₅	1.247	H ₁₆ O ₁₅ H ₁₃ O ₇	50.6
O ₁₅ H ₁₆	0.940		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
O ₇ C ₁ C ₂	121.1	ΔH_f (kcal/mol)	-51.225
H ₈ C ₂ C ₁	121.0	E (eV)	-7113.57
O ₉ C ₃ C ₂	115.8	ν (cm ⁻¹)	-2080.03
H ₁₄ O ₉ C ₃	107.9		
H ₁₀ C ₄ C ₃	120.7		
H ₁₁ C ₅ C ₄	119.4		
C ₁ C ₂ C ₃	120.6		
C ₂ C ₃ C ₄	118.1		
C ₃ C ₄ C ₅	121.2		
C ₄ C ₅ C ₆	119.3		
C ₅ C ₆ C ₁	120.9		
C ₆ C ₁ C ₂	119.2		
H ₁₃ O ₇ C ₁	121.0		
O ₁₅ H ₁₃ O ₇	111.1		
H ₁₆ O ₁₅ H ₁₃	122.4		
	113.1		

Çizelge 4.84 4-Hidroksifenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun *orto*-kompleksinin optimum özellikleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.365	H ₁₄ O ₇ C ₁ C ₂	16.8
O ₇ H ₁₄	0.950	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	180.6
C ₁ C ₂	1.417	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	0.1
C ₂ H ₈	1.108	H ₈ C ₂ C ₁ C ₆	188.3
C ₂ C ₃	1.403	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	359.5
C ₃ H ₉	1.096	H ₉ C ₃ C ₂ C ₁	179.7
C ₃ C ₄	1.401	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	0.4
C ₄ O ₁₀	1.369	O ₁₀ C ₄ C ₃ C ₂	180.0
O ₁₀ H ₁₁	0.949	H ₁₁ O ₁₀ C ₄ C ₅	1.7
C ₄ C ₅	1.410	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	0.0
C ₅ H ₁₂	1.096	H ₁₂ C ₅ C ₄ C ₃	180.1
C ₅ C ₆	1.390	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	359.6
C ₆ H ₁₃	1.096	H ₁₃ C ₆ C ₅ C ₄	179.9
C ₆ C ₁	1.406	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	0.2
C ₂ O ₁₅	2.055	O ₁₅ C ₂ C ₁ C ₃	120.5
O ₁₅ H ₁₆	0.941	H ₁₆ O ₁₅ C ₂ C ₃	273.4
Bağ Açıları (°)		Enerji	
H ₁₄ O ₇ C ₁	107.6	ΔH_f (kcal/mol)	-58.926
O ₇ C ₁ C ₆	116.1	E (eV)	-1697.50
C ₁ C ₂ C ₃	118.9	ν (cm ⁻¹)	-274.98
H ₈ C ₂ C ₁	120.8		
C ₂ C ₃ C ₄	119.5		
H ₉ C ₃ C ₂	120.0		
C ₃ C ₄ C ₅	121.2		
O ₁₀ C ₄ C ₃	115.9		
H ₁₁ O ₁₀ C ₄	107.7		
C ₄ C ₅ C ₆	119.6		
H ₁₂ C ₅ C ₄	120.6		
C ₅ C ₆ C ₁	119.5		
H ₁₃ C ₆ C ₅	120.3		
C ₆ C ₁ C ₂	121.1		
O ₁₅ C ₂ C ₁	104.1		
H ₁₆ O ₁₅ C ₂	104.7		



Şekil 4.79 3-Hidroksifenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H-kompleksi



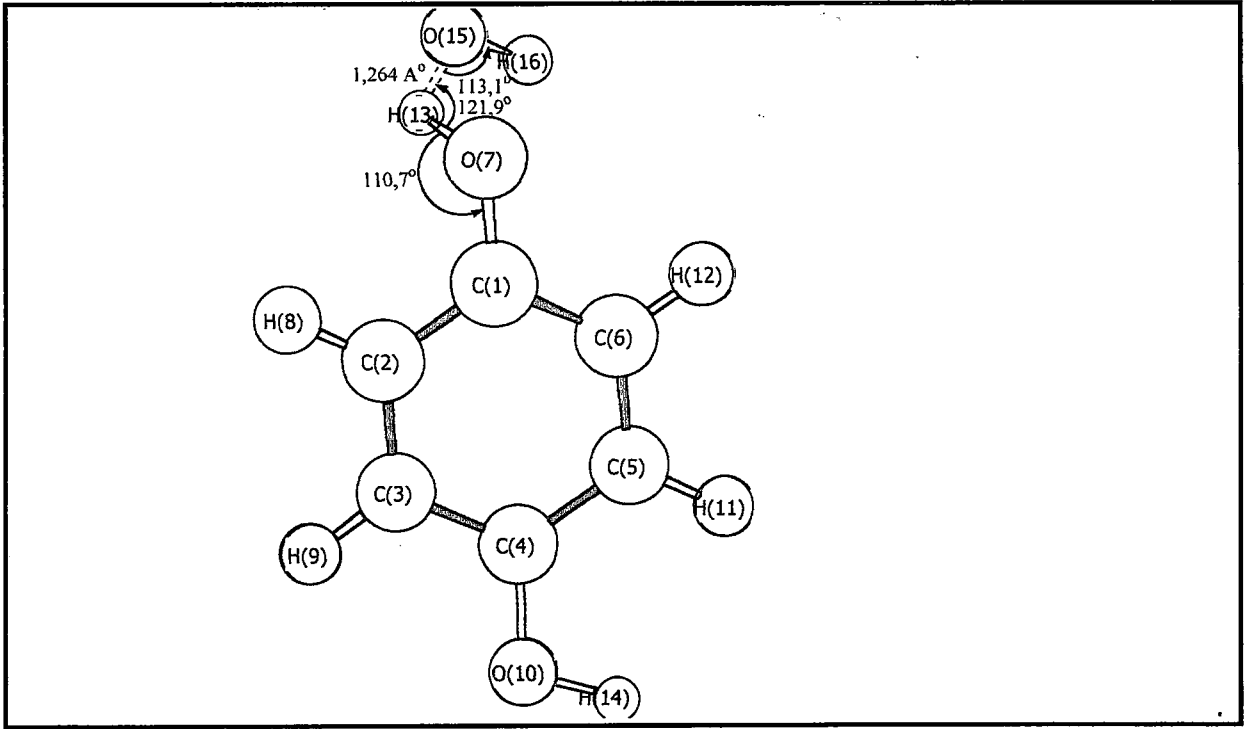
Şekil 4.80 4-Hidroksifenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *orto*-kompleksi

Çizelge 4.85 4-Hidroksifenol + $\bullet$ OH reaksiyonu için H-kompleksinin optimum özellikleri

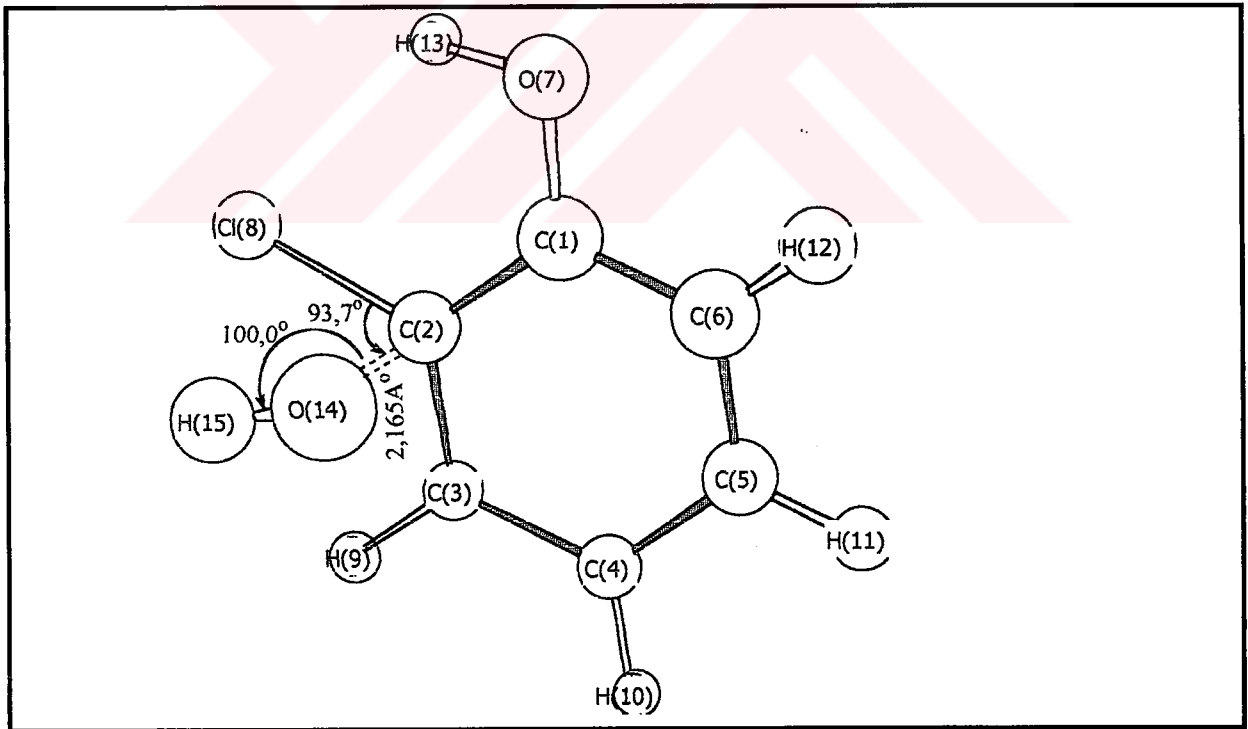
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.351	H ₁₆ O ₁₅ H ₁₃ O ₇	40.1
C ₁ C ₂	1.414	O ₁₅ C ₁₃ O ₇ C ₁	251.6
C ₂ H ₃	1.386	H ₁₃ O ₇ C ₁ C ₂	306.0
C ₃ C ₄	1.410	O ₇ C ₁ C ₂ C ₃	184.5
C ₄ C ₅	1.408	H ₈ C ₂ C ₁ C ₆	181.3
C ₅ C ₆	1.389	H ₉ C ₃ C ₂ C ₁	179.6
C ₆ C ₁	1.412	H ₁₀ C ₄ C ₃ C ₂	180.6
C ₂ H ₈	1.096	H ₁₄ O ₁₀ C ₄ C ₃	180.1
C ₃ H ₉	1.096	H ₁₁ C ₅ C ₄ C ₃	179.9
C ₄ O ₁₀	1.366	H ₁₂ C ₆ C ₅ C ₄	359.8
O ₁₀ H ₁₄	0.949	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	359.5
C ₅ H ₁₁	1.096	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	0.0
C ₆ H ₁₂	1.096	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	1.0
O ₇ H ₁₃	1.020	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	358.2
H ₁₃ O ₁₅	1.264	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	1.3
O ₁₅ H ₁₆	0.940	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	
Bağ Açıları (°)		Enerji	
O ₇ C ₁ C ₂	121.1	ΔH_f (kcal/mol)	-51.503
H ₈ C ₂ C ₁	120.0	E (eV)	-1697.18
H ₉ C ₃ C ₂	120.4	ν (cm ⁻¹)	-2129.06
O ₁₀ C ₄ C ₃	115.8		
H ₁₄ O ₁₀ C ₄	108.0		
H ₁₁ C ₅ C ₄	120.6		
H ₁₂ C ₆ C ₅	120.3		
C ₁ C ₂ C ₃ C ₁ C ₂ H ₈	119.6		
C ₂ C ₃ C ₄	119.3		
C ₃ C ₄ C ₅ C ₂ C ₁ O ₇	121.1		
C ₄ C ₅ C ₆	119.5		
C ₅ C ₆ C ₁	119.5		
C ₆ C ₁ C ₂	120.7		
H ₁₃ O ₇ C ₁	110.7		
O ₁₅ H ₁₃ O ₇	121.9		
H ₁₆ O ₁₅ H ₁₃	113.1		

Çizelge 4.86 2-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun *ipso*-kompleksinin optimum özellikleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.359	H ₁₃ O ₇ C ₁ C ₂	3.6
O ₇ H ₁₃	0.950	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	181.4
C ₁ C ₂	1.417	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	4.9
C ₂ Cl ₈	1.703	Cl ₈ C ₂ C ₁ C ₆	190.6
C ₂ C ₃	1.406	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	357.7
C ₃ H ₉	1.095	H ₉ C ₃ C ₂ C ₁	184.4
C ₃ C ₄	1.388	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	359.3
C ₄ H ₁₀	1.094	H ₁₀ C ₄ C ₃ C ₂	178.0
C ₄ C ₅	1.400	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	0.8
C ₅ H ₁₁	1.095	H ₁₁ C ₅ C ₄ C ₃	179.7
C ₅ C ₆	1.390	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	1.8
C ₆ H ₁₂	1.095	H ₁₂ C ₆ C ₅ C ₄	181.0
C ₆ C ₁	1.406	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	355.2
C ₂ O ₁₄	2.165	O ₁₄ C ₂ C ₁ C ₃	98.4
O ₁₄ H ₁₅	0.938	H ₁₅ O ₁₄ C ₂ C ₃	272.8
Bağ Açıları (°)		Enerji	
H ₁₃ O ₇ C ₁	108.1	ΔH_f (kcal/mol)	-19.697
O ₇ C ₁ C ₆	116.5	E (eV)	-1704.99
C ₁ C ₂ C ₃	119.5	ν (cm ⁻¹)	-308.39
Cl ₈ C ₂ C ₁	119.7		
C ₂ C ₃ C ₄	119.7		
H ₉ C ₃ C ₂	119.3		
C ₃ C ₄ C ₅	120.3		
H ₁₀ C ₄ C ₃	119.8		
C ₄ C ₅ C ₆	120.8		
H ₁₁ C ₅ C ₄	119.5		
C ₅ C ₆ C ₁	119.3		
H ₁₂ C ₆ C ₅	120.6		
C ₆ C ₁ C ₂	119.9		
O ₁₄ C ₁ C ₂	53.7		
H ₁₅ O ₁₄ C ₁	100.0		
O ₁₄ C ₂ Cl ₈	93.7		



Şekil 4.81 4-Hidroksifenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunu için H-kompleksi



Şekil 4.82 2-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için ipso-kompleksi

Çizelge 4.87 2-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun *metal*-kompleksinin optimum özellikleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.364	H ₁₃ O ₇ C ₁ C ₂	3.5
O ₇ H ₁₃	0.951	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	180.5
C ₁ C ₂	1.406	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	357.7
C ₂ Cl ₈	1.681	Cl ₈ C ₂ C ₁ C ₆	180.6
C ₂ C ₃	1.408	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	1.8
C ₃ H ₉	1.107	H ₉ C ₃ C ₂ C ₁	186.5
C ₃ C ₄	1.406	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	359.5
C ₄ H ₁₀	1.095	H ₁₀ C ₄ C ₃ C ₂	180.9
C ₄ C ₅	1.394	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	359.6
C ₅ H ₁₁	1.095	H ₁₁ C ₅ C ₄ C ₃	179.4
C ₅ C ₆	1.394	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	359.9
C ₆ H ₁₂	1.096	H ₁₂ C ₆ C ₅ C ₄	179.5
C ₆ C ₁	1.409	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	1.4
C ₃ O ₁₄	2.031	O ₁₄ C ₃ C ₂ C ₄	118.2
O ₁₄ H ₁₅	0.941	H ₁₅ O ₁₄ C ₃ C ₄	265.2
Bağ Açıları (°)		Enerji	
H ₁₃ O ₇ C ₁	108.1	ΔH_f (kcal/mol)	-19.505
O ₇ C ₁ C ₆	116.1	E (eV)	-1704.99
C ₁ C ₂ C ₃	120.0	ν (cm ⁻¹)	-323.99
Cl ₈ C ₂ C ₁	120.5		
C ₂ C ₃ C ₄	119.1		
H ₉ C ₃ C ₂	119.4		
C ₃ C ₄ C ₅	120.4		
H ₁₀ C ₄ C ₃	119.5		
C ₄ C ₅ C ₆	120.8		
H ₁₁ C ₅ C ₄	119.7		
C ₅ C ₆ C ₁	119.3		
H ₁₂ C ₆ C ₅	120.6		
C ₆ C ₁ C ₂	120.1		
O ₁₄ C ₃ C ₂	105.1		
H ₁₅ O ₁₄ C ₃	104.8		
O ₁₄ C ₃ C ₄	65.9		

Çizelge 4.88 2-Klorofenol + $\bullet$ OH reaksiyonunun *para*-kompleksinin optimum özellikleri

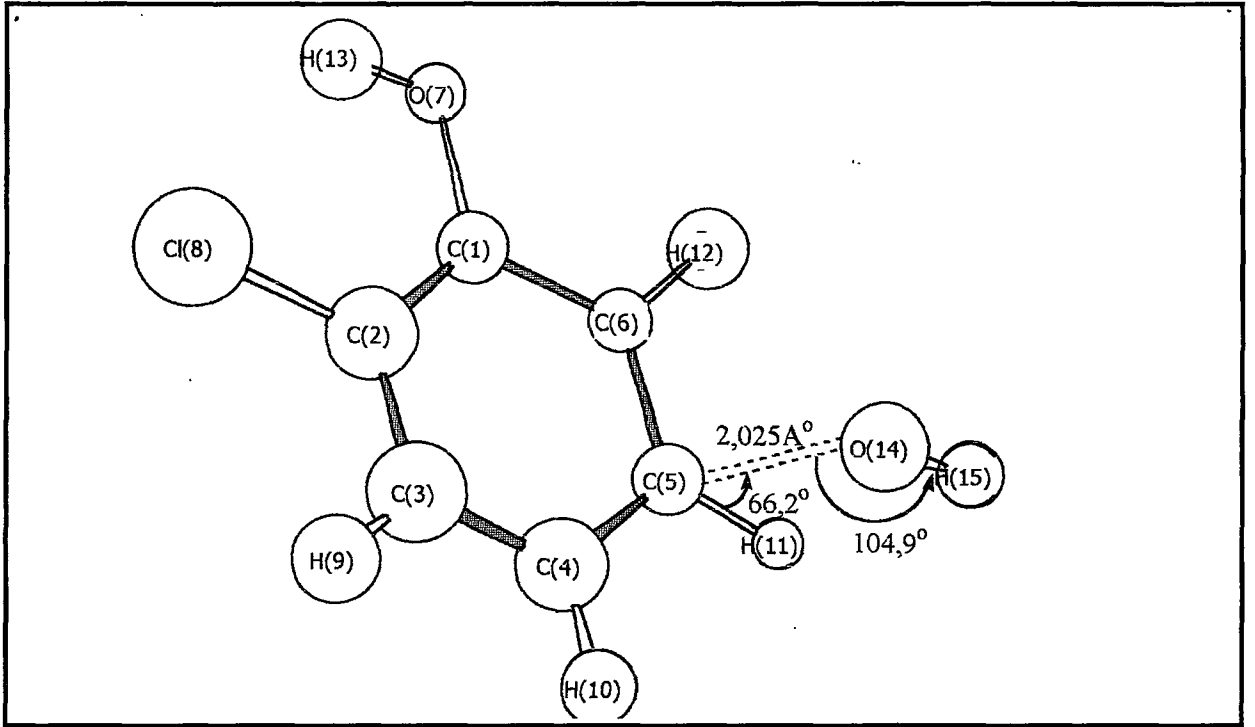
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.361	H ₁₃ O ₇ C ₁ C ₂	358.4
O ₇ H ₁₃	0.950	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	179.9
C ₁ C ₂	1.410	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	359.5
C ₂ Cl ₈	1.686	Cl ₈ C ₂ C ₁ C ₆	179.6
C ₂ C ₃	1.392	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	1.1
C ₃ H ₉	1.095	H ₉ C ₃ C ₂ C ₁	180.6
C ₃ C ₄	1.405	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	358.7
C ₄ H ₁₀	1.106	H ₁₀ C ₄ C ₃ C ₂	172.5
C ₄ C ₅	1.409	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	0.5
C ₅ H ₁₁	1.095	H ₁₁ C ₅ C ₄ C ₃	179.4
C ₅ C ₆	1.387	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	0.2
C ₆ H ₁₂	1.095	H ₁₂ C ₆ C ₅ C ₄	180.5
C ₆ C ₁	1.409	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	359.6
C ₄ O ₁₄	2.037	O ₁₄ C ₄ C ₃ C ₅	241.0
O ₁₄ H ₁₅	0.940	H ₁₅ O ₁₄ C ₄ C ₅	93.2
Bağ Açıları (°)		Enerji	
H ₁₃ O ₇ C ₁	108.2	ΔH_f (kcal/mol)	-20.270
O ₇ C ₁ C ₆	116.2	E (eV)	-1705.02
C ₁ C ₂ C ₃	120.2	ν (cm ⁻¹)	-305.89
Cl ₈ C ₂ C ₁	120.2		
C ₂ C ₃ C ₄	119.8		
H ₉ C ₃ C ₂	119.8		
C ₃ C ₄ C ₅	119.6		
H ₁₀ C ₄ C ₃	119.6		
C ₄ C ₅ C ₆	120.8		
H ₁₁ C ₅ C ₄	119.4		
C ₅ C ₆ C ₁	119.3		
H ₁₂ C ₆ C ₅	120.6		
C ₆ C ₁ C ₂	120.0		
O ₁₄ C ₄ C ₃	104.5		
H ₁₅ O ₁₄ C ₄	104.7		
O ₁₄ C ₄ H ₁₀	65.3		

Çizelge 4.89 2-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun *meta2*-kompleksinin optimum özellikleri

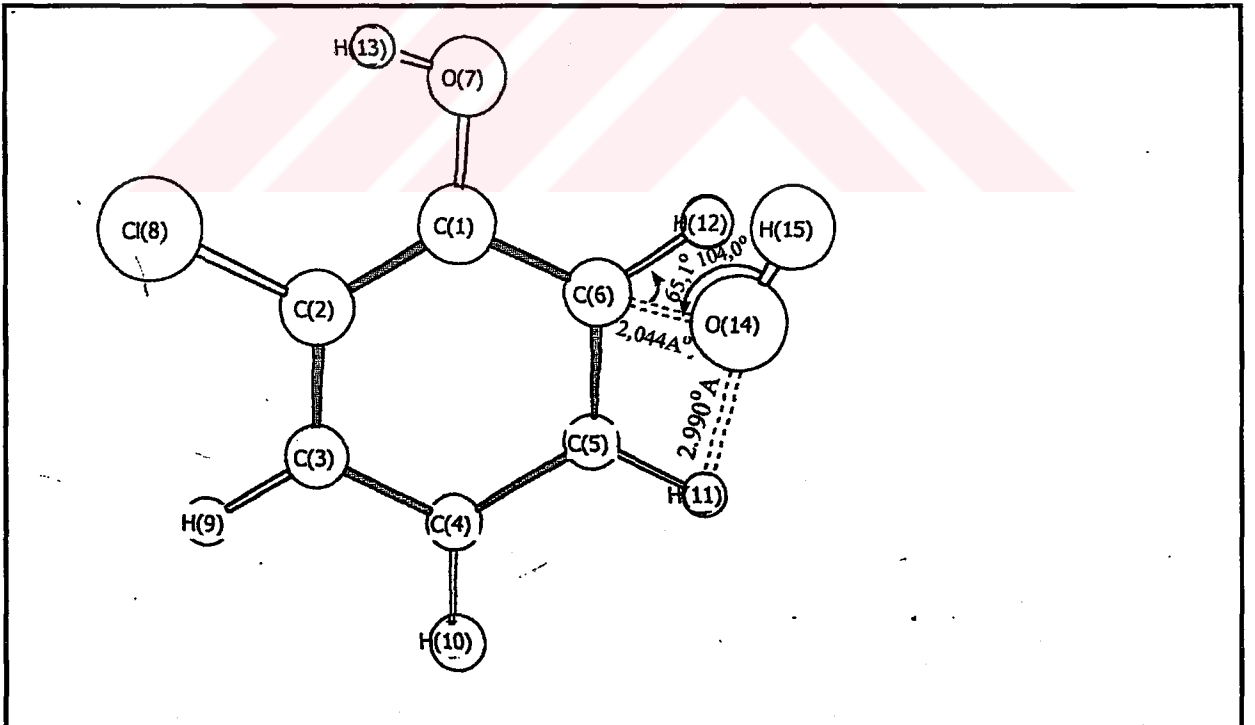
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.364	H ₁₃ O ₇ C ₁ C ₂	1.6
O ₇ H ₁₃	0.951	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	179.7
C ₁ C ₂	1.411	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	0.1
C ₂ Cl ₈	1.683	Cl ₈ C ₂ C ₁ C ₆	179.9
C ₂ C ₃	1.398	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	0.6
C ₃ H ₉	1.096	H ₉ C ₃ C ₂ C ₁	180.1
C ₃ C ₄	1.390	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	358.4
C ₄ H ₁₀	1.095	H ₁₀ C ₄ C ₃ C ₂	179.4
C ₄ C ₅	1.410	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	1.5
C ₅ H ₁₁	1.107	H ₁₁ C ₅ C ₄ C ₃	187.8
C ₅ C ₆	1.405	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	359.2
C ₆ H ₁₂	1.096	H ₁₂ C ₆ C ₅ C ₄	180.6
C ₆ C ₁	1.404	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	359.9
C ₅ O ₁₄	2.025	O ₁₄ C ₅ C ₄ C ₆	118.8
O ₁₄ H ₁₅	0.941	H ₁₅ O ₁₄ C ₅ C ₆	263.4
Bağ Açıları (°)		Enerji	
H ₁₃ O ₇ C ₁	108.1	ΔH_f (kcal/mol)	-19.804
O ₇ C ₁ C ₆	116.3	E (eV)	-1704.99
C ₁ C ₂ C ₃	120.1	ν (cm ⁻¹)	-332.67
Cl ₈ C ₂ C ₁	120.3		
C ₂ C ₃ C ₄	119.9		
H ₉ C ₃ C ₂	119.3		
C ₃ C ₄ C ₅	120.3		
H ₁₀ C ₄ C ₃	120.0		
C ₄ C ₅ C ₆	120.0		
H ₁₁ C ₅ C ₄	119.6		
C ₅ C ₆ C ₁	119.3		
H ₁₂ C ₆ C ₅	120.4		
C ₆ C ₁ C ₂	120.1		
O ₁₄ C ₅ C ₄	104.4		
H ₁₅ O ₁₄ C ₅	104.9		
O ₁₄ C ₅ H ₁₁	66.2		

Çizelge 4.90 2-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun *orto*-kompleksinin optimum özellikleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.361	H ₁₃ O ₇ C ₁ C ₂	4.7
O ₇ H ₁₃	0.950	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	182.5
C ₁ C ₂	1.406	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	359.6
C ₂ Cl ₈	1.686	Cl ₈ C ₂ C ₁ C ₆	179.2
C ₂ C ₃	1.395	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	0.5
C ₃ H ₉	1.095	H ₉ C ₃ C ₂ C ₁	179.7
C ₃ C ₄	1.395	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	0.5
C ₄ H ₁₀	1.094	H ₁₀ C ₄ C ₃ C ₂	180.3
C ₄ C ₅	1.393	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	358.2
C ₅ H ₁₁	1.095	H ₁₁ C ₅ C ₄ C ₃	179.3
C ₅ C ₆	1.405	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	1.8
C ₆ H ₁₂	1.106	H ₁₂ C ₆ C ₅ C ₄	186.0
C ₆ C ₁	1.417	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	359.1
C ₆ O ₁₄	2.044	O ₁₄ C ₆ C ₅ C ₁	118.7
O ₁₄ H ₁₅	0.940	H ₁₅ O ₁₄ C ₆ C ₁	273.2
Bağ Açıları (°)		Enerji	
H ₁₃ O ₇ C ₁	108.2	ΔH_f (kcal/mol)	-20.635
O ₇ C ₁ C ₆	116.1	E (eV)	-1705.03
C ₁ C ₂ C ₃	120.1	ν (cm ⁻¹)	-294.76
Cl ₈ C ₂ C ₁	120.3		
C ₂ C ₃ C ₄	119.8		
H ₉ C ₃ C ₂	119.5		
C ₃ C ₄ C ₅	120.4		
H ₁₀ C ₄ C ₃	119.6		
C ₄ C ₅ C ₆	120.8		
H ₁₁ C ₅ C ₄	119.9		
C ₅ C ₆ C ₁	118.5		
H ₁₂ C ₆ C ₅	120.6		
C ₆ C ₁ C ₂	120.1		
O ₁₄ C ₆ C ₅	103.7		
H ₁₅ O ₁₄ C ₆	104.0		
O ₁₄ C ₆ H ₁₂	65.1		



Şekil 4.85 2-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *meta2*-kompleksi



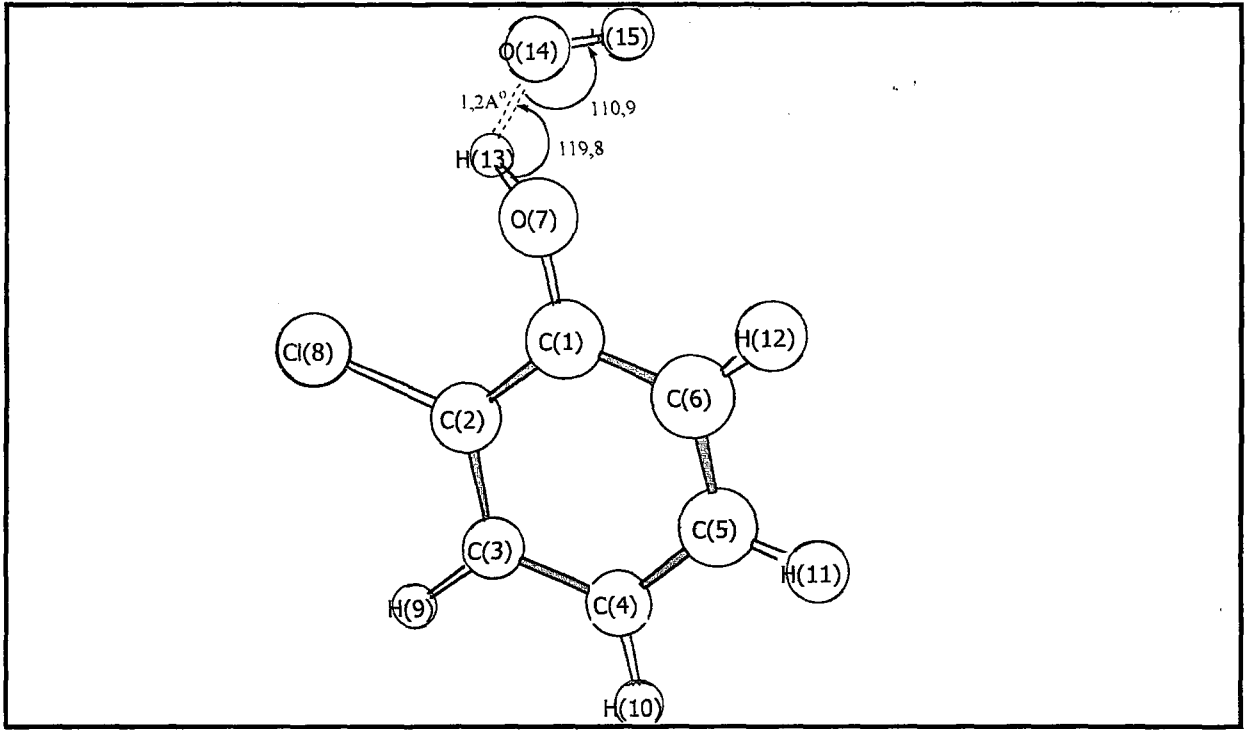
Şekil 4.86 2-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *orto*-kompleksi

Çizelge 4.91 2-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H-kompleksinin optimum özellikleri

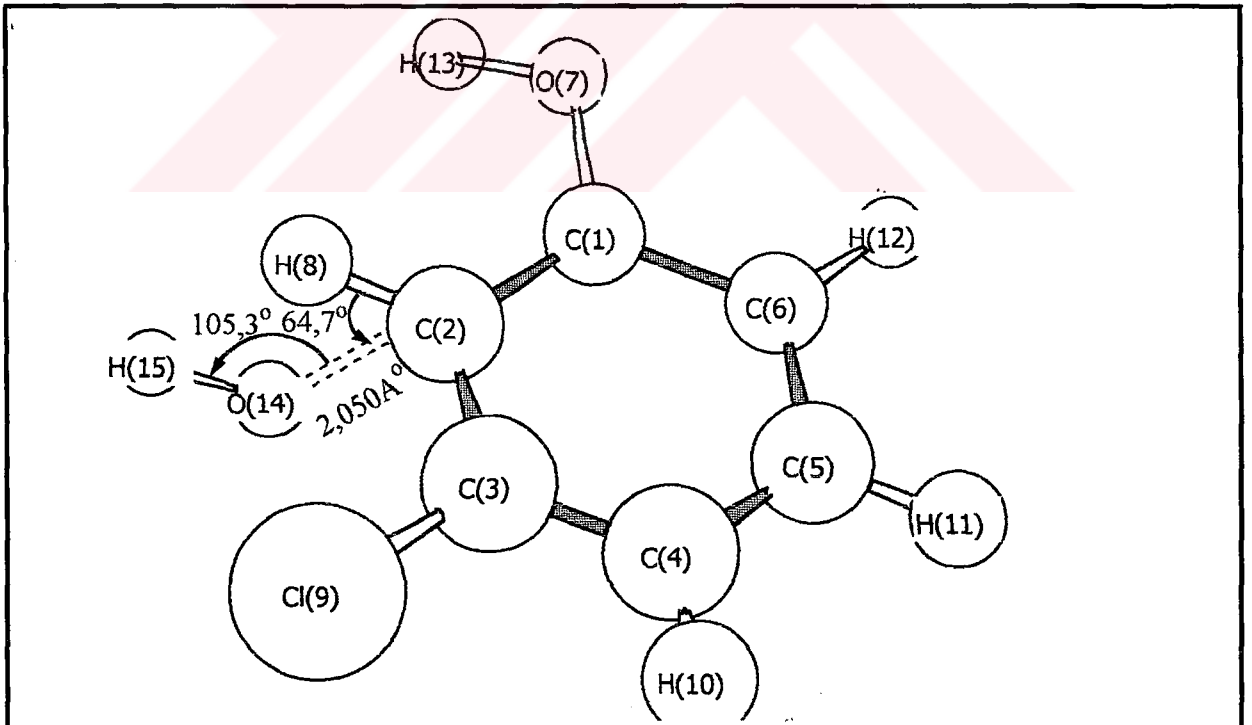
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
O ₇ C ₁	1.344	O ₇ C ₁ C ₂ C ₃	184.3
C ₁ C ₂	1.416	Cl ₈ C ₂ C ₃ C ₄	179.1
C ₂ C ₃	1.394	H ₉ C ₃ C ₂ C ₁	179.8
C ₃ C ₄	1.395	H ₁₀ C ₄ C ₃ C ₂	179.7
C ₄ C ₅	1.398	H ₁₁ C ₅ C ₄ C ₃	180.3
C ₅ C ₆	1.390	H ₁₂ C ₆ C ₅ C ₄	180.5
C ₆ C ₁	1.412	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	359.7
C ₂ Cl ₈	1.676	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	359.4
C ₃ H ₉	1.095	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	0.0
C ₄ H ₁₀	1.095	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	1.2
C ₅ H ₁₁	1.095	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	358.0
C ₆ H ₁₂	1.096	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	1.4
O ₇ H ₁₃	1.028	H ₁₃ O ₇ C ₁ C ₂	310.5
H ₁₃ O ₁₄	1.262	O ₁₄ H ₁₃ O ₇ C ₁	260.4
O ₁₄ H ₁₅	0.940	H ₁₅ O ₁₄ H ₁₃ O ₇	301.9
Bağ Açıları (°)		Enerji	
O ₇ C ₁ C ₂	121.4	ΔH_f (kcal/mol)	-13.031
Cl ₈ C ₂ C ₁	119.9	E (eV)	-7094.23
H ₉ C ₃ C ₂	119.6	ν (cm ⁻¹)	-2180.05
H ₁₀ C ₄ C ₃	119.7		
H ₁₁ C ₅ C ₄	26.1		
H ₁₂ C ₆ C ₅	120.7		
C ₁ C ₂ C ₃	119.9		
C ₂ C ₃ C ₄	119.8		
C ₃ C ₄ C ₅	120.4		
C ₄ C ₅ C ₆	120.6		
C ₅ C ₆ C ₁	119.2		
C ₆ C ₁ C ₂	119.8		
H ₁₃ O ₇ C ₁	111.9		
O ₁₄ H ₁₃ O ₇	119.8		
H ₁₅ O ₁₄ H ₁₃	110.9		

Çizelge 4.92 3-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun *orto*-kompleksinin optimum özellikleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.363	H ₁₃ O ₇ C ₁ C ₂	347.3
O ₇ H ₁₃	0.950	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	179.6
C ₁ C ₂	1.416	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	359.2
C ₂ H ₈	1.107	H ₈ C ₂ C ₁ C ₆	172.1
C ₂ C ₃	1.408	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	0.6
C ₃ Cl ₉	1.681	Cl ₉ C ₃ C ₂ C ₁	179.1
C ₃ C ₄	1.392	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	359.8
C ₄ H ₁₀	1.095	H ₁₀ C ₄ C ₃ C ₂	180.6
C ₄ C ₅	1.398	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	359.6
C ₅ H ₁₁	1.095	H ₁₁ C ₅ C ₄ C ₃	180.0
C ₅ C ₆	1.392	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	0.2
C ₆ H ₁₂	1.096	H ₁₂ C ₆ C ₅ C ₄	179.8
C ₆ C ₁	1.407	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	0.3
C ₂ O ₁₄	2.050	O ₁₄ C ₂ C ₁ C ₃	240.7
O ₁₄ H ₁₅	0.941	H ₁₅ O ₁₄ C ₂ C ₃	100.7
Bağ Açıları (°)		Enerji	
H ₁₃ O ₇ C ₁	107.9	ΔH_f (kcal/mol)	-20.519
O ₇ C ₁ C ₆	116.1	E (eV)	-1705.03
C ₁ C ₂ C ₃	117.6	ν (cm ⁻¹)	-289.00
H ₈ C ₂ C ₁	121.7		
C ₂ C ₃ C ₄	121.5		
Cl ₉ C ₃ C ₂	118.8		
C ₃ C ₄ C ₅	119.6		
H ₁₀ C ₄ C ₃	119.9		
C ₄ C ₅ C ₆	120.7		
H ₁₁ C ₅ C ₄	119.5		
C ₅ C ₆ C ₁	119.3		
H ₁₂ C ₆ C ₅	120.5		
C ₆ C ₁ C ₂	121.1		
O ₁₄ C ₂ C ₁	104.2		
H ₁₅ O ₁₄ C ₂	105.3		
O ₁₄ C ₂ H ₈	64.7		



Şekil 4.87 2-Klorofenol + $\bullet\text{OH}$ reaksiyonu için H-kompleksi



Şekil 4.88 3-Klorofenol + $\bullet\text{OH}$ reaksiyonu için *ortho I*-kompleksi

Çizelge 4.93 3-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun *ipso*-kompleksinin optimum özellikleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.366	H ₁₃ O ₇ C ₁ C ₂	2.0
O ₇ H ₁₃	0.949	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	181.2
C ₁ C ₂	1.402	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	354.5
C ₂ H ₈	1.096	H ₈ C ₂ C ₁ C ₆	181.8
C ₂ C ₃	1.408	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	5.4
C ₃ Cl ₉	1.702	Cl ₉ C ₃ C ₂ C ₁	190.4
C ₃ C ₄	1.408	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	357.7
C ₄ H ₁₀	1.095	H ₁₀ C ₄ C ₃ C ₂	184.0
C ₄ C ₅	1.394	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	359.4
C ₅ H ₁₁	1.095	H ₁₁ C ₅ C ₄ C ₃	178.0
C ₅ C ₆	1.394	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	0.4
C ₆ H ₁₂	1.096	H ₁₂ C ₆ C ₅ C ₄	179.7
C ₆ C ₁	1.411	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	2.5
C ₃ O ₁₄	2.131	O ₁₄ C ₃ C ₂ C ₄	97.9
O ₁₄ H ₁₅	0.939	H ₁₅ O ₁₄ C ₃ C ₂	85.4
Bağ Açıları (°)		Enerji	
H ₁₃ O ₇ C ₁	108.0	ΔH_f (kcal/mol)	-19.201
O ₇ C ₁ C ₆	115.8	E (eV)	-1704.97
C ₁ C ₂ C ₃	118.3	ν (cm ⁻¹)	-342.90
H ₈ C ₂ C ₁	121.8		
C ₂ C ₃ C ₄	120.9		
Cl ₉ C ₃ C ₂	118.3		
C ₃ C ₄ C ₅	119.3		
H ₁₀ C ₄ C ₃	119.7		
C ₄ C ₅ C ₆	120.8		
H ₁₁ C ₅ C ₄	119.6		
C ₅ C ₆ C ₁	119.3		
H ₁₂ C ₆ C ₅	120.5		
C ₆ C ₁ C ₂	121.1		
O ₁₄ C ₃ C ₂	95.1		
H ₁₅ O ₁₄ C ₃	100.2		
O ₁₄ C ₃ Cl ₉	94.5		

Çizelge 4.94 3-Klorofenol + $\bullet$ OH reaksiyonunun *para*-kompleksinin optimum özellikleri

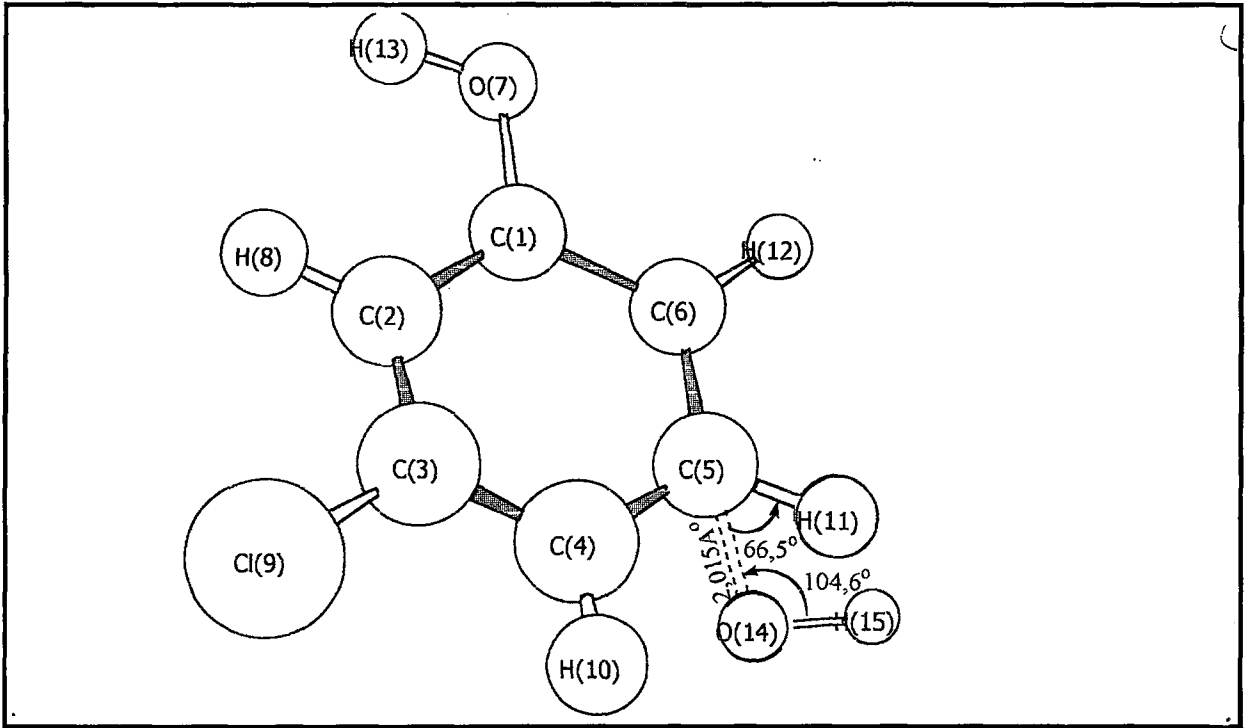
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.364	H ₁₃ O ₇ C ₁ C ₂	358.1
O ₇ H ₁₃	0.949	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	180.1
C ₁ C ₂	1.406	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	359.2
C ₂ H ₈	1.096	H ₈ C ₂ C ₁ C ₆	179.6
C ₂ C ₃	1.393	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	1.7
C ₃ Cl ₉	1.678	Cl ₉ C ₃ C ₂ C ₁	179.4
C ₃ C ₄	1.408	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	358.4
C ₄ H ₁₀	1.106	H ₁₀ C ₄ C ₃ C ₂	173.8
C ₄ C ₅	1.408	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	0.4
C ₅ H ₁₁	1.095	H ₁₁ C ₅ C ₄ C ₃	179.1
C ₅ C ₆	1.388	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	0.5
C ₆ H ₁₂	1.096	H ₁₂ C ₆ C ₅ C ₄	180.5
C ₆ C ₁	1.410	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	359.6
C ₄ O ₁₄	2.047	O ₁₄ C ₄ C ₃ C ₅	241.7
O ₁₄ H ₁₅	0.941	H ₁₅ O ₁₄ C ₄ C ₅	95.4
Bağ Açıları (°)		Enerji	
H ₁₃ O ₇ C ₁	108.0	ΔH_f (kcal/mol)	-20.272
O ₇ C ₁ C ₆	115.9	E (eV)	-1705.02
C ₁ C ₂ C ₃	118.5	ν (cm ⁻¹)	-293.11
H ₈ C ₂ C ₁	121.5		
C ₂ C ₃ C ₄	121.3		
Cl ₉ C ₃ C ₂	119.2		
C ₃ C ₄ C ₅	118.9		
H ₁₀ C ₄ C ₃	119.8		
C ₄ C ₅ C ₆	120.8		
H ₁₁ C ₅ C ₄	119.3		
C ₅ C ₆ C ₁	119.2		
H ₁₂ C ₆ C ₅	120.6		
C ₆ C ₁ C ₂	121.0		
O ₁₄ C ₄ C ₃	105.0		
H ₁₅ O ₁₄ C ₄	104.7		
O ₁₄ C ₄ H ₁₀	65.0		

Çizelge 4.95 3-Klorofenol + $\bullet$ OH reaksiyonunun *meta*-kompleksinin optimum özellikleri

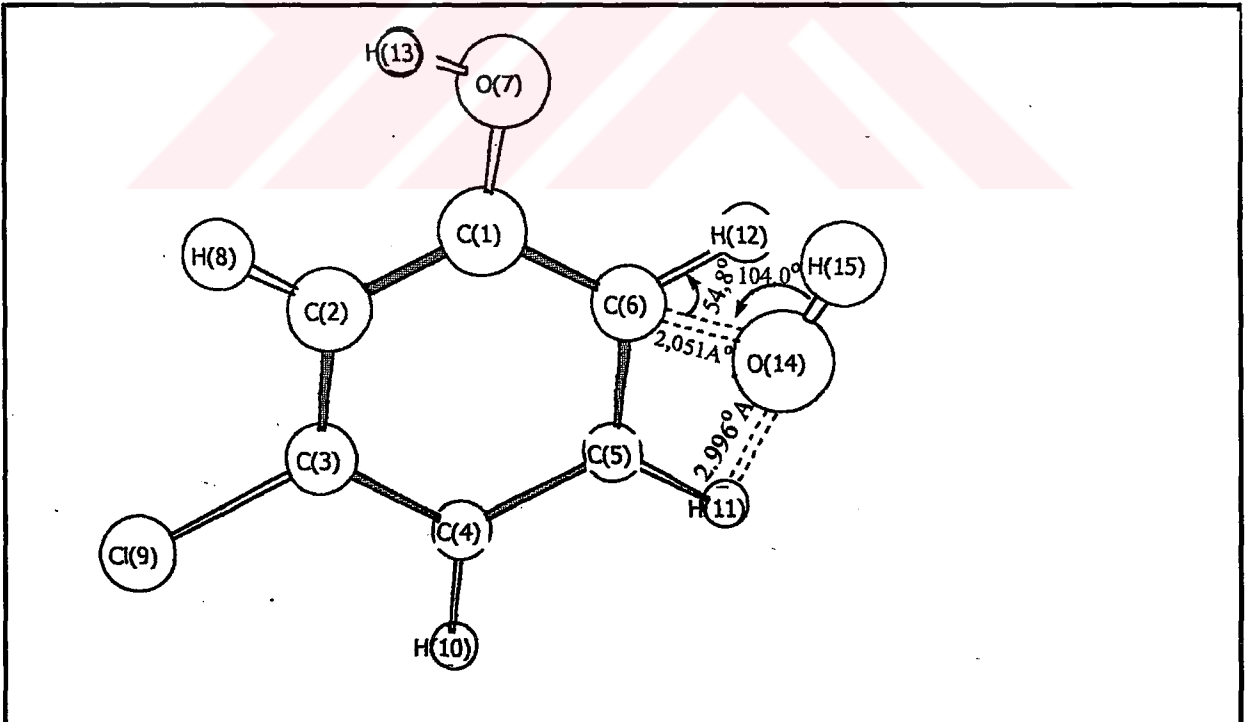
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.367	H ₁₃ O ₇ C ₁ C ₂	358.9
O ₇ H ₁₃	0.949	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	180.4
C ₁ C ₂	1.407	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	359.8
C ₂ H ₈	1.096	H ₈ C ₂ C ₁ C ₆	180.1
C ₂ C ₃	1.398	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	359.3
C ₃ Cl ₉	1.683	Cl ₉ C ₃ C ₂ C ₁	179.6
C ₃ C ₄	1.394	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	1.6
C ₄ H ₁₀	1.095	H ₁₀ C ₄ C ₃ C ₂	180.6
C ₄ C ₅	1.409	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	358.2
C ₅ H ₁₁	1.107	H ₁₁ C ₅ C ₄ C ₃	171.8
C ₅ C ₆	1.406	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	0.8
C ₆ H ₁₂	1.096	H ₁₂ C ₆ C ₅ C ₄	179.2
C ₆ C ₁	1.405	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	0.0
C ₅ O ₁₄	2.015	O ₁₄ C ₅ C ₄ C ₆	241.1
O ₁₄ H ₁₅	0.941	H ₁₅ O ₁₄ C ₅ C ₆	87.1
Bağ Açıları (°)		Enerji	
H ₁₃ O ₇ C ₁	107.9	ΔH_f (kcal/mol)	-19.886
O ₇ C ₁ C ₆	116.0	E (eV)	-1705.00
C ₁ C ₂ C ₃	118.4	ν (cm ⁻¹)	-347.08
H ₈ C ₂ C ₁	121.6		
C ₂ C ₃ C ₄	121.5		
Cl ₉ C ₃ C ₂	118.9		
C ₃ C ₄ C ₅	119.5		
H ₁₀ C ₄ C ₃	120.1		
C ₄ C ₅ C ₆	120.0		
H ₁₁ C ₅ C ₄	119.5		
C ₅ C ₆ C ₁	119.2		
H ₁₂ C ₆ C ₅	120.3		
C ₆ C ₁ C ₂	121.1		
O ₁₄ C ₅ C ₄	104.2		
H ₁₅ O ₁₄ C ₅	104.6		
O ₁₄ C ₅ H ₁₁	66.5		

Çizelge 4.96 3-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun *orto*2-kompleksinin optimum özellikleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.364	H ₁₃ O ₇ C ₁ C ₂	4.7
O ₇ H ₁₃	0.949	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	182.4
C ₁ C ₂	1.403	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	359.6
C ₂ H ₈	1.096	H ₈ C ₂ C ₁ C ₆	179.2
C ₂ C ₃	1.396	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	0.4
C ₃ Cl ₉	1.681	Cl ₉ C ₃ C ₂ C ₁	179.8
C ₃ C ₄	1.400	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	0.5
C ₄ H ₁₀	1.095	H ₁₀ C ₄ C ₃ C ₂	180.3
C ₄ C ₅	1.391	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	358.3
C ₅ H ₁₁	1.095	H ₁₁ C ₅ C ₄ C ₃	179.4
C ₅ C ₆	1.405	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	1.7
C ₆ H ₁₂	1.107	H ₁₂ C ₆ C ₅ C ₄	185.8
C ₆ C ₁	1.418	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	359.2
C ₆ O ₁₄	2.051	O ₁₄ C ₆ C ₅ C ₁	118.8
O ₁₄ H ₁₅	0.941	H ₁₅ O ₁₄ C ₆ C ₁	272.3
Bağ Açıları (°)		Enerji	
H ₁₃ O ₇ C ₁	108.0	ΔH_f (kcal/mol)	-21.011
O ₇ C ₁ C ₆	115.8	E (eV)	-1705.10
C ₁ C ₂ C ₃	118.4	ν (cm ⁻¹)	-287.11
H ₈ C ₂ C ₁	121.6		
C ₂ C ₃ C ₄	121.3		
Cl ₉ C ₃ C ₂	119.1		
C ₃ C ₄ C ₅	119.6		
H ₁₀ C ₄ C ₃	119.7		
C ₄ C ₅ C ₆	120.8		
H ₁₁ C ₅ C ₄	119.9		
C ₅ C ₆ C ₁	118.4		
H ₁₂ C ₆ C ₅	120.5		
C ₆ C ₁ C ₂	121.1		
O ₁₄ C ₆ C ₅	103.7		
H ₁₅ O ₁₄ C ₆	104.0		
O ₁₄ C ₆ H ₁₂	54.8		



Şekil 4.91 3-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *meta*-kompleksi



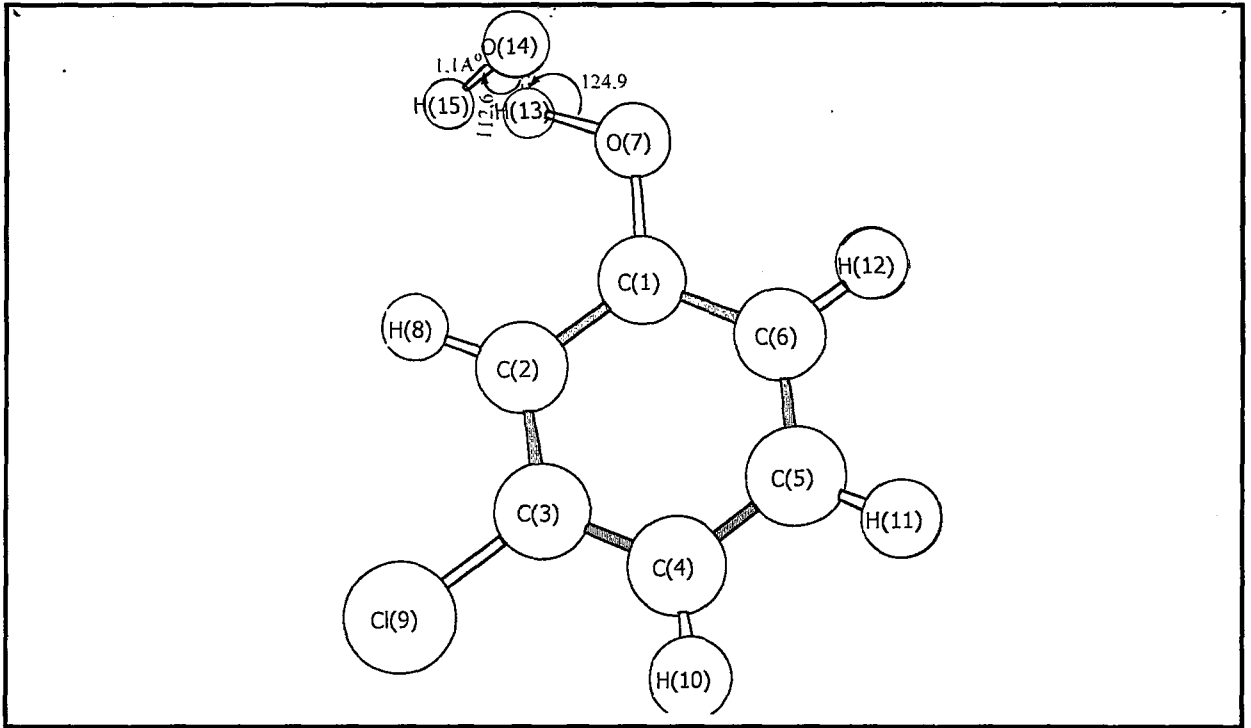
Şekil 4.92 3-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *orto2*-kompleksi

Çizelge 4.97 3-Klorofenol + $\bullet$ OH reaksiyonu için H-kompleksinin optimum özellikleri

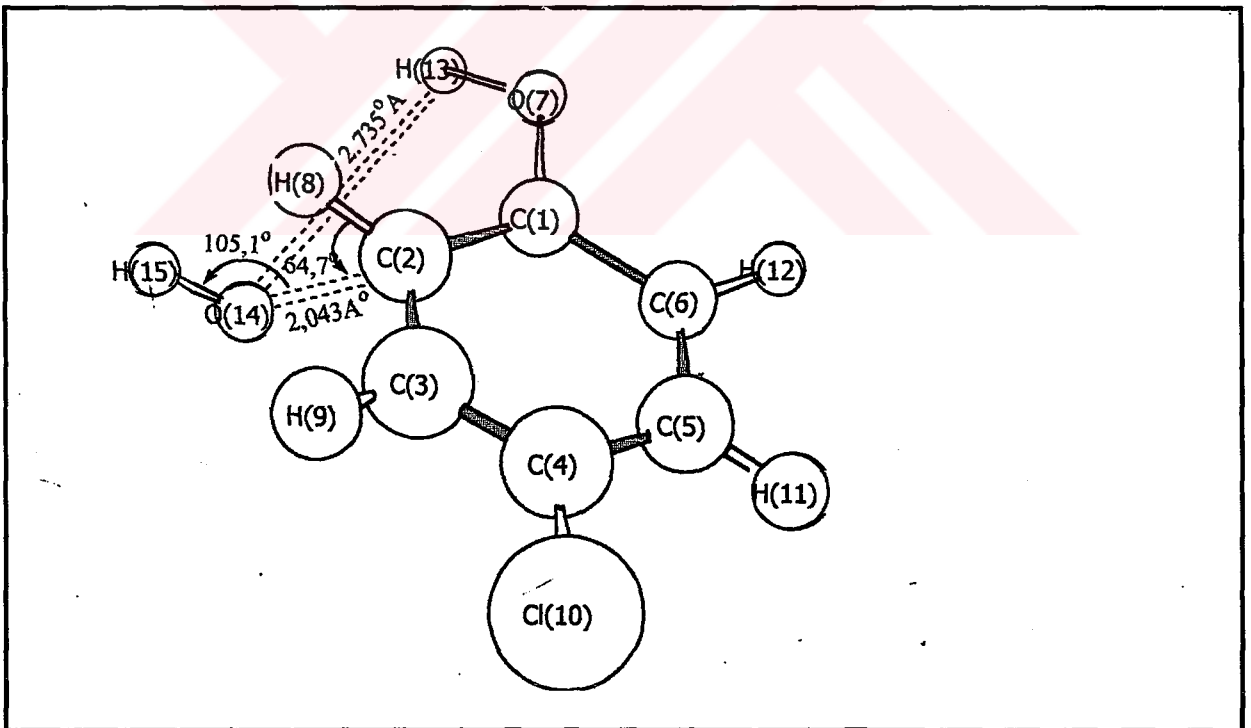
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
O ₇ C ₁	1.358	O ₇ C ₁ C ₂ C ₃	180.6
C ₁ C ₂	1.404	H ₈ C ₂ C ₃ C ₄	179.9
C ₂ C ₃	1.393	Cl ₉ C ₃ C ₂ C ₁	179.8
C ₃ C ₄	1.395	H ₁₀ C ₄ C ₃ C ₂	179.7
C ₄ C ₅	1.394	H ₁₁ C ₅ C ₄ C ₃	180.3
C ₅ C ₆	1.390	H ₁₂ C ₆ C ₅ C ₄	180.5
C ₆ C ₁	1.408	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	359.8
C ₂ H ₈	1.097	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	359.5
C ₃ Cl ₉	1.683	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	359.9
C ₄ H ₁₀	1.095	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	1.1
C ₅ H ₁₁	1.095	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	358.2
C ₆ H ₁₂	1.096	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	1.3
O ₇ H ₁₃	1.035	H ₁₃ O ₇ C ₁ C ₂	354.3
H ₁₃ O ₁₄	1.192	O ₁₄ H ₁₃ O ₇ C ₁	251.9
O ₁₄ H ₁₅	0.942	H ₁₅ O ₁₄ H ₁₃ O ₇	66.5
Bağ Açıları (°)		Enerji	
O ₇ C ₁ C ₂	123.0	ΔH_f (kcal/mol)	-11.016
H ₈ C ₂ C ₁	121.6	E (eV)	-6992.25
Cl ₉ C ₃ C ₂	119.1	ν (cm ⁻¹)	-1731.17
H ₁₀ C ₄ C ₃	119.9		
H ₁₁ C ₅ C ₄	119.6		
H ₁₂ C ₆ C ₅	120.6		
C ₁ C ₂ C ₃	118.4		
C ₂ C ₃ C ₄	121.3		
C ₃ C ₄ C ₅	119.4		
C ₄ C ₅ C ₆	120.7		
C ₅ C ₆ C ₁	119.1		
C ₆ C ₁ C ₂	120.8		
H ₁₃ O ₇ C ₁	112.3		
O ₁₄ H ₁₃ O ₇	124.9		
H ₁₅ O ₁₄ H ₁₃	112.6		

Çizelge 4.98 4-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun *orto*-kompleksinin optimum özellikleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.363	H ₁₃ O ₇ C ₁ C ₂	346.8
O ₇ H ₁₃	0.949	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	179.6
C ₁ C ₂	1.417	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	359.7
C ₂ H ₈	1.107	H ₈ C ₂ C ₁ C ₆	171.3
C ₂ C ₃	1.405	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	0.4
C ₃ H ₉	1.095	H ₉ C ₃ C ₂ C ₁	180.1
C ₃ C ₄	1.391	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	359.7
C ₄ Cl ₁₀	1.684	Cl ₁₀ C ₄ C ₃ C ₂	180.2
C ₄ C ₅	1.402	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	359.9
C ₅ H ₁₁	1.095	H ₁₁ C ₅ C ₄ C ₃	179.9
C ₅ C ₆	1.389	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	0.2
C ₆ H ₁₂	1.096	H ₁₂ C ₆ C ₅ C ₄	180.1
C ₆ C ₁	1.407	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	359.9
C ₂ O ₁₄	2.043	O ₁₄ C ₂ C ₁ C ₃	240.3
O ₁₄ H ₁₅	0.941	H ₁₅ O ₁₄ C ₂ C ₃	93.4
Bağ Açıları (°)		Enerji	
H ₁₃ O ₇ C ₁	107.9	ΔH_f (kcal/mol)	-20.801
O ₇ C ₁ C ₆	116.0	E (eV)	-1705.04
C ₁ C ₂ C ₃	118.5	ν (cm ⁻¹)	-294.48
H ₈ C ₂ C ₁	121.0		
C ₂ C ₃ C ₄	119.9		
H ₉ C ₃ C ₂	120.0		
C ₃ C ₄ C ₅	121.2		
Cl ₁₀ C ₄ C ₃	119.5		
C ₄ C ₅ C ₆	119.8		
H ₁₁ C ₅ C ₄	119.6		
C ₅ C ₆ C ₁	119.3		
H ₁₂ C ₆ C ₅	120.4		
C ₆ C ₁ C ₂	121.1		
O ₁₄ C ₂ C ₁	104.4		
H ₁₅ O ₁₄ C ₂	105.1		
O ₁₄ C ₂ H ₈	64.7		



Şekil 4.93 3-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H-kompleksi



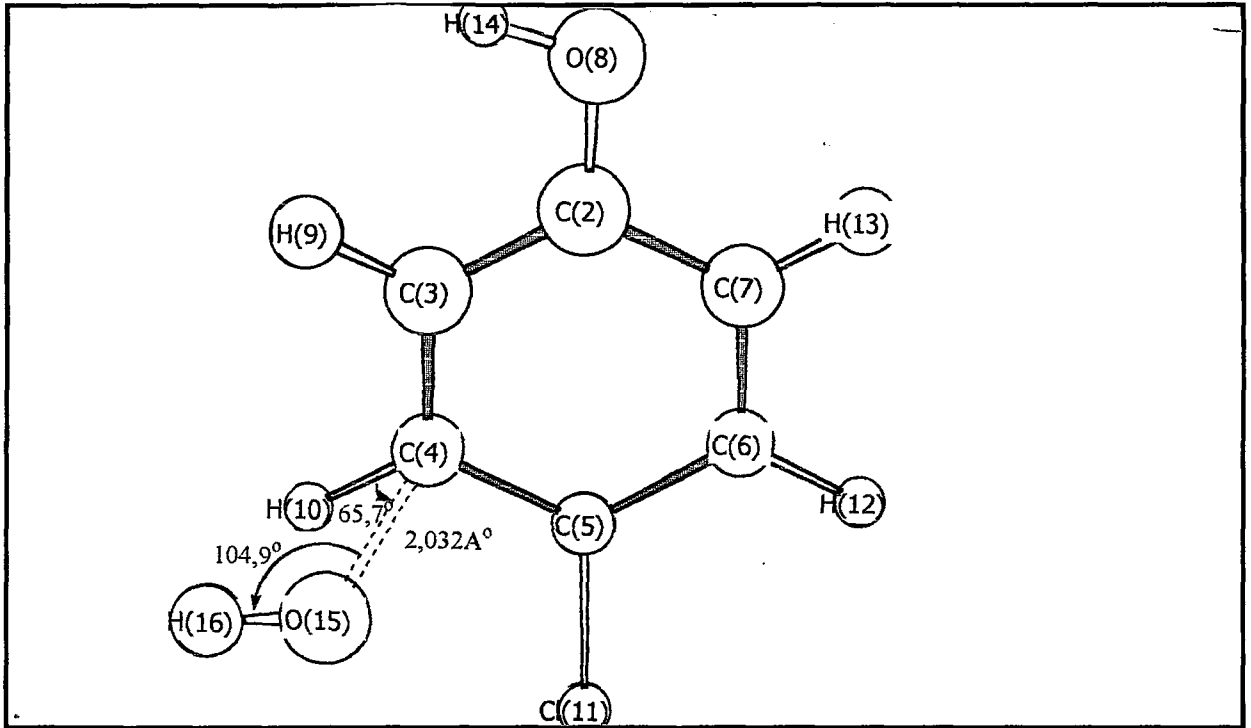
Şekil 4.94 4-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *orto*-kompleksi

Çizelge 4.99 4-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun *meta*-kompleksinin optimum özellikleri

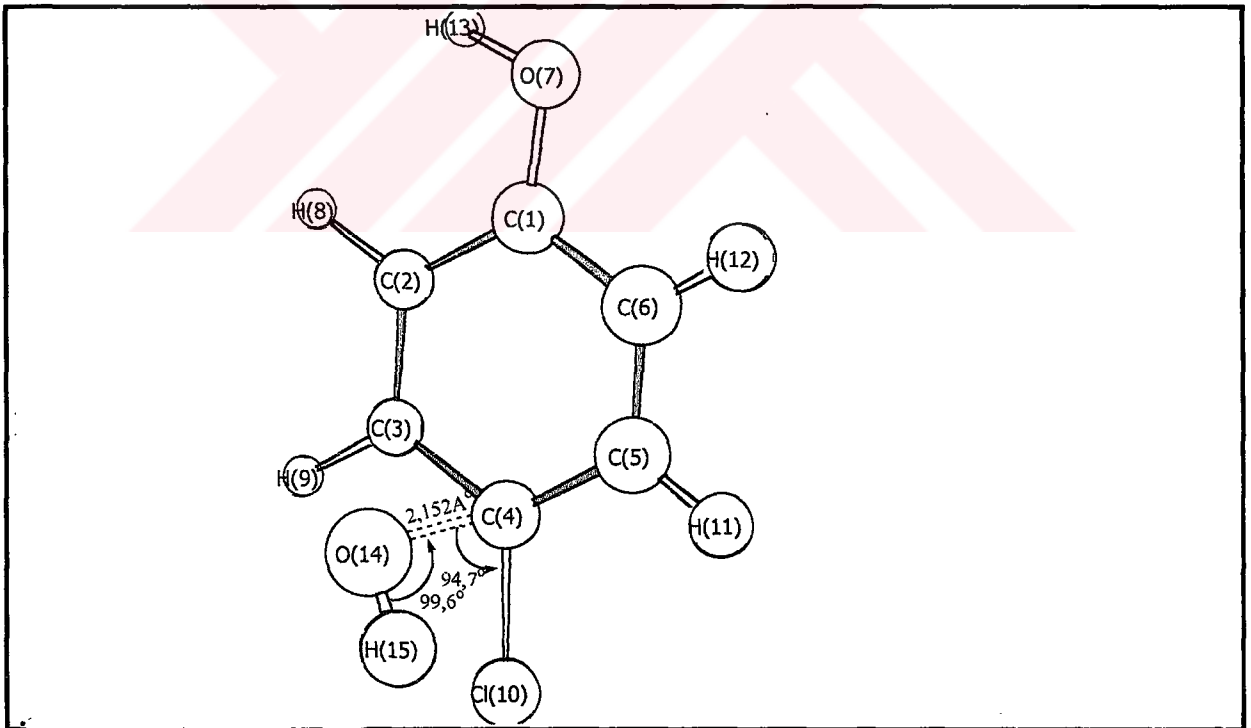
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.366	H ₁₃ O ₇ C ₁ C ₂	3.4
O ₇ H ₁₃	0.949	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	180.7
C ₁ C ₂	1.402	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	358.0
C ₂ H ₈	1.096	H ₈ C ₂ C ₁ C ₆	179.7
C ₂ C ₃	1.405	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	1.9
C ₃ H ₉	1.107	H ₉ C ₃ C ₂ C ₁	186.9
C ₃ C ₄	1.409	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	359.1
C ₄ Cl ₁₀	1.678	Cl ₁₀ C ₄ C ₃ C ₂	181.5
C ₄ C ₅	1.397	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	359.7
C ₅ H ₁₁	1.095	H ₁₁ C ₅ C ₄ C ₃	179.2
C ₅ C ₆	1.391	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	0.1
C ₆ H ₁₂	1.096	H ₁₂ C ₆ C ₅ C ₄	179.7
C ₆ C ₁	1.411	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	0.9
C ₃ O ₁₄	2.032	O ₁₄ C ₃ C ₂ C ₄	118.0
O ₁₄ H ₁₅	0.941	H ₁₅ O ₁₄ C ₃ C ₂	93.7
Bağ Açıları (°)		Enerji	
H ₁₃ O ₇ C ₁	107.9	ΔH_f (kcal/mol)	-19.687
O ₇ C ₁ C ₆	119.3	E (eV)	-1704.99
C ₁ C ₂ C ₃	121.0	ν (cm ⁻¹)	-323.07
H ₈ C ₂ C ₁	119.1		
C ₂ C ₃ C ₄	120.5		
H ₉ C ₃ C ₂	121.0		
C ₃ C ₄ C ₅	119.3		
Cl ₁₀ C ₄ C ₃	120.0		
C ₄ C ₅ C ₆	119.6		
H ₁₁ C ₅ C ₄	119.6		
C ₅ C ₆ C ₁	119.1		
H ₁₂ C ₆ C ₅	120.5		
C ₆ C ₁ C ₂	121.1		
O ₁₄ C ₃ C ₂	105.8		
H ₁₅ O ₁₄ C ₃	104.9		
O ₁₄ C ₃ H ₉	65.7		

Çizelge 4.100 4-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun *ipso*-kompleksinin optimum özellikleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ O ₇	1.364	H ₁₃ O ₇ C ₁ C ₂	2.6
O ₇ H ₁₃	0.949	O ₇ C ₁ C ₆ C ₅	179.8
C ₁ C ₂	1.409	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	2.1
C ₂ H ₈	1.096	H ₈ C ₂ C ₁ C ₆	181.1
C ₂ C ₃	1.389	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	354.6
C ₃ H ₉	1.095	H ₉ C ₃ C ₂ C ₁	181.0
C ₃ C ₄	1.408	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	5.2
C ₄ Cl ₁₀	1.702	Cl ₁₀ C ₄ C ₃ C ₂	190.1
C ₄ C ₅	1.409	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	357.9
C ₅ H ₁₁	1.095	H ₁₁ C ₅ C ₄ C ₃	184.5
C ₅ C ₆	1.387	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	358.8
C ₆ H ₁₂	1.096	H ₁₂ C ₆ C ₅ C ₄	178.1
C ₆ C ₁	1.410	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	1.0
C ₄ O ₁₄	2.152	O ₁₄ C ₄ C ₃ C ₅	97.9
O ₁₄ H ₁₅	0.939	H ₁₅ O ₁₄ C ₄ C ₅	262.3
Bağ Açıları (°)		Enerji	
H ₁₃ O ₇ C ₁	108.0	ΔH_f (kcal/mol)	-19.910
O ₇ C ₁ C ₆	115.8	E (eV)	-1705.00
C ₁ C ₂ C ₃	119.7	ν (cm ⁻¹)	-325.33
H ₈ C ₂ C ₁	120.7		
C ₂ C ₃ C ₄	119.6		
H ₉ C ₃ C ₂	120.7		
C ₃ C ₄ C ₅	120.7		
Cl ₁₀ C ₄ C ₃	118.8		
C ₄ C ₅ C ₆	119.7		
H ₁₁ C ₅ C ₄	119.6		
C ₅ C ₆ C ₁	119.1		
H ₁₂ C ₆ C ₅	120.5		
C ₆ C ₁ C ₂	121.2		
O ₁₄ C ₄ C ₃	93.6		
H ₁₅ O ₁₄ C ₄	99.6		
O ₁₄ C ₄ Cl ₁₀	94.7		



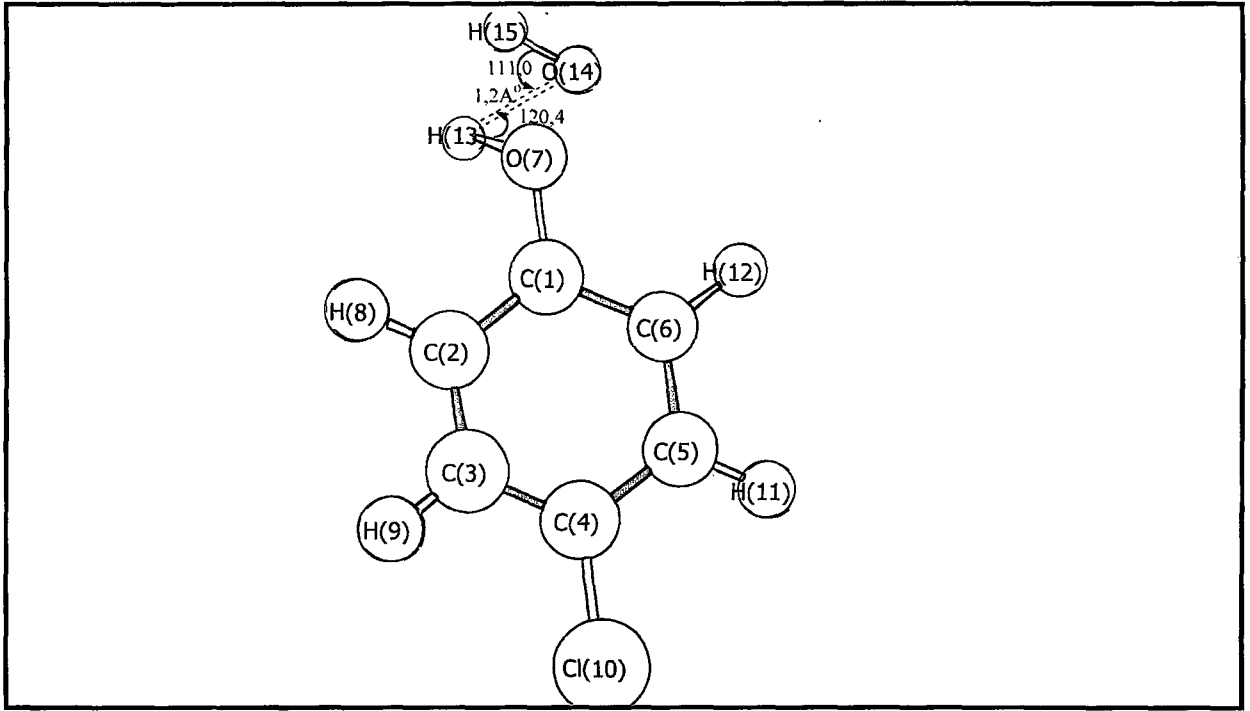
Şekil 4.95 4-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *meta*-kompleksi



Şekil 4.96 4-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *ipso*-kompleksi

Çizelge 4.101 4-Klorofenol + $\bullet$ OH reaksiyonu için H-kompleksinin optimum özellikleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
O ₇ C ₁	1.347	O ₇ C ₁ C ₂ C ₃	184.6
C ₁ C ₂	1.414	H ₈ C ₂ C ₃ C ₄	179.3
C ₂ C ₃	1.389	H ₉ C ₃ C ₂ C ₁	179.8
C ₃ C ₄	1.400	Cl ₁₀ C ₄ C ₃ C ₂	179.7
C ₄ C ₅	1.400	H ₁₁ C ₅ C ₄ C ₃	180.4
C ₅ C ₆	1.389	H ₁₂ C ₆ C ₅ C ₄	180.4
C ₆ C ₁	1.413	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	359.6
H ₈ C ₂	1.096	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	359.4
H ₉ C ₃	1.096	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	0.1
Cl ₁₀ C ₄	1.680	C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	1.1
H ₁₁ C ₅	1.096	C ₅ C ₆ C ₁ C ₂	357.9
H ₁₂ C ₆	1.096	C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	1.6
O ₇ H ₁₃	1.024	H ₁₃ O ₇ C ₁ C ₂	309.7
H ₁₃ O ₁₄	1.264	O ₁₄ H ₁₃ O ₇ C ₁	261.8
O ₁₄ H ₁₅	0.940	H ₁₅ O ₁₄ H ₁₃ O ₇	303.6
Bağ Açıları (°)		Enerji	
O ₇ C ₁ C ₂	121.1	ΔH_f (kcal/mol)	-13.812
H ₈ C ₂ C ₁	120.3	E (eV)	-6947.75
H ₉ C ₃ C ₂	120.5	ν (cm ⁻¹)	-2158.41
Cl ₁₀ C ₄ C ₃	119.3		
H ₁₁ C ₅ C ₄	119.7		
H ₁₂ C ₆ C ₅	120.5		
C ₁ C ₂ C ₃	119.2		
C ₂ C ₃ C ₄	119.7		
C ₃ C ₄ C ₅	121.1		
C ₄ C ₅ C ₆	119.8		
C ₅ C ₆ C ₁	119.2		
C ₆ C ₁ C ₂	120.7		
H ₁₃ O ₇ C ₁	112.2		
O ₁₄ H ₁₃ O ₇	120.4		
H ₁₅ O ₁₄ H ₁₃	111.0		



Şekil 4.97 4-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H-kompleksi

Elde edilen sonuçlara göre, tüm geçiş konumu komplekslerinde geometrik yapı değişikliklerinin reaksiyon merkezi olan atom etrafında yoğunlaştığı görülmektedir. Örneğin; Çizelge 4.60'daki değerlerden de görüldüğü gibi fenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun *orto* geçiş konumu kompleksinde OH radikalının bağlandığı karbon atomundan çıkan C-C bağlarının reaktana göre 0.015 Å° uzamış, buna karşın aromatik halkadaki diğer C-C bağlarında sadece $\pm 0.005 \text{ Å}^\circ$ luk bir değişim olmuştur. Bu da reaksiyon merkezinden çıkan C-C bağlarının daha çok tek bağ, diğer C-C bağlarının ise çifte bağ karakterinde olduğunu göstermektedir. Ayrıca, OH radikalının bağlandığı karbon atomundaki C-H bağının da 0.011 Å° uzadığı saptanmıştır. Diğer katılma geçiş konumu komplekslerine ait olan çizelgelerden de görüldüğü gibi (Çizelge 4.59-4.101) bu kompleksler için de aynı değişimler elde edilmiştir.

Katılma reaksiyonlarında oluşan tüm geçiş konumu komplekslerinde OH radikali oksijen atomu aromatik halkanın dışından halkaya yaklaşmakta ve halka düzlemi ile 120.0° lik bir açı yapmaktadır. Radikalin hidrojen atomu ise, C-O-H açısı 104.0 - 105.7° olacak şekilde halkanın dışına yönelmiştir. Sadece klorofenollerde *ipso* katılması sonucu bu açı dike yaklaşmış, 99.6 - 100.2° ye daralmıştır. Bu arada, reaksiyon merkezine bağlı olan hidrojen atomu tüm geçiş konumu komplekslerinde 8.0 - 10.0° halka düzleminden sapmış, oluşmakta olan C-O bağı ile C-H bağı arasındaki açı ortalama 65.0° olarak bulunmuştur. Fenolik hidrojen

atomunun C-O bağı ile yaptığı açılı geçiş konumu komplekslerinde değişmemiş, ancak fenolik hidrojen, yaklaşmakta olan OH radikalının oksijen atomu ile hidrojen bağı meydana getirmek üzere halkanın dışına doğru dönmüştür. Fenolik gruba *orto* katılmaları için dönme açısı 10.0-15.0° arasında değişmektedir. Diğer geçiş konumlarında ise etkileşim daha zayıf olduğundan dönme açısı sadece 1.0-3.0° olarak bulunmuştur.

İncelenen fenol türevlerinden OH radikali tarafından fenolik grubun hidrojen atomunun koparılması reaksiyonunda meydana gelen geçiş konumu komplekslerinin tüm geometrik değişimleri fenolik grubun oksijen ve hidrojen atomları ile fenolik grubun bağlı olduğu karbon atomu etrafında yoğunlaşmıştır. Hidroksil radikalının oksijen atomu ile fenolik grubun hidrojen atomu arasında bir bağ oluşmakta olduğundan tüm geçiş konumu komplekslerinde C1-O7-H13 açısının 3.1-5.6° arasında genişlediği görülmüştür. Aynı nedenle koparılmakta olan O7-H13 bağ uzunluğunun 0.074-0.086 Å arasında uzadığı, ayrıca fenolik grubun hidrojen atomunun halka düzleminden 40.0-60.0° döndüğü saptanmıştır. Aromatik moleküle yaklaşan OH radikalının oksijen atomu fenolik grubun O-H bağına dik açı ile gelmekte, halka düzlemi ile 96.6-108.1° lik açı yapmaktadır. Hidroksil radikalının hidrojen atomu ise *orto* sübstitüentli fenol türevleri dışında kalan tüm geçiş konumu komplekslerinde fenolik grubun O-H bağı ile 57.0-60.0° lik bir açı yapacak şekilde halkanın dışına yönelmiştir. *Orto* sübstitüentli fenol türevlerinin reaksiyonlarında meydana gelen geçiş konumu komplekslerinde ise bu hidrojen atomunun elektronegatif sübstitüentlerle etkileşimi nedeni ile 50.6-96.6° aromatik halkanın içine doğru yöneldiği saptanmıştır. Bu arada oluşmakta olan bağ ile kırılmakta olan bağ arasındaki açı 117.2-124.9° arasında, H-O-H açısı ise 109.0-113.1° arasında olmaktadır.

Çizelge 4.102’de incelenmiş olan moleküllerin OH radikali ile reaksiyonları sonucu oluşan geçiş konumu komplekslerinin en olası reaksiyon yolunu belirlemek için kullanılabilecek belirgin özellikleri gösterilmiştir. Değerlerden de görüldüğü gibi tüm fenol türevleri için en az olası reaksiyon yolu fenolik gruptan hidrojen koparılmasıdır. Bu geçiş konumlarının oluşum ısıları ve enerjileri en yüksek, oluşmakta olan O-H bağının mertebesi ise en büyüktür. En olası geçiş konumunu belirleyebilmek için oluşmakta olan bağın mertebesi *n*, geçiş konumu kompleksinin oluşum ısı ΔH_f ve yaklaşmakta olan atomlar arasındaki uzaklık *r* birer gösterge olarak kullanılabilir. Çizelge 4.102’de görüldüğü gibi fenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunda meydana gelen *orto* kompleksinde oluşmakta olan C-O bağ uzunluğu en büyük 2.048 Å dur, *meta* kompleksinde ve *para* kompleksinde ise aynı bağ uzunluğu daha kısa sırası ile 2.023 Å ve 2.042 Å dur. Ayrıca *orto* kompleksinde bu bağın mertebesi olası dört kompleks arasında

Çizelge 4.102 En olası geçiş kompleksi için göstergeler

Reaksiyon Yolu	r (Å ^o)	n	ΔHf (kcal/mol)	E _t (eV)	ΔHr (kcal/mol)
Benzen + •OH	2.020	0.174	31.896	-1109.71	-34.208
Fenol + •OH					
<i>orto</i> -kompleksi	2.048	0.158	-14.121	-1403.63	-36.436
<i>meta</i> -kompleksi	2.023	0.172	-13.318	-1403.59	-34.319
<i>para</i> -kompleksi	2.042	0.160	-13.784	-1403.62	-35.653
H-kompleksi	1.263	0.916	-6.992	-1403.32	-31.346
2-NP + •OH					
<i>meta</i> 1-kompleksi	1.988	0.196	-24.193	-2135.09	-32.076
<i>para</i> -kompleksi	1.997	0.185	-24.198	-2135.10	-32.148
<i>meta</i> 2-kompleksi	1.976	0.200	-23.093	-2135.05	-31.093
<i>orto</i> -kompleksi	2.012	0.175	-24.873	-2135.13	-33.412
H-kompleksi	1.202	0.961	-10.611	-2134.15	-24.649
3-NP + •OH					
<i>orto</i> 1-kompleksi	2.002	0.190	-22.846	-2135.04	-35.178
<i>para</i> -kompleksi	2.023	0.168	-21.868	-2134.99	-34.312
<i>meta</i> -kompleksi	1.998	0.184	-20.946	-2134.96	-32.478
<i>orto</i> 2-kompleksi	2.027	0.167	-21.927	-2135.00	-35.146
H-kompleksi	1.240	0.924	-14.399	-2134.68	-28.603
4-NP + •OH					
<i>orto</i> -kompleksi	1.999	0.185	-23.325	-2135.06	-33.517
<i>meta</i> -kompleksi	1.988	0.192	-22.301	-2135.02	-31.114
H-kompleksi	1.223	0.923	-15.254	-2134.71	-26.954
2-HP + •OH					
<i>orto</i> -kompleksi	2.058	0.152	-58.223	-1697.47	-36.936
<i>meta</i> -kompleksi	2.054	0.154	-57.644	-1697.44	-36.557
H-kompleksi	1.277	0.926	-51.243	-1697.16	-33.691
3-HP + •OH					
<i>orto</i> 1-kompleksi	2.062	0.150	-60.901	-1697.59	-36.419
<i>orto</i> 2-kompleksi	2.062	0.150	-60.325	-1697.56	-37.208
<i>meta</i> -kompleksi	2.016	0.176	-58.613	-1697.49	-33.562
H-kompleksi	1.247	0.296	-51.225	-1697.17	-30.538
4-HP + •OH					
<i>orto</i> -kompleksi	2.055	0.153	-58.926	-1697.50	-37.301
H-kompleksi	1.264	0.291	-51.503	-1697.18	-34.034
2-CP + •OH					
<i>ipso</i> -kompleksi	2.166	0.112	-19.697	-1704.99	-36.793
<i>meta</i> 1-kompleksi	2.031	0.166	-19.505	-1704.99	-34.813
<i>para</i> -kompleksi	2.037	0.162	-20.270	-1705.02	-35.660
<i>meta</i> 2-kompleksi	2.025	0.169	-19.804	-1704.99	-34.761
<i>orto</i> -kompleksi	2.044	0.158	-20.635	-1705.03	-35.175
H-kompleksi	1.262	0.302	-13.031	-1704.70	-31.733
3-CP + •OH					
<i>orto</i> 1-kompleksi	2.050	0.156	-20.519	-1705.03	-36.712
<i>ipso</i> -kompleksi	2.131	0.130	-19.201	-1704.97	-35.204
<i>para</i> -kompleksi	2.047	0.156	-20.272	-1705.02	-35.957
<i>meta</i> -kompleksi	2.015	0.176	-19.886	-1705.00	-33.817
<i>orto</i> 2-kompleksi	2.051	0.155	-21.011	-1705.10	-34.971
H-kompleksi	1.192	0.322	-11.016	-1704.62	-30.876
4-CP + •OH					
<i>orto</i> -kompleksi	2.043	0.160	-20.801	-1705.04	-36.507
<i>meta</i> -kompleksi	2.032	0.165	-19.687	-1704.99	-34.825
<i>ipso</i> -kompleksi	2.152	0.121	-19.910	-1705.00	-36.880
H-kompleksi	1.264	0.916	-13.812	-1704.74	-31.992

en düşük değere sahiptir. Bu bulgular *orto* kompleksinin diğer komplekslere göre daha erken bir geçiş konumu olduğunu belirlemektedir. Erken geçiş konumlarının yapıları ürünlerden çok reaktanların yapılarına benzer. Bu tür geçiş konumları enerji engeli düşük olan reaksiyonlarda meydana gelirler ve reaksiyonun ekzotermik oluşu ile kendilerini gösterirler. Bu gerçek Hammond postülatı olarak bilinir (Hehre vd., 1986). Buna göre; fenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunda meydana gelecek olan komplekslerin *orto* kompleksleri olduğu sonucuna varılabilir. Bu sonuç da fenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için en olası reaksiyon yolunun *orto* karbon atomuna -OH katılması olduğunu göstermektedir. Ayrıca, *orto* kompleksi olası tüm kompleksler arasında en düşük oluşum ısısına ve en düşük enerjiye sahiptir. Diğer bir deyişle, termodinamik açıdan en dayanıklı komplekstir.

Yukarıda açıklanmış olan sonucun Hammond postülatına uygunluğunu irdelemek amacı ile fenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için gerçekleşmesi olası dört reaksiyon yoluna ait reaksiyon ısıları değerleri hesaplanmıştır. *Orto* katılması reaksiyonu için bulunan değer -36.436 kcal/mol, diğerleri ise sırası ile -34.319 , -35.653 ve -31.346 kcal/mol'dür. Bu değerler *orto* katılması reaksiyonunun diğer reaksiyonlara kıyasla daha ekzotermik olduğunu göstermektedir. Ayrıca bu reaksiyon yoluna ait enerji engelini diğerlerine kıyasla daha düşük olduğu da ileride açıklanacak olan aktivasyon enerjisi değerlerinden de görülebilir. Sonuç olarak, fenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonuna ilişkin elde edilen bulgunun Hammond postülatı ile uyum içinde olduğunu söyleyebiliriz.

Çizelge 4.102'deki değerler diğer fenol türevleri için incelendiğinde *orto* katılma reaksiyonlarının en olası reaksiyon yolları olduğu sonucuna varılabilir. Bu reaksiyon yolları en ekzotermik, oluşan geçiş konumu komplekslerinin oluşum ısıları ve enerjileri en düşük, oluşmakta olan C-O uzaklığı en fazla ve bu bağın mertebesi de en düşüktür. Sadece incelenmiş olan reaksiyonlardan 3-nitrofenol ve klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonları biraz farklılık göstermektedir. 3-Nitrofenolden meydana gelen geçiş konumu kompleksleri arasında en erken geçiş konumu *orto2* kompleksi iken *orto1* kompleksinin oluşum ısısı daha düşük, reaksiyonda açığa çıkan enerji miktarı ise daha yüksektir. Aynı türde farklılıklar klorofenolden oluşan *orto* ve *ipso* komplekslerinde de görülmektedir. *İpso* kompleksleri tüm kompleksler arasında en erken geçiş konumu iken *orto* komplekslerinin enerjileri daha düşüktür. Bunun nedeni oluşan komplekslerdeki hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır. 3-Nitrofenolden oluşan *orto2* kompleksinde O16-H13 uzaklığı $2.984 \text{ \AA}$ iken *orto1* kompleksinde H17-O10 arasındaki uzaklık çok daha kısa $2.548 \text{ \AA}$ dur. Bu etkileşim de kompleksin enerjisini düşürerek daha dayanıklı hale getirmektedir. 2-Klorofenolden meydana gelen *orto* kompleksinde O-H uzaklığı

2.990 Å, daha erken geçiş konumu kompleksi olan *ipso* kompleksinde ise H-O uzaklığı 3.142 Å dur. Diğer iki klorofenol için de etkileşimler sırası ile 2.996 Å ve 3.127 Å, 2.735 Å ve 3.100 Å olarak hesaplanmıştır.

4.5 Aktivasyon Enerjileri

Fenol türevi + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonlarının kinetik parametrelerinden öncelikle aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Olası tüm reaksiyon yolları ayrı ayrı incelenmiş, hesaplamalar 3.19 eşitliği ve Çizelge 4.14 ve Çizelge 4.102 kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen değerler Çizelge 4.103'de sunulmuştur.

Çizelge 4.103 Fenol türevi + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonlarının aktivasyon enerjileri

Reaksiyon yolu	E_a kcal/mol	Reaksiyon yolu	E_a kcal/mol
Benzen + $\cdot\text{OH}$		3-HP + $\cdot\text{OH}$	
<i>orto</i> -kompleksi	5.601	<i>orto1</i> -kompleksi	3.522
		<i>orto2</i> -kompleksi	4.099
		<i>meta</i> -kompleksi	5.810
		H- kompleksi	13.195
Fenol + $\cdot\text{OH}$		4-HP + $\cdot\text{OH}$	
<i>orto</i> -kompleksi	4.474	<i>orto</i> -kompleksi	4.295
<i>meta</i> -kompleksi	5.558	H- kompleksi	11.713
<i>para</i> -kompleksi	5.024		
H- kompleksi	11.837		
2-NP + $\cdot\text{OH}$		2-CP + $\cdot\text{OH}$	
<i>meta1</i> -kompleksi	6.207	<i>ipso</i> -kompleksi	5.621
<i>para</i> -kompleksi	6.202	<i>meta1</i> -kompleksi	5.810
<i>meta2</i> -kompleksi	7.253	<i>para</i> -kompleksi	5.045
<i>orto</i> -kompleksi	5.515	<i>meta2</i> -kompleksi	5.512
H- kompleksi	11.837	<i>orto</i> -kompleksi	4.681
		H- kompleksi	14.581
3-NP + $\cdot\text{OH}$		3-CP + $\cdot\text{OH}$	
<i>orto1</i> -kompleksi	4.234	<i>orto1</i> -kompleksi	5.079
<i>para</i> -kompleksi	5.212	<i>ipso</i> -kompleksi	6.399
<i>meta</i> -kompleksi	6.135	<i>para</i> -kompleksi	5.326
<i>orto2</i> -kompleksi	5.153	<i>meta</i> -kompleksi	5.712
H- kompleksi	19.790	<i>orto2</i> -kompleksi	4.587
		H- kompleksi	14.581
4-NP + $\cdot\text{OH}$		4-CP + $\cdot\text{OH}$	
<i>orto</i> -kompleksi	5.535	<i>orto</i> -kompleksi	4.746
<i>meta</i> -kompleksi	6.623	<i>meta</i> -kompleksi	5.861
H- kompleksi	12.680	<i>ipso</i> -kompleksi	5.640
		H- kompleksi	11.736
2-HP + $\cdot\text{OH}$			
<i>orto</i> -kompleksi	3.977		
<i>meta</i> -kompleksi	4.556		
H- kompleksi	10.953		

Çizelge 4.103'deki değerlerden de görüldüğü gibi her aromatik molekülün OH radikali ile meydana getirdiği reaksiyonda en düşük aktivasyon enerjisi *orto* (*orto1*, *orto2*)-katılması. reaksiyonlarına aittir. Bu bulgu Bölüm 4.4'de elde edilen sonuçlarla uyum içindedir. 3-Nitrofenol ve klorofenollerden meydana gelen kompleksler hariç diğer tüm kompleksler en erken geçiş konumlarıdır ve bu nedenle reaksiyon yolunun en düşük enerjili yol olması gerekliliğini doğrulamaktadır. 3-Nitrofenol için ise *orto2* kompleksi en erken geçiş konumu kompleksi olduğu halde *orto1* katılması en düşük enerjili yoldur. Klorofenoller için *ipso* kompleksleri en erken geçiş konumu kompleksleri olduğu halde *orto* katılma reaksiyonlarının enerji engelleri en düşüktür. Bunun nedeni Bölüm 4.4'de açıklandığı şekilde en düşük enerjili reaksiyon yollarında meydana gelen komplekslerin hidrojen bağları nedeni ile enerjilerinin azalmış olmasıdır.

Çizelge 4.103 değerlerinden görüldüğü gibi hidrojen koparılmasına ait reaksiyon yolları en yüksek enerjili yollardır. Katılma reaksiyonları ile kıyaslandığında ise incelenen tüm moleküller için enerji engelinin oldukça düşük ve 3.522-7.253 kcal/mol arasında olduğu görülmektedir.

4.6 Hız Sabitleri

Bu çalışmada incelenmiş olan fenol türevi + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonlarının hız sabitleri Bölüm 3.2.2'de açıklandığı şekilde Geçiş Konumu Teorisi ile hesaplanmıştır. Hesaplamalar olası her reaksiyon yolu için tekrarlanmış ve elde edilen değerler Çizelge 4.104'de literatürden bulunan deneysel değerler ile birlikte listelenmiştir. Deneysel hız sabitleri olası tüm reaksiyon yollarına ait hız sabitlerinin toplamıdır. Bir kıyaslama yapabilmek için tabloda her reaksiyon için bulunmuş olan değişik reaksiyon yollarına ait hız sabitleri toplanarak birer teorik k_{toplam} hız sabiti hesaplanmıştır.

Çizelge 4.104'deki değerlerden de görüldüğü gibi PM3 yöntemine göre hesaplanmış olan hız sabitleri deneysel değerlerden çok daha küçüktür. Ancak seri içinde deneysel değerlerle aynı paralellikte sonuç vermektedirler.

Fenol türevi + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonlarının hızları 200, 250, 300, 350 ve 400 olmak üzere beş ayrı sıcaklık için hesaplanmış ve her reaksiyon için elde edilmiş olan Arrhenius grafikleri Şekil 4.98-4.108'de gösterilmiştir. Grafiklerin tümünden de görüldüğü gibi, fenol ve türevlerinden hidrojen koparılması en yavaş ve beklenildiği gibi olasılığı en düşük olan reaksiyon yoludur. 3-Nitrofenol ve 3-hidroksifenol dışındaki incelenmiş olan tüm moleküllerde en hızlı

Çizelge 4.104 Fenol türevi + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonlarının 300 K'deki hız sabitleri

	k_{ortho1}	k_{meta1}	k_{para}	k_{meta2}	k_{ortho2}	k_{ipso}	$k_{H-kop.}$	k_{toplam}	$k_{deneysel}$
Benzen	2.671×10^{-15}							1.603×10^{-14}	1.263×10^{-11} (a)
Fenol	5.768×10^{-15}	7.672×10^{-17}	1.956×10^{-16}				1.584×10^{-25}	1.189×10^{-14}	1.096×10^{-11} (b)
2-NP		7.179×10^{-18}	3.766×10^{-17}	6.132×10^{-18}	2.023×10^{-16}		1.456×10^{-33}	2.533×10^{-16}	
3-NP	1.744×10^{-15}		1.043×10^{-15}	6.527×10^{-17}	1.593×10^{-15}		4.888×10^{-26}	2.876×10^{-15}	
4-NP	4.796×10^{-16}	1.755×10^{-17}					6.678×10^{-27}	9.943×10^{-16}	6.312×10^{-12} (c)
2-HP	3.020×10^{-15}	7.792×10^{-16}					1.180×10^{-20}	7.598×10^{-15}	
3-HP	1.656×10^{-14}			9.867×10^{-18}	1.671×10^{-14}		2.865×10^{-26}	4.999×10^{-14}	1.993×10^{-11} (d)
4-HP	8.060×10^{-15}						3.669×10^{-20}	3.224×10^{-14}	8.638×10^{-12} (e)
2-CP		4.983×10^{-17}	1.960×10^{-16}	8.830×10^{-17}	2.760×10^{-15}	1.490×10^{-16}	1.234×10^{-22}	3.243×10^{-15}	1.993×10^{-11} (f)
3-CP	2.120×10^{-16}		1.060×10^{-16}	6.400×10^{-17}	2.550×10^{-15}	8.450×10^{-17}	5.078×10^{-21}	3.017×10^{-15}	1.196×10^{-11} (d)
4-CP	1.690×10^{-15}	4.560×10^{-17}				1.090×10^{-15}	5.038×10^{-21}	4.561×10^{-15}	1.545×10^{-11} (g)

(†) Hız sabitlerinin birimi ($\text{cm}^3 \cdot \text{molekül}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)dir.

(a) Kochany, B., 1992.

(b) Field, R. vd., 1982.

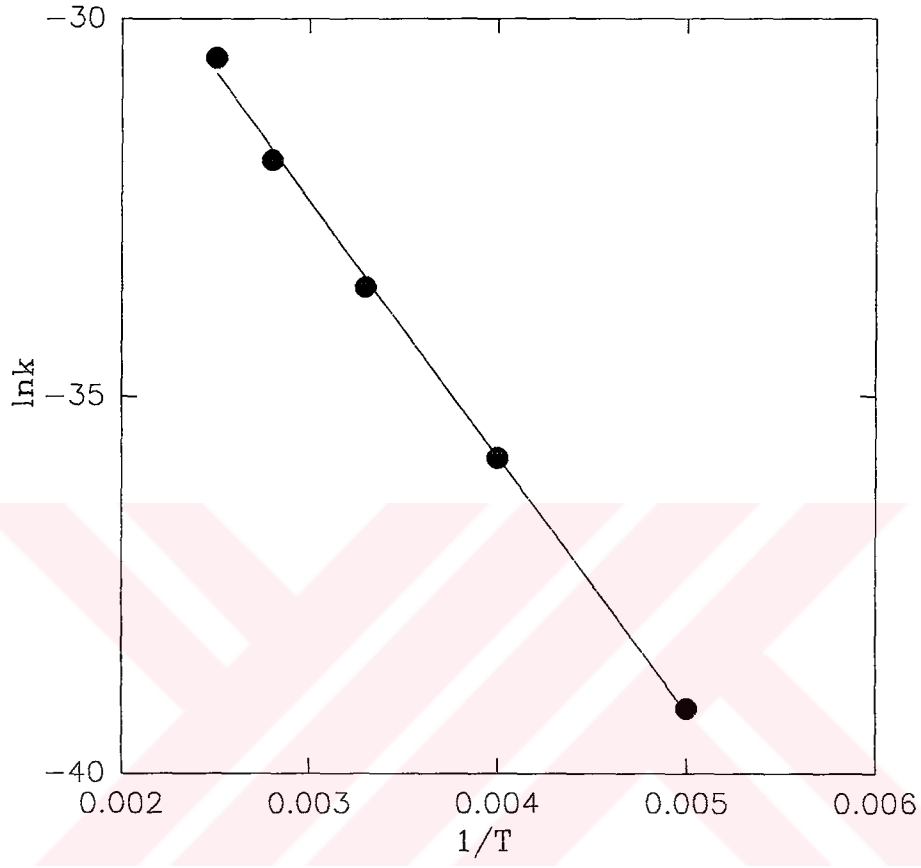
(c) Cercek, E., 1968.

(d) Savel'eva, S. vd., 1972.

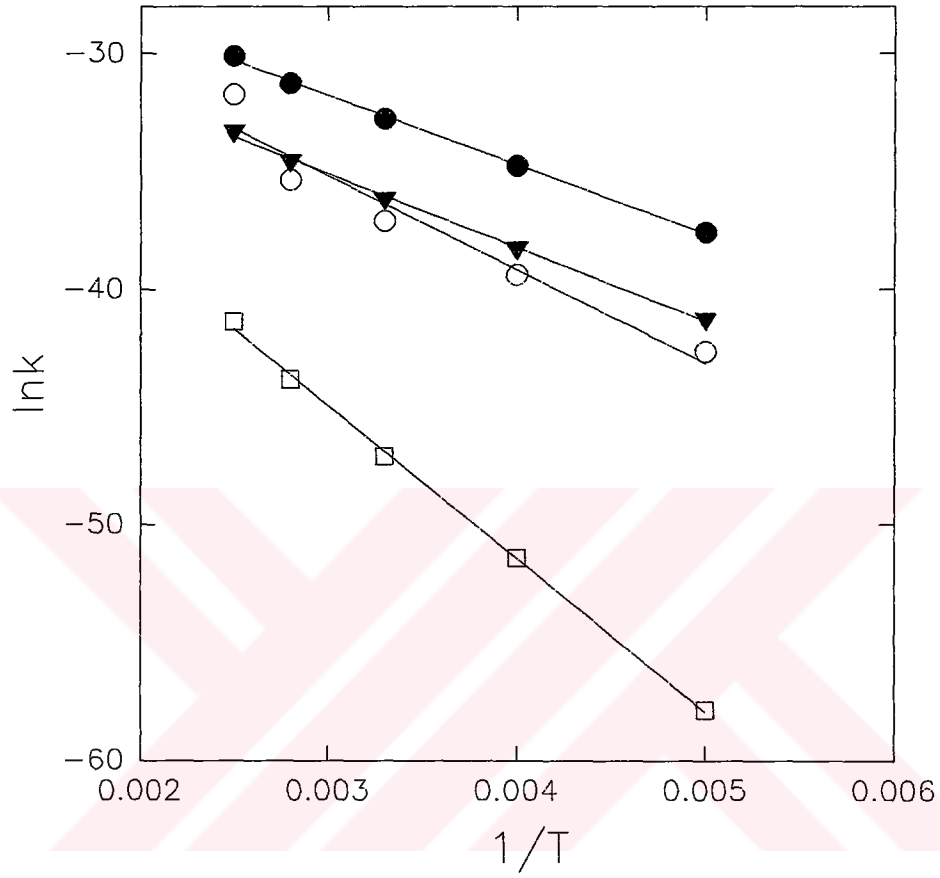
(e) Al-Suhybani, H., 1986.

(f) Getoff, S., 1986.

(g) Stafford, Gray. vd., 1994.

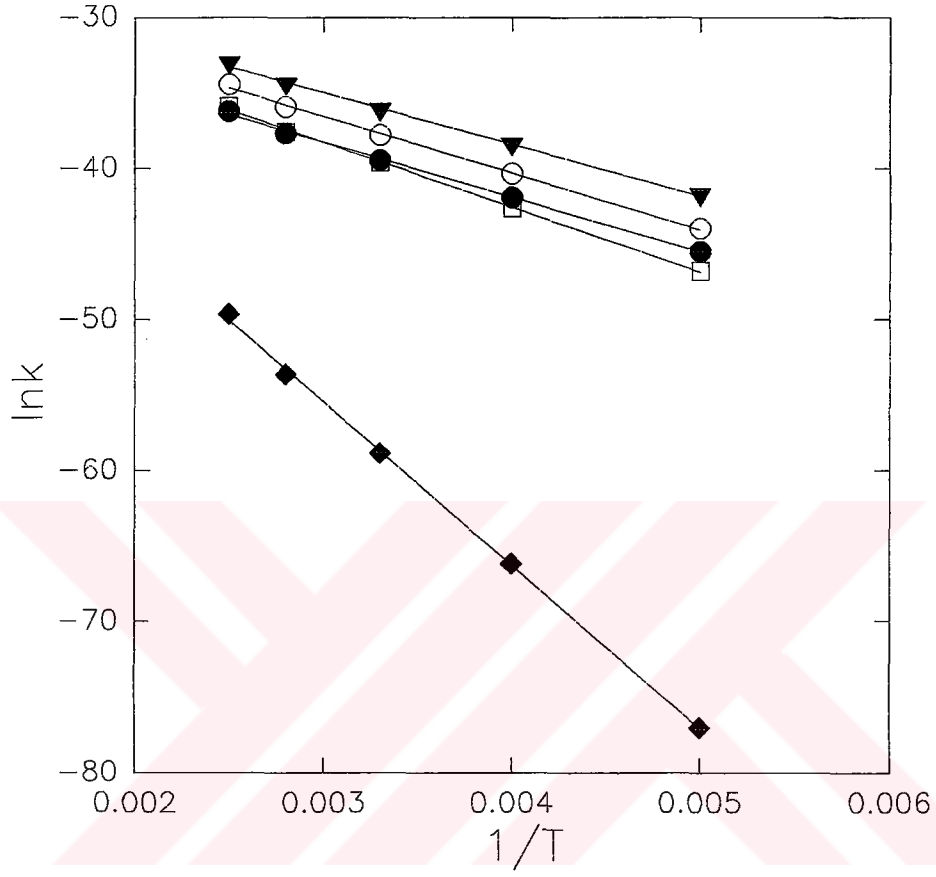


Şekil 4.98 Benzen + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun Arrhenius grafiği



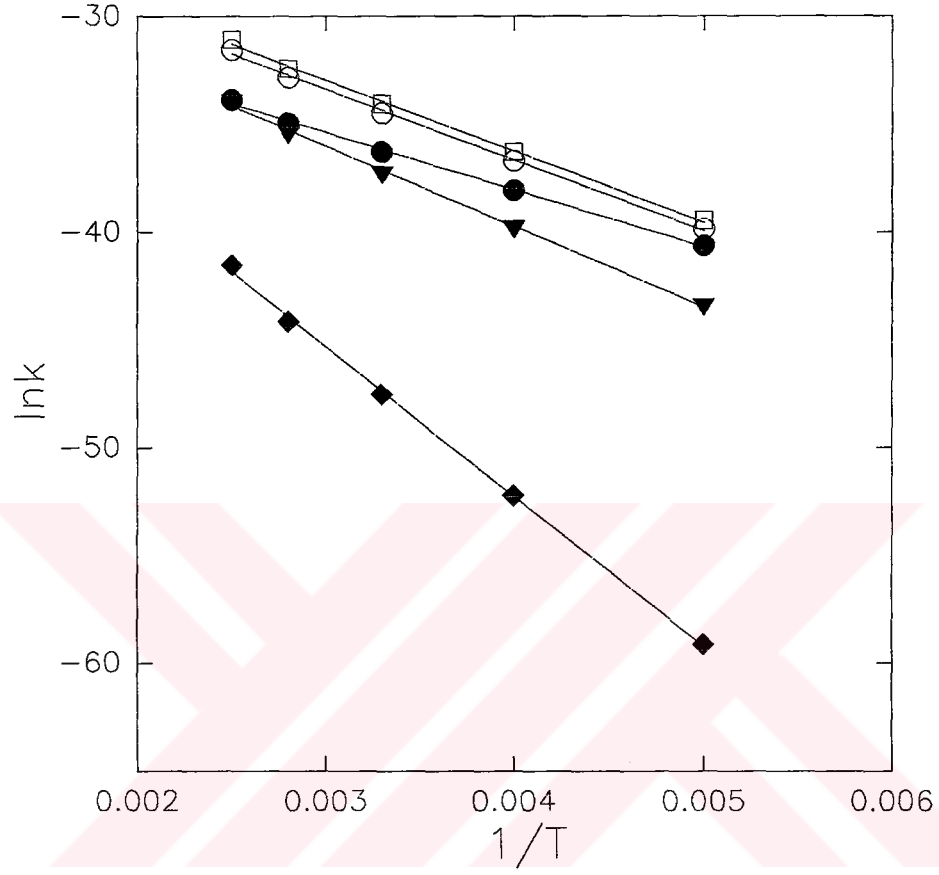
Şekil 4.99 Fenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun Arrhenius grafiği

- (—●— *orto*)
- (—▼— *para*)
- (—○— *meta*)
- (—□— H-kop.)



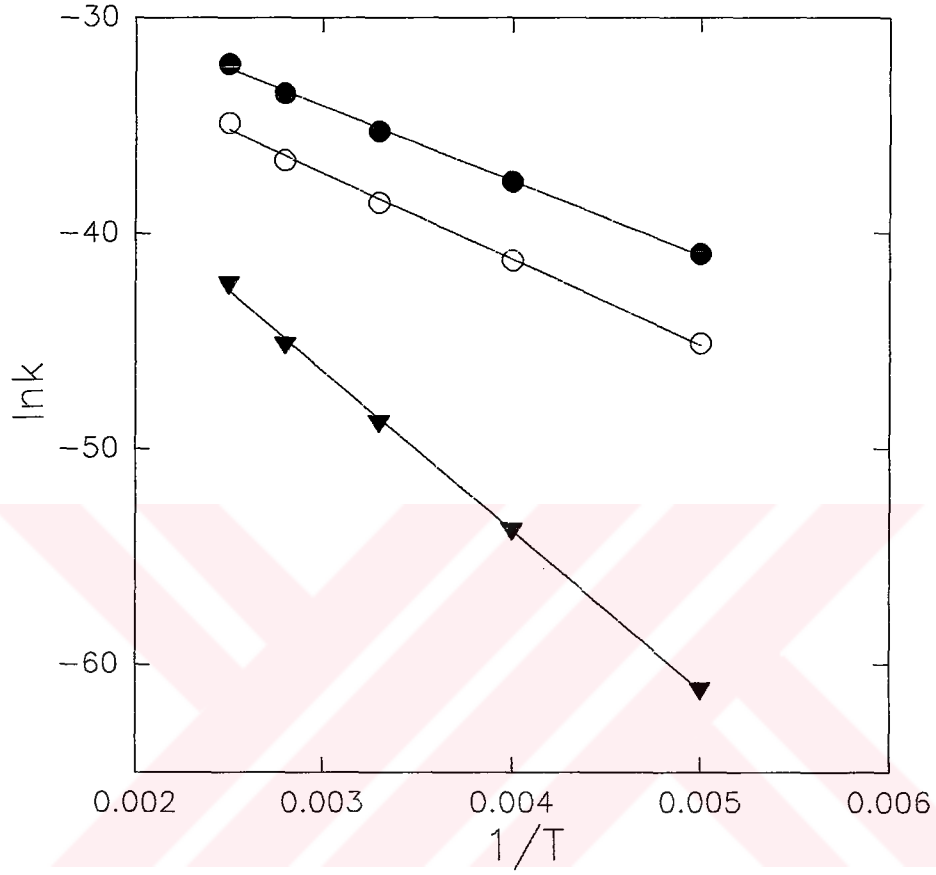
Şekil 4.100 2-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun Arrhenius grafiği

- (—▼—) *orto*)
- (—○—) *para*)
- (—●—) *meta1*)
- (—□—) *meta2*)
- (—◆—) H-kop.)



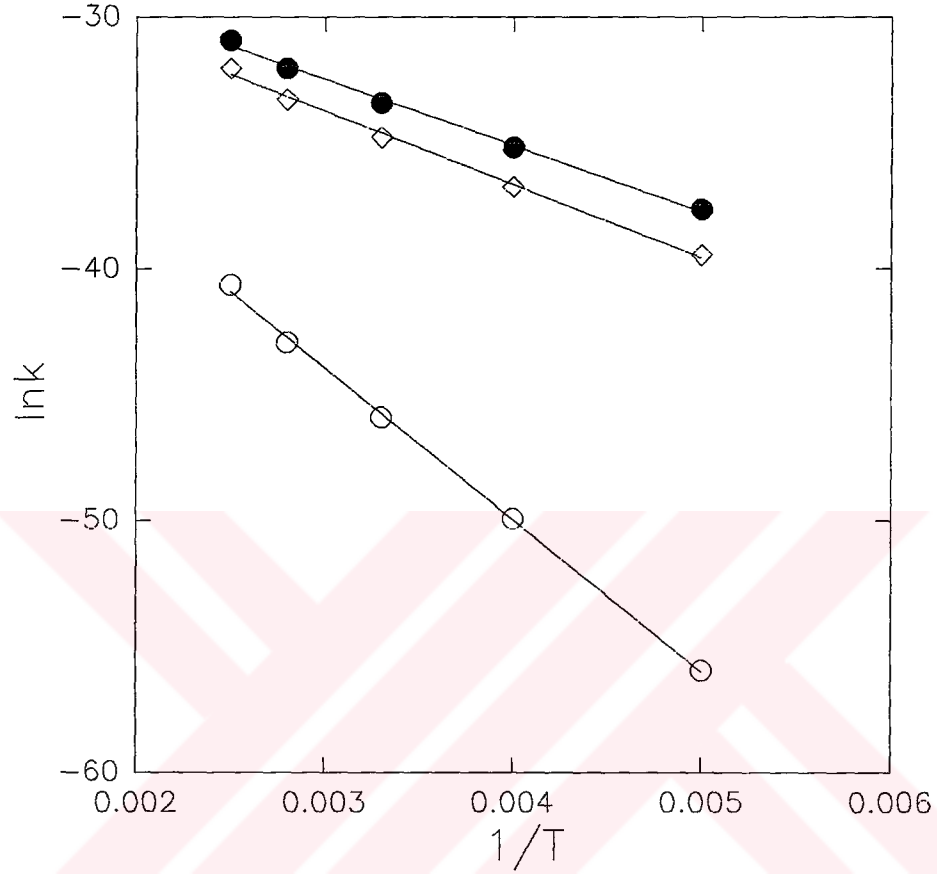
Şekil 4.101 3-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun Arrhenius grafiği

- (—□—) *orto2*)
- (—○—) *para*)
- (—●—) *orto1*)
- (—▼—) *meta*)
- (—◆—) H-kop.)



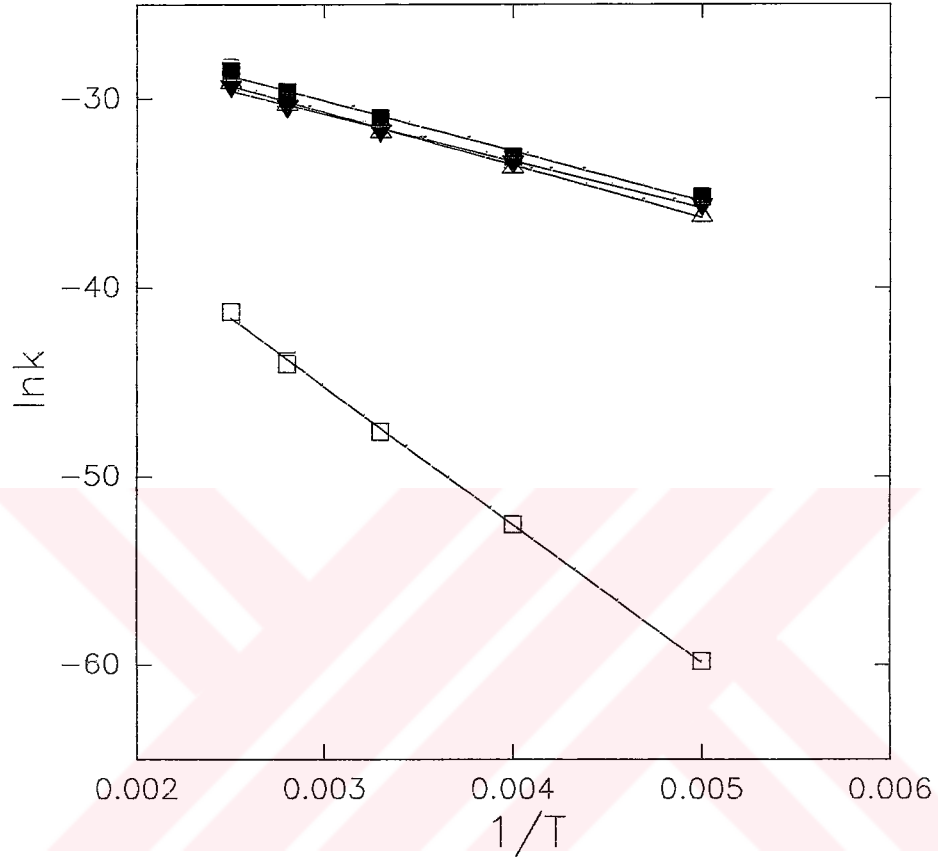
Şekil 4.102 4-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun Arrhenius grafiği

(—●— *orto*)
 (—○— *meta*)
 (—▼— H-kop.)



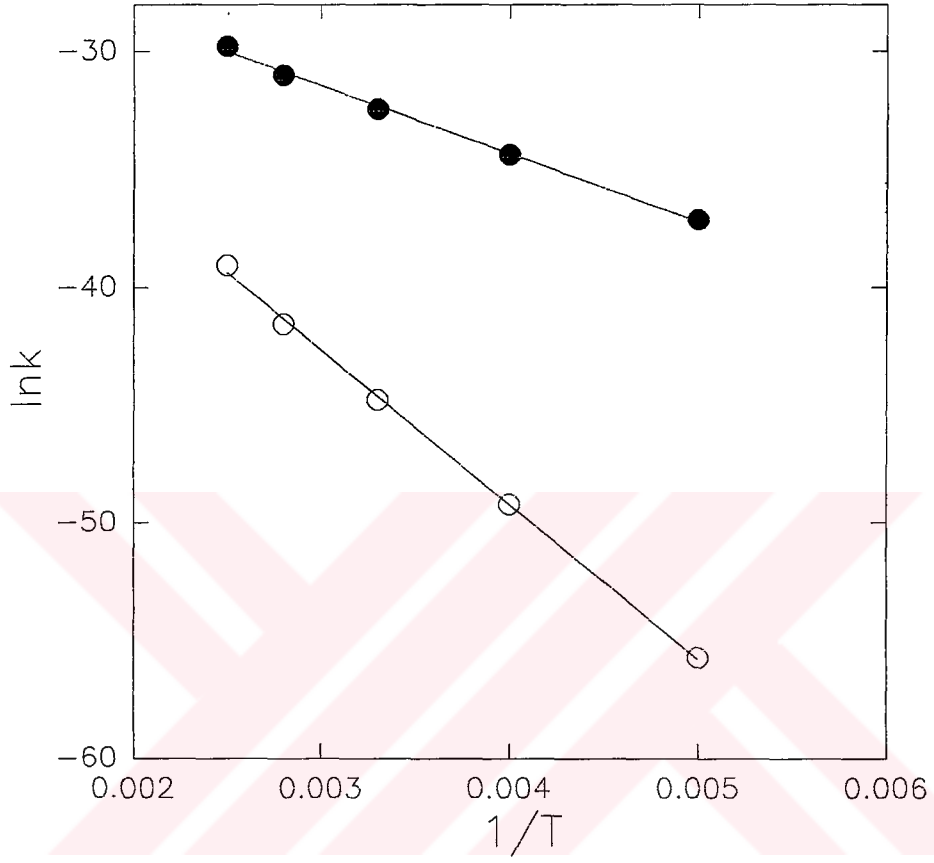
Şekil 4.103 2-Hidroksifenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun Arrhenius grafiği

- (—●— *orto*)
 (—◇— *para*)
 (—○— H-kop.)



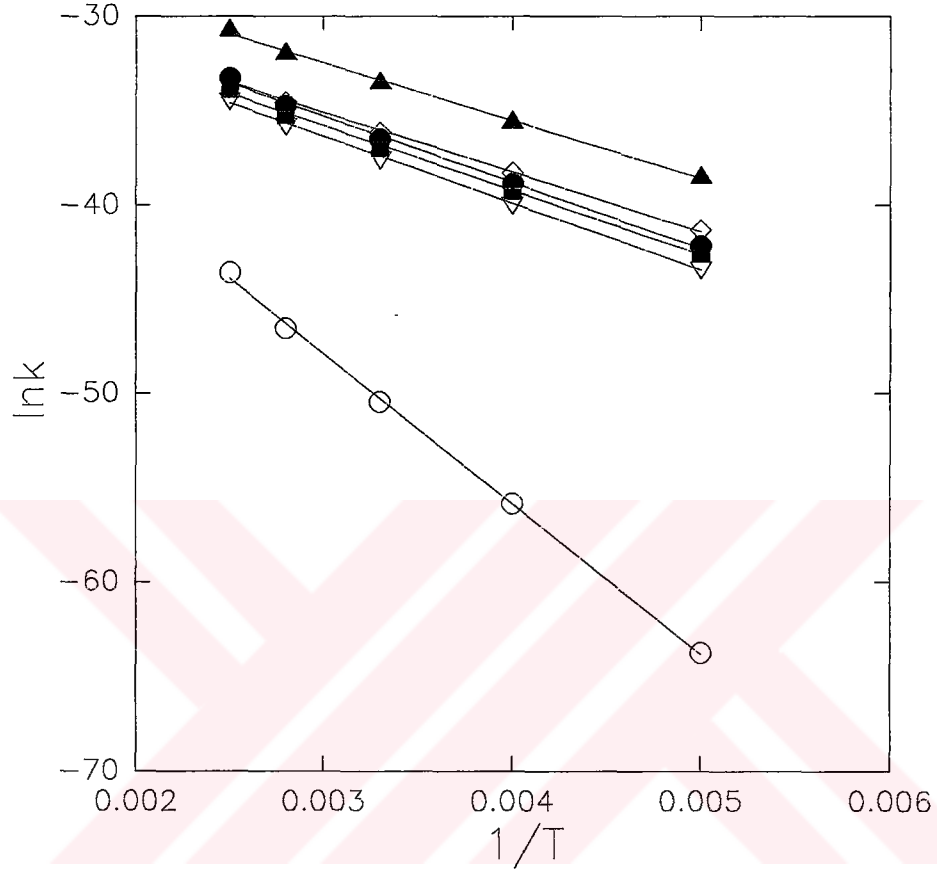
Şekil 4.104 3-Hidroksifenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun Arrhenius grafiği

- (—■— *meta*)
- (—△— *orto1*)
- (—▼— *orto2*)
- (—□— H-kop.)



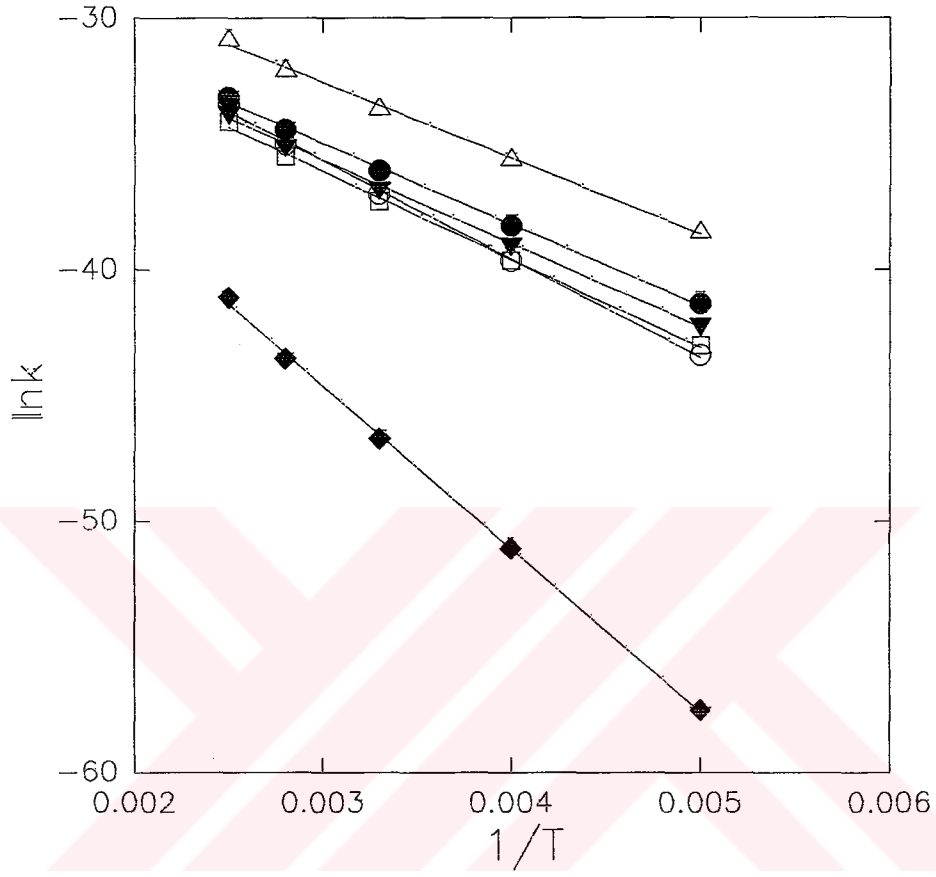
Şekil 4.105 4-Hidroksifenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun Arrhenius grafiği

(—●— *orto*)
(—○— H-kop.)



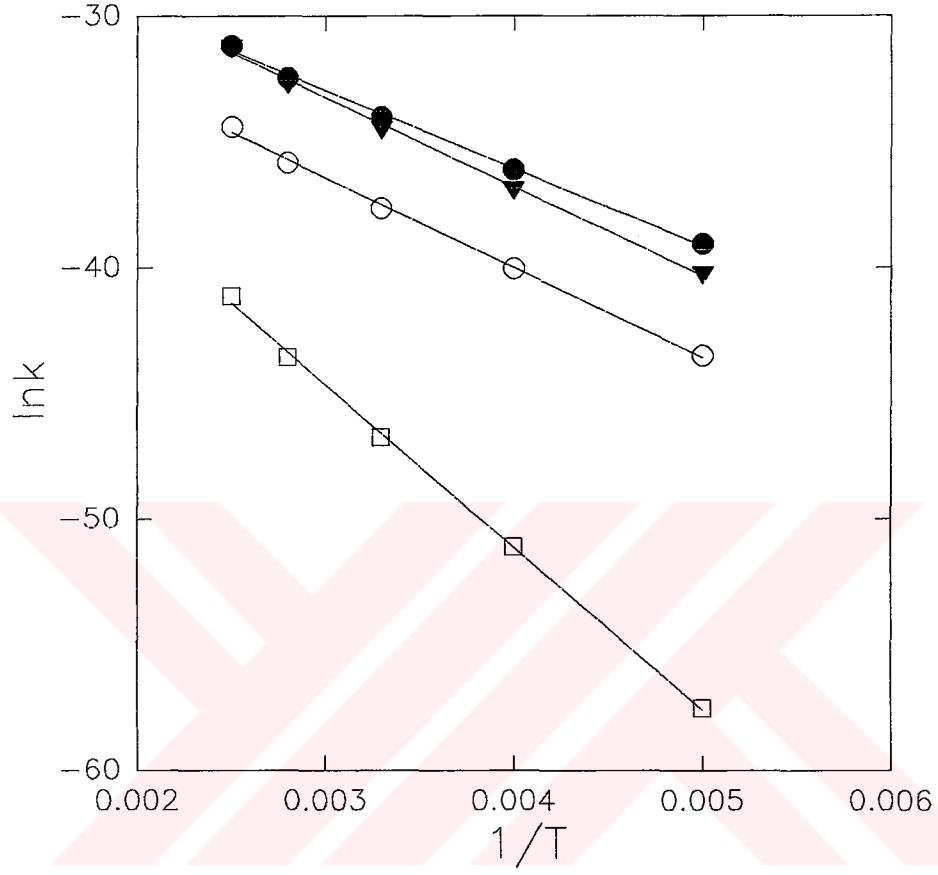
Şekil 4.106 2-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun Arrhenius grafiği

- (—▲— orto)
- (—◇— para)
- (—●— ipso)
- (—■— meta2)
- (—▽— meta1)
- (—○— H-kop.)



Şekil 4.107 3-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun Arrhenius grafiği

- (—△— orto2)
- (—●— orto1)
- (—▼— para)
- (—□— meta)
- (—○— ipso)
- (—◆— H-kop.)



Şekil 4.108 4-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun Arrhenius grafiği

- (—●—) *orto*
- (—▼—) *ipso*
- (—○—) *meta*
- (—□—) H-kop.)

gerçekleşen reaksiyon yolu. aktivasyon enerjileri ile uyumlu olarak *orto* katılmalarıdır. OH radikali tüm moleküllerde fenolik gruba *orto* pozisyonunda katılmayı tercih etmiştir. 3-Klorofenolde sterik engelleme nedeni ile klor atomuna yakın değil, mümkün olduğunca uzak olan *orto* pozisyonuna katılmıştır.

3-NP + $\cdot\text{OH}$ için en düşük aktivasyon enerjisine sahip reaksiyon yolu *orto1* katılması olduğu halde *orto2* katılması için reaksiyon hızı en hızlı olarak bulunmuştur. Bunun nedeni entropi etkisi ile açıklanabilir. *Orto1* katılması için frekans faktörü $2.12 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ iken *orto2* katılmasına ait frekans faktörü çok daha büyük $9.047 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Aynı türde bir etki 3-HP + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunda da görülmektedir. *Orto1* katılması için aktivasyon enerjisi en düşük iken *orto2* katılması için hız sabiti en yüksek olarak bulunmuştur. Frekans faktörleri sırası ile 6.096×10^{-12} ve $1.619 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ dir. Entropi etkileri nedeni ile bu reaksiyon için de enerji engeli büyük olduğu halde *orto2* katılması en hızlı reaksiyon yolu olarak gerçekleşmektedir.

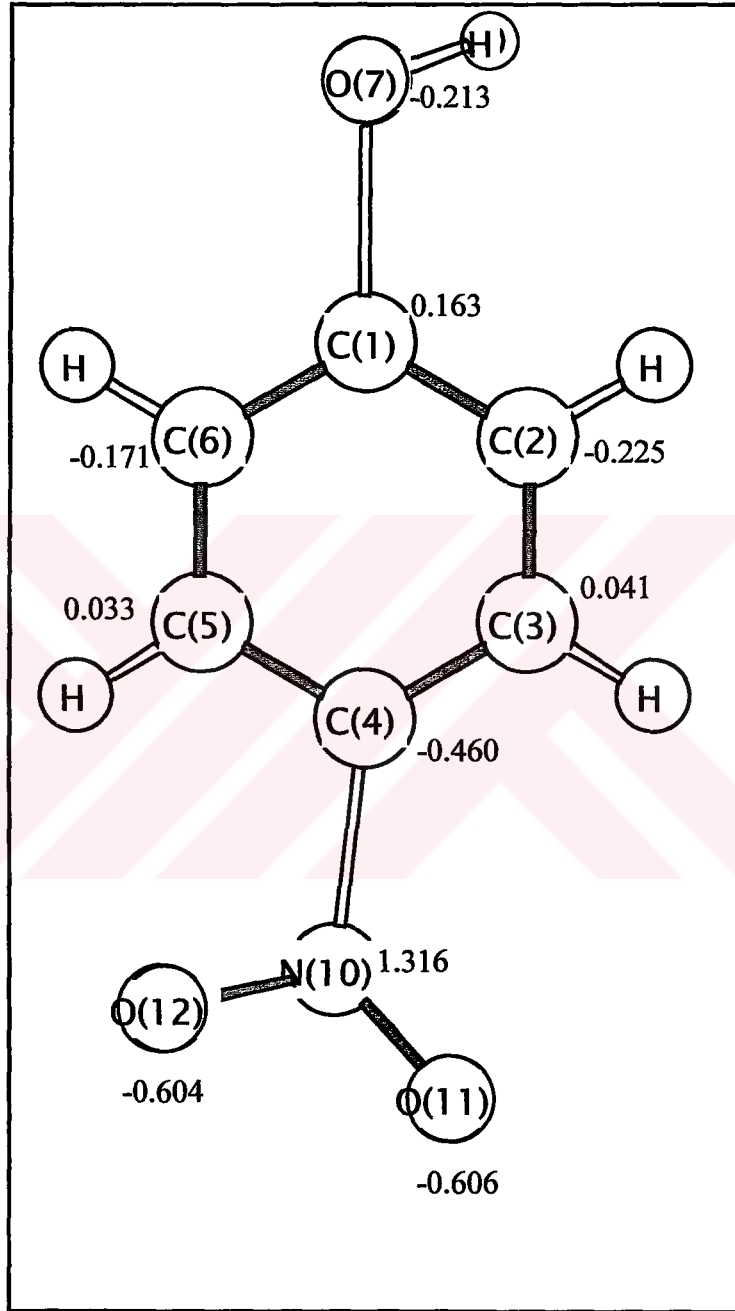
Çizelge 4.104'deki k_{toplam} değerleri birbirleri ile kıyaslandığında nitro ve klorofenollerin hidroksifenollere kıyasla çok daha yavaş reaksiyona girdikleri görülmektedir. Özellikle 3-HP ve 4-HP fenole kıyasla 3-5 katı daha hızlı olarak OH radikalleri ile reaksiyona girmektedirler. Bunun nedeni bu iki molekülde OH radikallerinin katılabileceği fenolik gruba *orto* konumunda iki ayrı yer oluşudur.

4.7 Mulliken yük dağılımı

Bu çalışmada incelenmiş olan tüm moleküller için Mulliken yük dağılımları PM3 yöntemi ile hesaplanmıştır. Her atoma ait yük dağılımları PM3 yöntemi ile hesaplanmıştır. Her atoma ait yük yoğunluğu, Şekil 4.109'daki modele uygun olarak Çizelge 4.105'de sunulmuştur.

Hidroksil radikalleri kuvvetli elektrofilik karaktere sahiptirler (Eberhardt, Yoshida., 1973; Brezova vd., 1991). Bu radikaller aromatik halkadaki karbon atomlarından en yüksek elektron yoğunluğuna diğer bir deyişle en fazla negatif yükü olan karbon atomuna takılmayı tercih ederler. Bu gerçek kullanıldığında Çizelge 4.105'deki değerler fenol, 2-HP, 3-HP, 4-HP, 4-CP için Bölüm 4.5 ve Bölüm 4.6'da elde edilen sonuçlarla uyumlu olarak OH radikalinin bağlandığı karbon atomu en yüksek negatif elektrik yüküne sahip olduğunu göstermektedir. İncelenmiş olan üç nitrofenol molekülünde ise en yüksek elektrik yüküne sahip karbon atomu nitro grubunun bağlandığı karbon atomu olarak bulunmuştur. Ancak sterik engelleme nedeni ile OH radikali bu karbon atomuna değil *orto* pozisyonundaki karbon

atomuna katılmayı tercih etmektedir. 2-Klorofenolde *ipso* konumundaki karbon atomu, 3-klorofenolde ise hem klora hem de fenolik gruba *orto* konumunda bulunan C2 atomu en yüksek negatif yüke sahiptir. Ancak geçiş konumu komplekslerindeki hidrojen bağları nedeni ile OH radikali klordan uzak olan *orto* konumuna bağlanmayı tercih etmektedir.



Şekil 4.109 4-Nitrofenol molekülündeki karbon, oksijen ve azot atomlarının yük yoğunlukları

Çizelge 4.105 Fenol türevlerinde Mulliken yük dağılımı

Molekül	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	O ₇	N	Cl	O ₁₁	O ₁₂
Benzen	-0.102	-0.102	-0.102	-0.102	-0.102	-0.102					
Fenol	0.099	-0.197	-0.059	-0.144	-0.064	-0.144	-0.228				
2-NP	0.244	-0.540	0.031	-0.174	0.007	-0.184	-0.243	1.333		-0.645	-0.574
3-NP	0.084	-0.112	-0.364	-0.048	-0.086	-0.083	-0.219	1.302		-0.600	-0.595
4-NP	0.163	-0.225	0.041	-0.460	0.033	-0.171	-0.213	1.316		-0.606	-0.604
2-HP	0.074	0.010	-0.151	-0.104	-0.100	-0.177	-0.223			-0.244	
3-HP	0.137	-0.243	0.141	-0.239	-0.021	-0.185	-0.227			-0.229	
4-HP	0.059	-0.156	-0.101	0.059	-0.156	-0.101	-0.228			-0.228	
2-CP	0.108	-0.222	-0.058	-0.134	-0.061	-0.136	-0.220		0.069		
3-CP	0.113	-0.203	-0.081	-0.146	-0.051	-0.145	-0.224		0.064		
4-CP	0.100	-0.185	-0.059	-0.166	-0.064	-0.132	-0.224		0.063		

4.8 QSAR çalışmaları

Bu çalışmada incelenmiş olan fenol türevi + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonlarının hızları ile reaksiyona giren fenol türevlerinin moleküler özellikleri arasında bağıntılar türetebilmek için QSAR çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalardaki amaç kuantum mekaniksel hesaplama sonuçlarına göre reaksiyon hızını etkileyen uygun moleküler özellikler bularak henüz üzerinde çalışılmamış, degradasyon ürünleri bilinmeyen aromatik moleküllerin OH radikalleri ile meydana getirecekleri reaksiyonların hızlarını teorik olarak tahmin etmektir.

4.8.1 Birinci QSAR bağıntısı

Yapılan ilk QSAR çalışmasında fenol türevlerinin OH radikalleri ile yaptıkları reaksiyonların literatürden bulunmuş olan deneysel hız sabitlerinin logaritmaları ile Hammett katsayıları σ arasında bir eşitlik türetilmeye çalışılmıştır. Hammett katsayıları aromatik halkadaki sübstitüentlerin etkisini gösterir. σ değerleri benzen halkasına bağlı bir sübstitüent grubun elektriksel, rezonans ve alan etkilerinin toplamıdır. Bu değerler literatürde sadece *para* ve *meta* konumları için verilmektedir. Bu nedenle daha önceki çalışmalara dayanılarak *para* konumundaki sübstitüentler yerine *orto* konumundaki sübstitüentlere ait olan σ değerleri kullanılmıştır (Beltrame vd., 1988; D'Oliveira vd., 1993). Ayrıca aromatik molekülde değişik sübstitüentler bulunduğunda sübstitüent katkıları toplanabilir. Bu çalışmada toplam olarak alınmış olan Hammett sabitleri Çizelge 4.106'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.106 Fenol türevlerinin Hammett katsayıları, σ^a

	σ
Benzen	0.00
Fenol	-0.38
4-NP	0.43
3-HP	-0.25
4-HP	-0.76
2-CP	-0.14
3-CP	-0.01
4-CP	-0.14

(a) March, 1985.

İlk olarak

$$\log k = A \sigma + B \quad (4.1)$$

şeklinde bir eşitlik elde edilmiştir. Ancak Hammett sabitleri ile $\log k$ arasında iyi bir bağıntı elde edilememiştir. Bu regresyon için korelasyon katsayısı $r = 0.1959$ 'dur. Bu nedenle

reaksiyon hızını etkileyen ikinci bir parametrenin daha olduğu düşünülerek eşitliğe σ değerlerine ilave olarak E_{HOMO} ilave edilmiştir. Sınır orbitalleri HOMO ve LUMO nun enerjileri QSAR çalışmalarında yaygın olarak kullanılmakta olan kuantum mekaniksel indisleridir. OH radikalleri çok yüksek elektrofilik karaktere sahiptirler (Brezova, vd., 1991). Bu tür radikallerde radikalın tek elektronla dolu olan moleküler orbitali SOMO oldukça düşük bir enerjiye sahiptir. OH radikalının PM3 yöntemi ile SOMO enerjisi hesaplanmış ve -12.537 eV olduğu bulunmuştur. İncelenmiş olan reaksiyonların tümünde bu orbital aromatik molekülün HOMO orbitali ile çakışır.

Çizelge 4.107 Fenol türevlerinin sınır orbitallerinin enerjileri

	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)
Benzen	-9.751	0.396
Fenol	-9.175	0.291
4-NP	-10.169	-1.081
3-HP	-9.063	0.269
4-HP	-8.754	0.162
2-CP	-9.210	-0.023
3-CP	-9.236	-0.006
4-CP	-9.009	0.048

Fenol türevlerinin E_{HOMO} değerleri -10.169eV - -8.754eV , E_{LUMO} değerleri ise -1.222eV - 0.396eV arasındadır. Bu sonuçlara dayanarak reaksiyonlarda OH radikalının SOMO orbitalinin etkileşebileceği orbital kesinlikle aromatik molekülün HOMO orbitalidir. Bu durumda E_{HOMO} değerleri aromatik bileşiğin ne kadar kolaylıkla okside olabileceğini diğer bir deyişle OH radikalının SOMO orbitali ile etkileşiminin ne kadar kolay olacağını bir göstergesidir. Sonuç olarak hız sabitlerinin logaritması ile fenol türevlerinin σ ve E_{HOMO} değerleri arasında ;

$$\log k = A \sigma + B E_{HOMO} + C \quad (4.2)$$

şeklinde doğrusal bir bağıntı türetilmiştir. A, B ve C sabitleri çoklu regresyon için hazırlanmış olan MICROSTA paket programı ile gerçekleştirilmiştir. Korelasyon katsayısı oldukça yükselmiş, $r = 0.6408$ olarak bulunmuştur. Ancak 4-HP ve fenol molekülleri için elde edilen hata oranları çok büyük olduğundan bu iki molekül regresyondan çıkarılmış ve korelasyon katsayısı $r = 0.9741$ olarak hesaplanmıştır. $A = -0.8641$, $B = -0.0615$ ve $C = -11.4660$ değerleri eşitlik 4.2'de yerine konularak elde edilen teorik hız sabitleri deneysel hız sabitleri ile birlikte Çizelge 4.108'de gösterilmiştir. Çizelgedeki değerlere göre 1.QSAR bağıntısının kullanımı ile elde edilen k değerlerindeki ortalama bağıl hata % 6.9 olmaktadır.

Çizelge 4.108 1.QSAR bağıntısına göre hesaplanmış olan fenol türevi + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonlarının hız sabitleri

	k_{deneysel} ($\text{cm}^3 \cdot \text{molekül} \cdot \text{s}^{-1}$)	k_{teorik} ($\text{cm}^3 \cdot \text{molekül} \cdot \text{s}^{-1}$)	Bağıl Hata (%)
Benzen	1.263×10^{-11}	1.360×10^{-11}	7.7
4-NP	6.312×10^{-12}	6.135×10^{-12}	2.8
3-HP	1.993×10^{-11}	2.029×10^{-11}	1.8
2-CP	1.994×10^{-11}	1.665×10^{-11}	16.5
3-CP	1.196×10^{-11}	1.290×10^{-11}	7.8
4-CP	1.545×10^{-11}	1.618×10^{-11}	4.7

4.8.2 İkinci QSAR bağıntısı

Birinci QSAR bağıntısında daha iyi bir eşitlik türetebilmek için Hammett sabitleri yerine sübstitüentlerin elektron yoğunluklarının toplamı q kullanılmıştır. q değerleri Çizelge 4.109'da gösterilmiştir. Bunun nedeni OH radikalının elektrofilik bir karakter taşıması ve bu nedenle aromatik molekülün en yüksek elektron yoğunluklu pozisyonuna hücum edecek olmasıdır.

Çizelge 4.109 Fenol türevlerindeki sübstituentlerin toplam elektron yoğunlukları, q

	q
Benzen	0.000
Fenol	7.032
4-NP	23.902
3-HP	14.058
4-HP	14.066
2-CP	13.948
3-CP	13.961
4-CP	13.963

Elde edilen ilk eşitlik ;

$$\log k = A q + B \quad (4.3)$$

şeklindedir. Korelasyon katsayısı $r = 0.3223$ olarak hesaplanmıştır. Eşitlik 4.1'den biraz daha iyi bir bağıntı olduğu görülmektedir.

Birinci QSAR çalışmasında E_{HOMO} değerlerinin etkisinin büyük olduğu saptandığından, 4.3 eşitliğini geliştirebilmek için q değerlerine ilave olarak E_{HOMO} değerleri de kullanılmıştır. Elde edilen eşitlik ;

$$\log k = A q + B E_{\text{HOMO}} + C \quad (4.4)$$

şeklinde doğrusal bir bağıntıdır. A, B ve C katsayıları çoklu doğrusal regresyon yöntemi ile hesaplanmış ve bu bağıntı için korelasyon katsayısı $r = 0.5310$ olarak bulunmuştur. Fenol ve

4-HP regresyondan çıkarıldığında ise $r = 0.9061$ olmaktadır. Çoklu regresyon yöntemi ile bulunmuş olan katsayılar $A = -0.0067$, $B = 0.3338$ ve $C = -7.6435$ dir. Bu değerlerin kullanımı ile elde edilen teorik hız sabitleri yine deneysel hız sabitleri ve bağıl hatalarla birlikte Çizelge 4.110'da gösterilmiştir. İkinci QSAR bağıntısının kullanılması ile elde edilen teorik hız sabitlerindeki ortalama bağıl hata % 13.2'dir.

Çizelge 4.110 2.QSAR bağıntısına göre hesaplanmış olan fenol türevi + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonlarının hız sabitleri

	k_{deneysel} ($\text{cm}^3 \cdot \text{molekül} \cdot \text{s}^{-1}$)	k_{teorik} ($\text{cm}^3 \cdot \text{molekül} \cdot \text{s}^{-1}$)	Bağıl Hata (%)
Benzen	1.263×10^{-11}	1.263×10^{-11}	0.0
4-NP	6.312×10^{-12}	6.338×10^{-12}	0.4
3-HP	1.993×10^{-11}	1.726×10^{-11}	13.4
2-CP	1.994×10^{-11}	1.544×10^{-11}	22.5
3-CP	1.196×10^{-11}	1.513×10^{-11}	26.5
4-CP	1.545×10^{-11}	1.802×10^{-11}	16.6

4.8.3 Üçüncü QSAR bağıntısı

Sınır Orbital Teorisi (Eberhardt ve Yoshida, 1973) bu çalışmada incelenmiş olan reaksiyonlarda olduğu gibi elektrofilik katılmaların en olası konumunu belirlemek için kullanılabilecek olan en başarılı teoridir. Bu teoriye göre katılmanın gerçekleşeceği pozisyon aromatik molekülün dolu olan en yüksek enerjili orbitali HOMO'daki en yüksek elektron yoğunluklu pozisyonudur. Bu nedenle çalışmada incelenmiş olan tüm fenol türevlerinin PM3 yöntemi ile HOMO katsayıları c hesaplanmış ve bu katsayılardan mutlak değeri en yüksek olanlar seçilmiştir. Bir orbitalin dalga fonksiyonundaki katsayılar o orbitaldeki elektron dağılımını gösterir. Herhangi bir i atomuna ait olan katsayının karesi c_i^2 o atomun elektron yoğunluğu ile orantılıdır. Karbon atomlarına ait en büyük c^2 ler Çizelge 4.111'de listelenmiştir.

Çizelge 4.111 Fenol türevlerinin HOMO orbitalindeki en yüksek c^2 ve halkadaki karbonların HOMO elektronlarının sayısı, Σn

	c^2	Σn
Benzen	0.261	1.998
Fenol	0.281	1.706
4-NP	0.167	1.626
3-HP	0.290	1.666
4-HP	0.100	1.546
2-CP	0.203	1.434
3-CP	0.249	1.488
4-CP	0.084	1.334

Birinci QSAR çalışmasındaki Hammett katsayılarının ve ikinci QSAR çalışmasındaki sübstütüentlerin elektron yoğunluklarının HOMO'daki en yüksek c^2 ile değiştirilmesi korelasyonu çok fazla etkilememiştir. Elde edilen ilk eşitlik ;

$$\log k = A c^2 + B \quad (4.5)$$

şeklindedir. Korelasyon katsayısı $r = 0.2977$ olarak bulunmuş bu nedenle c^2 ye ek olarak E_{HOMO} değerleri de QSAR çalışmasına katılmıştır. Önceki iki çalışmada da olduğu gibi E_{HOMO} korelasyon katsayısını yükseltmiş $r = 0.4925$ olmuştur. En büyük hatalar yine fenol ve 4-HP için olduğundan bu iki molekül yine regresyondan çıkarılmış ve sonuçta korelasyon katsayısı $r = 0.8729$ olmuştur. Elde edilen bağıntı ;

$$\log k = A c^2 + B E_{\text{HOMO}} + C \quad (4.6)$$

şeklinde doğrusal bir bağıntıdır. Çoklu regresyon yöntemi ile elde edilen katsayılar sırası ile $A = 0.0692$, $B = 0.3224$ ve $C = -7.8381$ 'dir. Bu eşitliğe göre hesaplanmış olan teorik hız sabitleri bağıl hataları ile birlikte Çizelge 4.112'de gösterilmiştir. Çizelgedeki değerler ortalama bağıl hatanın % 20.1 olduğu sonucunu vermektedir.

Çizelge 4.112 3.QSAR bağıntısına göre hesaplanmış olan fenol türevi + $^{\bullet}\text{OH}$ reaksiyonlarının hız sabitleri

	k_{deneysel} ($\text{cm}^3 \cdot \text{molekül.s}^{-1}$)	k_{teorik} ($\text{cm}^3 \cdot \text{molekül.s}^{-1}$)	Bağıl Hata (%)
Benzen	1.263×10^{-11}	1.087×10^{-11}	13.1
4-NP	6.312×10^{-12}	7.852×10^{-12}	27.2
3-HP	1.993×10^{-11}	1.819×10^{-11}	8.7
2-CP	1.994×10^{-11}	1.609×10^{-11}	19.3
3-CP	1.196×10^{-11}	1.590×10^{-11}	32.9
4-CP	1.545×10^{-11}	1.813×10^{-11}	18.7

4.8.4 Dördüncü QSAR bağıntısı

Dördüncü QSAR çalışmasında her aromatik bileşiğin HOMO orbitalindeki elektron dağılımı dikkate alınmıştır. Bu amaçla aromatik halkadaki her karbon atomuna ait HOMO elektronlarının sayısı bu karbon atomlarının HOMO katsayıları iki ile çarpılarak hesaplanmıştır. Daha sonra halkadaki karbon atomları üzerinde bulunan HOMO elektronlarının toplamı alınmış ve bu toplam Σn üçüncü QSAR çalışmasındaki c^2 ler yerine kullanılmıştır. Σn değerleri Çizelge 4.111'de gösterilmiştir.

İlk olarak elde edilen eşitlik ;

$$\log k = A \Sigma n + B \quad (4.7)$$

şeklindedir. Korelasyon katsayısı $r = 0.1875$ olarak bulunmuştur. E_{HOMO} değerlerinin ilave edilmesi katsayıyı 0.4654'e yükseltmiştir. En büyük hatalar yine aynı iki bileşiğe, fenol ve 4-HP'e aittir. Bu iki değer regresyondan çıkarılması korelasyon katsayısını $r = 0.9167$ yapmıştır. Sonuçta elde edilen eşitlik ;

$$\log k = A \Sigma n + B E_{HOMO} + C \quad (4.8)$$

şeklinde doğrusal bir bağıntıdır. Çoklu regresyon yöntemi ile katsayılar $A = 0.2886$, $B = 0.4320$ ve $C = -7.2679$ 'dur. Eşitlik 4.8'in kullanımı ile hesaplanmış olan teorik hız sabitleri ve bağıl hatalar Çizelge 4.113'de gösterilmiştir. Ortalama bağıl hata % 10.9'dur.

Çizelge 4.113 4.QSAR bağıntısına göre hesaplanmış olan fenol türevi + $\cdot OH$ reaksiyonlarının hız sabitleri

	$k_{deneyse}$ ($cm^3 \cdot molekül.s^{-1}$)	k_{teorik} ($cm^3 \cdot molekül.s^{-1}$)	Bağıl Hata (%)
Benzen	1.263×10^{-11}	1.248×10^{-11}	1.2
4-NP	6.312×10^{-12}	6.432×10^{-12}	4.7
3-HP	1.993×10^{-11}	1.985×10^{-11}	0.4
2-CP	1.994×10^{-11}	1.469×10^{-11}	26.3
3-CP	1.196×10^{-11}	1.485×10^{-11}	24.1
4-CP	1.545×10^{-11}	1.679×10^{-11}	8.7

4.9 Sonuç

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar kısaca aşağıda özetlenmiştir.

- 1) Fenol, nitrofenol ve hidroksifenollerin OH radikali reaksiyonlarında, radikal fenolik gruba *orto* pozisyonunda katılması sonucu oluşan radikaller en dayanıklı radikallerdir. Klorofenollerde ise bu sonuç değişmekte, 2-klorofenol ve 4-klorofenol için OH radikalının *ipso* konumuna katılması sonucu oluşan radikaller daha dayanıklı, 3-klorofenol için ise en dayanıklı olan radikal $\cdot OH$ 'nin hem fenolik gruba hem de klor atomuna *orto* konumunda katılması ile oluşan radikaldir.
- 2) Trihidroksisikloheksadienil radikalleri diğer radikallere oranla içerdikleri hidrojen bağları nedeni ile daha dayanıklıdır.

- 3) Klorofenoller dışında kalan tüm fenol türevleri için *orto* kompleksleri en erken geçiş konumu kompleksleridir. Bu kompleksler en düşük oluşum ısısına ve en düşük C-O bağ mertebesine sahiptirler. *Orto* katılması reaksiyon yollarının aktivasyon enerjisi en düşüktür. Ekzotermliği ise en yüksektir. Klorofenoller için ise *ipso* kompleksleri en erken geçiş konumu iken H bağları nedeni ile *orto* komplekslerinin enerjileri ve bunlara ait aktivasyon enerjileri çok düşüktür.
- 4) Tüm fenol türevleri için en düşük aktivasyon enerjisi *orto* katılması reaksiyon yoluna en yüksek aktivasyon enerjisi ise fenolik gruptan H-koparılması reaksiyon yoluna aittir.
- 5) Tüm fenol türevleri için *orto* katılması en hızlı, buna karşın fenolik gruptan H-koparılması en yavaş reaksiyondur.
- 6) Hidroksifenoller OH radikali ile nitro ve klorofenollere kıyasla çok daha hızlı reaksiyona girerler.
- 7) Dört ayrı QSAR bağıntısı türetilmiştir. Hız sabitinin logaritması Hammett katsayıları σ ve dolu olan en yüksek enerjili orbitalin enerjisi E_{HOMO} cinsinden ifade eden 1.QSAR bağıntısı diğerlerine kıyasla en doğru sonuçları vermektedir.
- 8) İncelenen her fenol türevi + $\cdot OH$ reaksiyonunun değişik reaksiyon yollarına ait elde edilen hız sabitlerine göre hesaplanmış olan dallanma oranları Çizelge 4.114'de, ürün dağılımları ise Çizelge 4.115'de sunulmuştur. Sonuçlar Bölüm 1'de açıklanmış olan literatür bulguları ile uyumludur.
- 9) En olası reaksiyon yolunu belirleyebilmek için kullanılabilecek üç gösterge saptanmıştır. Bunlar geçiş konumunda oluşmakta olan bağın mertebesi, geçiş konumu kompleksinin oluşum ısısı ve yaklaşmakta olan atomlar arasındaki uzaklıktır.
- 10) Tüm fenol türevleri için en az olası reaksiyon yolu fenolik gruptan hidrojen koparılmasıdır.

Çizelge 4.114 Fenol Türevi + $\cdot\text{OH}$ reaksiyon yollarının dallanma oranları

Reaksiyon Yolu	Dallanma Oranı
Fenol + $\cdot\text{OH}$	
<i>orto</i> -kompleksi	0.9702
<i>meta</i> -kompleksi	0.0129
<i>para</i> -kompleksi	0.0165
H-kompleksi	1.3322×10^{-11}
2-NP + $\cdot\text{OH}$	
<i>meta1</i> -kompleksi	0.0283
<i>para</i> -kompleksi	0.1487
<i>meta2</i> -kompleksi	0.0242
<i>orto</i> -kompleksi	0.7987
H-kompleksi	5.7481×10^{-18}
3-NP + $\cdot\text{OH}$	
<i>orto1</i> -kompleksi	0.0606
<i>para</i> -kompleksi	0.3627
<i>meta</i> -kompleksi	0.0227
<i>orto2</i> -kompleksi	0.5539
H-kompleksi	1.6996×10^{-11}
4-NP + $\cdot\text{OH}$	
<i>orto</i> -kompleksi	0.9647
<i>meta</i> -kompleksi	0.0353
H-kompleksi	6.7163×10^{-12}
2-HP + $\cdot\text{OH}$	
<i>orto</i> -kompleksi	0.7949
<i>meta</i> -kompleksi	0.2051
H-kompleksi	1.5530×10^{-6}
3-HP + $\cdot\text{OH}$	
<i>orto1</i> -kompleksi	0.3313
<i>orto2</i> -kompleksi	0.6685
<i>meta</i> -kompleksi	0.0002
H-kompleksi	5.7311×10^{-13}
4-HP + $\cdot\text{OH}$	
<i>orto</i> -kompleksi	0.9999
H-kompleksi	1.1380×10^{-6}
2-CP + $\cdot\text{OH}$	
<i>orto</i> -kompleksi	0.8511
<i>meta1</i> -kompleksi	0.0154
<i>meta2</i> -kompleksi	0.0272
<i>para</i> -kompleksi	0.0604
<i>ipso</i> -kompleksi	0.0459
H-kompleksi	3.8051×10^{-8}
3-CP + $\cdot\text{OH}$	
<i>orto1</i> -kompleksi	0.0703
<i>meta</i> -kompleksi	0.0212
<i>para</i> -kompleksi	0.0351
<i>ipso</i> -kompleksi	0.0280
H-kompleksi	1.6830×10^{-6}
<i>orto2</i> -kompleksi	0.8452
4-CP + $\cdot\text{OH}$	
<i>orto</i> -kompleksi	0.7411
<i>meta</i> -kompleksi	0.0199
<i>ipso</i> -kompleksi	0.2390
H-kompleksi	1.1040×10^{-6}

Çizelge 4.115 Ürün Dağılımı

Reaksiyon Yolu	Teorik(%)
Fenol + $\cdot\text{OH}$	
1,2-Dihidroksibenzen	97.02
1,3-Dihidroksibenzen	1.29
1,4-Dihidroksibenzen	1.65
Fenoksil radikali	0.00
2-NP + $\cdot\text{OH}$	
1,3-Dihidroksi-2-nitrobenzen	2.83
1,4-Dihidroksi-2-nitrobenzen	14.87
1,5-Dihidroksi-2-nitrobenzen	2.42
1,6-Dihidroksi-2-nitrobenzen	79.87
2-Nitrofenoksil radikali	0.00
3-NP + $\cdot\text{OH}$	
1,2-Dihidroksi-3-nitrobenzen	6.06
1,4-Dihidroksi-3-nitrobenzen	36.27
1,5-Dihidroksi-3-nitrobenzen	2.27
1,6-Dihidroksi-3-nitrobenzen	55.39
3-Nitrofenoksil radikali	0.00
4-NP + $\cdot\text{OH}$	
1,2-Dihidroksi-4-nitrobenzen	96.47
1,3-Dihidroksi-4-nitrobenzen	3.53
4-Nitrofenoksil radikali	0.00
2-HP + $\cdot\text{OH}$	
1,2,3-Trihidroksibenzen	79.49
1,2,4-Trihidroksibenzen	20.51
2-Hidroksifenoksil radikali	0.00
3-HP + $\cdot\text{OH}$	
1,2,3-Trihidroksibenzen	33.13
1,3,4-Trihidroksibenzen	66.85
1,3,5-Trihidroksibenzen	0.02
3-Hidroksifenoksil radikali	0.00
4-HP + $\cdot\text{OH}$	
1,2,4-Trihidroksibenzen	99.99
4-Hidroksifenoksil radikali	0.00
2-CP + $\cdot\text{OH}$	
1,2-Dihidroksi-2-klorobenzen	4.59
1,3-Dihidroksi-2-klorobenzen	1.54
1,4-Dihidroksi-2-klorobenzen	6.04
1,5-Dihidroksi-2-klorobenzen	2.72
1,6-Dihidroksi-2-klorobenzen	85.11
2-Klorofenoksil radikali	0.00
3-CP + $\cdot\text{OH}$	
1,2-Dihidroksi-3-klorobenzen	7.03
1,3-Dihidroksi-3-klorobenzen	2.80
1,4-Dihidroksi-3-klorobenzen	3.51
1,5-Dihidroksi-3-klorobenzen	2.12
1,6-Dihidroksi-3-klorobenzen	84.52
3-Klorofenoksil radikali	0.00
4-CP + $\cdot\text{OH}$	
1,2-Dihidroksi-4-klorobenzen	74.11
1,3-Dihidroksi-4-klorobenzen	1.99
1,4-Dihidroksi-4-klorobenzen	23.90
4-Klorofenoksil radikali	0.00

KAYNAKLAR

- Alberty, R.A. ve Silbey, R.J. (1992), Physical Chemistry, 1st Ed., John Wiley and Sons Inc., Canada.
- Al-Sayyed, G., D'Oliveira, J.C. ve Pichat, P. (1991), "Semiconductor-Sensitized Photodegradation of 4-Chlorophenol in Water", J. Photochem. Photobiol a:Chem., 58:99-114.
- Al-Suhybani, A.A. ve Hughes, G. (1986), "Pulse Radiolysis of Deaerated Hydroquinone Solutions", J. Chem. Soc. Pac., 8:107-115.
- Alvarez-Idaboy, J.R., Mora-Diez, N., Boyd, R.J. ve Vivier-Bunge, A. (2001), "On the Importance of Prereactive Complexes in Molecule-Radical Reactions: Hydrogen Abstraction from Aldehydes by OH", J. Am. Chem. Soc., 123:2018-2024.
- Atkins, P.W. ve Friedman, R.S. (1997), Molecular Quantum Mechanics, 3rd Ed., Oxford University Press Inc., New York.
- Atkinson, R. (1985), "Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of the Hydroxyl Radical with Organic Compounds under Atmospheric Conditions", Chem. Rev., 85:69-201.
- Bahnemann, D., Cunningham, J., Fox, M.A., Pelizzetti, E., Pichat, P. ve Serpon, N., in: G.R. Helz, R.G. Zepp, D.G. Crosby (Eds), Aquatic and Surface Photochemistry, Lewis, Boca Raton, F.L., 1994, 261.
- Barzaghi, P. ve Herrmann, H. (2002), "A Mechanistic Study of The Oxidation of Phenol by OH/NO₂/NO₃ in Aqueous Solution", Phys. Chem.Chem Phys., 4:3669-3675.
- Baulch, D.L., Cobos, C.J., Cox, R.A., Esse, C., Frank, P., Just, T., Kerr, J.A., Pilling, M.J., Troe, J., Walker, R.W. ve Warnatz, J. (1992), "Evaluated Kinetic Data for Combustion Modelling", J. Phys. Chem. Ref. Data, 21:411-429.
- Beltrame, P., Beltrame, P.L., Carniti, P., Guardione, D. ve Lanzetto, C. (1988), "Inhibiting Action of Chlorophenols on Biodegradation of Phenol and Its Correlation with Structural Properties of Inhibitors", Biotechnol. Bioeng., 31:821.
- Benson, S.W. (1976), Thermochemical Kinetics, 2nd Ed., John Wiley and Sons Inc., New York.
- Berndt, T. ve Böge, O. (2003), "Gas-Phase Reaction of OH Radicals with Phenol", Phys. Chem. Chem. Phys., 5:342-350.
- Bjergbakke, E., Sillesen, A. ve Pagsberg, P. (1996), "UV Spectrum and Kinetics of Hydroxyeged Hexadienyl Radicals", J. Phys. Chem., 100:5729-5736.
- Brezova, V., Ceppan, M., Brandsteterova, E., Breza, M. ve Lapcik, L. (1991), "Photocatalytic Hydroxylation of Benzoic Acid in Aqueous Titanium Dioxide Suspension", J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 59:385-391.
- Castellan, G.W. (1983), Physical Chemistry, 3rd Ed., Addison-Wesley Publishing Company Inc., USA.

- Chan, Y.C., Chen, Y.N. ve Lu, M.C. (2001), "Intermediate Inhibition in The Heterogeneous UV-Catalysis Using A TiO_2 Suspensions System", *Chemosphere*, 45:29-35.
- Cercek, B. ve Ebert, M. (1968), "Radiolytic Transients from p-Nitrophenol and Their Inter- and Intramolecular reactions", *Adv. Chem. Ser.*, 81 : 210-221.
- Chen, D. ve Ray, A.K. (1998), "Photodegradation Kinetics of 4-Nitrophenol in TiO_2 Suspension", *Wat. Res.*, 32:3223-3234.
- Clark, T. (1985), *A Handbook of Computational Chemistry*, John Wiley and Sons Inc., U.S.A.
- Das, S., Muneer, M. ve Gopidas, K.R. (1992), "Photocatalytic Degradation of Wastewater Pollutants Titanium Dioxide - Mediated Oxidation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 77:83-88.
- Dewar, M.J.S. ve Thiel, W. (1977), "Grand States of Molecules 38. 'The MNDO Method. Approximations and Parameters", *J. Am. Chem. Soc.*, 99:4899-4907.
- Dewar, M.J.S. vd. (1985), "AM1 A New Molecular Purpose Quantum Chemical Molecular Model", *J. Am. Chem. Soc.*, 107:3902-3909.
- Dieckmann, M.S. ve Gray, K.A. (1996), "A Comparison of The Degradation of 4-Nitrophenol Via Direct and Sensitized Photocatalysis in TiO_2 Slurries", *Wat. Res.*, 30:1169-1183.
- D'Oliveira, J.C., Al-Sayyed, G. ve Pichat, P. (1993), "Photodegradation of 2- and 3-chlorophenol in TiO_2 Aqueous Suspensions", *Environ. Sci. Technol.*, 24:990-996.
- D'Oliveira, J.C., Minero, C., Pelizzetti, E. ve Pichat, P. (1993), "Photodegradation of Dichlorophenols and Trichlorophenols in TiO_2 Aqueous Suspensions: Kinetic Effects of The Positions of The Cl Atoms and Identification of The Intermediates", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 72:261-267.
- Dong, C., Chen, C.W. ve Huang, C.P. (1988), "Removal of 3-Chlorophenol, from Water by Photocatalytic Oxidation", *Hazardous. Ind. Wastes*, 30:479-489.
- Eberhardt, M.K. ve Yoshida, M. (1973), "Radiation-Induced Homolytic Aromatic Substitution. I. Hydroxylation of Nitrobenzene, Chlorobenzene and Toluene", *J. Phys. Chem.*, 77 : 589-597.
- Field, R.J., Raghovan, N.V. ve Brummer, J.G. (1982), "A Pulse Radiolysis Investigation of The Reactions of BrO_2 with $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Mn}(\text{II})$, Phenoxide Ion, and Phenol", *J. Phys. Chem.*, 86 : 2443-2449.
- Getoff, N. (1986), "Radiolysis and Pulse Radiolysis of Chlorinated Phenols in Aqueous Solutions", *Radiat. Phys. Chem.*, 28 : 443-450.
- Gilliom, R.D. (1970), *Introduction to Physical Organic Chemistry*, Edison-Wesley Publishing Co. Inc., USA.

Hehre, W.J., Radom, L., Schleyer, P.R. ve Pople, J.A. (1986), *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, John Wiley and Sons Inc., USA.

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

Hansch, C. (1994), *On the Future of QSAR Medicinal for the 21st Century*, Edited by C.G. Wermuth with N. Koga, H. Konig & B.W. Metcalf, Bacwell Scientific Publications, Oxford.

Huang, A., Cao, L., Chen, J., Spiess, F.J., Suib, S.L., Obee, T.N., Hay., S.O. ve Freihaut, J.D. (1999), "Photocatalytic Degradation of Triethylamine on Titanium Oxide Thin Films", *J. Catal.*, 188:40-47.

Ilisz, I. ve Dombo, A. (1999), "Investigation of the Photodecomposition of Phenol in Near-UV-Irradiated Aqueous TiO₂ Suspensions. II. Effect of Charge-Trapping Species on Product Distribution", *App. Catal. A: General*, 180 : 35-45.

Jardim, W.F., Moraes, S.G. ve Takiyama, M.M.K. (1997), "Photocatalytic Degradation of Aromatic Chlorinated compounds Using TiO₂ : Toxicity of Internediate", *Wat. Res.*, 31:1728-1732.

Johnson, D., Raoult, S., Rayez, M.T., Rayez, J.C. ve Lesclaux, R. (2002), "An Experimental and Theoretical Investigation of the Gas-Phase Benzene-OH Radical Adduct + O₂ Reaction", *Phys. Chem.*, 4:4678-4686.

Knispel, R., Koch, R., Siese, M. ve Zetzsch, C. (1990), "Adduct Formation OH Radicals with Benzene, Toluene, Phenol and Consecutive Reactions of The Adducts with NO_x and O₂", *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 94, 1375.

Kochany, J. ve Bolton, J.R. (1992), "Mechanism of Photodegradation of Aqueous Organic Pollutants 2. Measurement of The Primary Rate Constants for Reaction of [•]OH Radicals with Benzene and Some Halobenzenes Using an EPR Spin-trapping Method Following The Photolysis of H₂O₂", *Environ. Sci. Technol.*, 26 : 262-265.

Ku, Y., Ren-Ming, L. ve Kuen-Chyr, L. (1996), "Decomposition of 2-chlorophenol in Aqueous Solution by UV Irradiation with The Presence of Titanium Dioxide", *Wat. Res.*, 30:2569-2576.

Kwok, E.S. ve Atkinson, R. (1995), "Estimation of Hydroxyl Radical Reaction Rate Constants for Gas-Phase Organic Compounds Using A Structure Reactivity Relationship Update", *Atmospheric Environment*, 29:1685-1695.

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.

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

Lundqvist, M.J. ve Eriksson, L.A. (2000), "Hydroxyl Radical Reactions with Phenol as a Model for Generation of Biologically Reactive Tyrosyl Radicals", *J. Phys. Chem. B*, 104:848-855.

Matthews, R.W. ve Mc Evoy, S.R. (1992), "Photocatalytic Degradation of Phenol in The Presence of Near-UV Illuminated Titanium Dioxide", J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 64:231-246.

Mills A. ve Le Hunte, S. (1997), "An Overview of Semiconductor Photocatalysis", J. Photochem. Photobiol. A:Chem., 108:1-35.

Mills, A. ve Morris, S. (1993), "Photomineralization of 4-Chlorophenol Sensitized by Titaniumdioxide: A Study of The Initial Kinetics of Carbondioxide Photogeneration", J. Photochem. Photobiol. A:Chem., 71:75-83.

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

Nirmalakhandan, N. ve Speece, R.E. (1988), "Structure-Activity Relationship", Environ. Sci. Technol., 22(6):606.

Pandiyar, T., Martinez Rivas O., Orozco Martinez, J., Burillo Amezcua, G. ve Martinez-Carrillo, M.A. (2002), "Comparison of Methods for the Photochemical Degradation of Chlorophenols", 146:149-155.

Peiro, A.M., Ayllon, J.A., Peral, J. ve Domenech, X. (2001), "TiO₂ - Photocatalyzed Degradation of Phenol and Ortho-substituted Phenolic Compounds", Appl. Catal. B: Environ., 30:359-373.

Pichat, P., in: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds), Handbook of Heterogeneous Photocatalysis, 4, VCH, Weinheim, 1997, p. 2111.

Olariu, R.I., Barnes, I., Becker, K.H. ve Klotz, B. (2000), "Rate Coefficients for The Gas-Phase Reaction of OH Radicals with Selected Dihydroxybenzenes and Benzoquinones", Int. J. Chem. Kinet., 32:696-702.

Oldan, M. ve Bauder, A. (1984), "Pure Rotational Spectrum of Benzene-D₁", Chem. Phys. Lett., 108:7-10.

O'Shea, K.E. ve Cardona, C. (1994), "Hammett Study on The TiO₂-Catalyzed Photooxidation of *para*-Substituted Phenols. A Kinetic and Mechanistic Analysis", J. Org. Chem., 59:5005-5009.

San, N., Hatipoğlu, A., Koçtürk, G. ve Çınar, Z. (2002), "Photocatalytic Degradation of 4-Nitrophenols in Aqueous TiO₂ Suspensions: Theoretical Prediction of The Intermediates", J. Photochem. Photobiol. A. Chem., 146:189-197.

Savel'eva, O.S., Shevchuk, L.G. ve Vysotskay, N.A. (1972), "Reactions of Substituted Phenols with Hydroxyl Radical and Their Dissociated form O⁻", J. Org. Chem. USSR, 8 : 283-286.

Smith, I.W.M. ve Ravishankara, A.R. (2002), "Role and Hydrogen-Bonded Intermediates in the Bimolecular Reactions of the Hydroxyl Radical", J. Phys. Chem. A, 106: 4798-4802.

Stafford, U., Gray, K.A. ve Kamat, P. (1997), "Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol: The Effects of Varying TiO₂ Concentration and Light Wavelength", J. Catal., 167:25-32.

Stewart, J.P. (1990a), Reviews in Computational Chemistry, Edited by Lipkowitz, K.B., Boyd, D.B., VCH Publishers Inc., USA.

Stewart, J.P. (1990b), "MOPAC 6.00 Release Notes", USA.

Sverdlov, L.M., Kovner, M.A. ve Krainov, E.P. (1974), Vibrational Spectra of Polyatomic Molecules, John Wiley and Sons, Israel.

Turro, N.J. (1978), Modern Molecular Photochemistry, The Benjamin/Commings Pub. Co. Inc., Canada.

Trillas, M., Pujal, M. ve Dommenech X. (1992), "Phenol Photodegradation Over Titaniumdioxide", J. Chem. Tech. Biotechnol., 55:85-90.

Uc, V.H., Garcia-Cruz, I., Hernandez_Laguna, A.ve Vivier-Bunge, A. (2000), "New Channels in the Reaction Mechanism of the Atmospheric Oxidation of Toluene", J. Phys. Chem. A., 104:7847-7855.

Wang, K.H., Hsieh, Y.H., Chou, M.Y. ve Chang, C.Y. (1999), "Photocatalytic Degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol Titanium Dioxide Suspensions in Aqueous Solution", Appl. Catal. B: Environ., 21:1-8.

Wei, Y.T., Wang, Y.Y. ve Wan, C. (1990), "Photocatalytic Oxidation of Phenol in The Presence of Hydrogen Peroxide and Titanium Dioxide Powders", J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 55:115-126.

Wei, Y.T. ve Wan, C. (1992), "Kinetics of Photocatalytic Oxidation of Phenol in TiO₂ Surface", J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 69:241-249.

Xiaojing, Li., Jerry, W. Cubbage, Troy A.Tetzlaff ve William, S. Jenks (1999), "Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol 1.The Hydroquinone Pathway", J. Org. Chem., 64:8509-8524.

Zerner, M.C. (1990), Reviews in Computational Chemistry, Edited by Lipkowitz, K.B., Boyd, D.B., VCH Publishers Inc., USA.

Zetzsch, C. (1982), Report to Bundeminister für Forschung und Technologie, Projekttrager für Umweltchemikalien.



EK 1

Ek 1.1 Benzen + $^{\bullet}\text{OH}$ reaksiyonunun geiş konumu kompleksinin Z-matrisi

PM3	NLLSQ	UHF	PRECISE	GNORM=0.1					
XX	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0	0
C	1.3924133	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0	0
C	1.3910382	1	59.969074	1	.0000000	0	1	2	0
C	1.3897588	1	60.033430	1	-179.998998	1	1	3	2
C	1.3897245	1	60.062384	1	-179.999936	1	1	4	3
C	1.3910881	1	60.034935	1	-179.998411	1	1	5	4
C	1.3924946	1	59.964440	1	-179.999666	1	1	6	5
H	1.0947307	1	120.004611	1	179.997971	1	2	7	5
H	1.0947290	1	120.000259	1	-179.999598	1	3	2	6
H	1.0947259	1	120.001188	1	-179.999542	1	4	3	7
H	1.0947263	1	120.001123	1	-179.999565	1	5	4	2
H	1.0947276	1	119.995876	1	179.999910	1	6	5	3
H	1.0947253	1	120.004510	1	-179.998851	1	7	6	4
O	2.1000000	1	109.500000	1	120.000000	1	2	7	3
H	0.9500000	1	109.500000	1	-145.000000	1	14	2	3
O	0.0000000	0	0.0000000	0	0.0000000	0	0	0	0

Ek 1.2 Fenol + $^{\bullet}\text{OH}$ reaksiyonu için *orto*-kompleksi Z-matrisi

PM3	UHF	NLLSQ	PRECISE	GNORM=0.1					
XX	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0	0
C	1.3821545	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0	0
C	1.4024437	1	60.409014	1	.0000000	0	1	2	0
C	1.3953226	1	59.575399	1	179.997835	1	1	3	2
C	1.3923569	1	59.832125	1	179.998551	1	1	4	3
C	1.3909902	1	60.037102	1	179.998498	1	1	5	4
C	1.4006458	1	59.641458	1	179.998498	1	1	6	5
O	1.3685463	1	116.100830	1	179.998600	1	2	7	6
H	1.0958437	1	120.948305	1	179.999819	1	3	2	7
H	1.0949214	1	119.597996	1	179.999593	1	4	3	2
H	1.0944849	1	119.956373	1	-179.999808	1	5	4	3
H	1.0950246	1	119.828849	1	-179.999225	1	6	5	4
H	1.0956030	1	120.682438	1	179.999281	1	7	6	5
H	.9490691	1	107.850554	1	.002527	1	8	2	3
O	2.0000000	1	109.500000	1	-120.000000	1	3	2	4
H	0.9500000	1	109.500000	1	90.000000	1	15	3	4
O	0.0000000	0	0.0000000	0	0.0000000	0	0	0	0

Ek 1.3 Fenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *meta*-kompleksi Z-matrisi

PM3	UHF	NLLSQ	PRECISE	GNORM=0.1					
XX	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0	0
C	1.3821545	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0	0
C	1.4024437	1	60.409014	1	.0000000	0	1	2	0
C	1.3953226	1	59.575399	1	179.997835	1	1	3	2
C	1.3923569	1	59.832125	1	179.998551	1	1	4	3
C	1.3909902	1	60.037102	1	179.998498	1	1	5	4
C	1.4006458	1	59.641458	1	179.998498	1	1	6	5
O	1.3685463	1	116.100830	1	179.998600	1	2	7	6
H	1.0958437	1	120.948305	1	179.999819	1	3	2	7
H	1.0949214	1	119.597996	1	179.999593	1	4	3	2
H	1.0944849	1	119.956373	1	-179.999808	1	5	4	3
H	1.0950246	1	119.828849	1	-179.999225	1	6	5	4
H	1.0956030	1	120.682438	1	179.999281	1	7	6	5
H	.9490691	1	107.850554	1	.002527	1	8	2	3
O	2.0000000	1	109.500000	1	-120.000000	1	4	3	5
H	0.9500000	1	109.500000	1	90.000000	1	15	4	5
O	0.0000000	0	0.0000000	0	0.0000000	0	0	0	0

Ek 1.4 Fenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *para*-kompleksi Z-matrisi

PM3	NLLSQ	UHF	PRECISE	GNORM=0.1					
XX	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0	0
C	1.3821545	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0	0
C	1.4024437	1	60.409014	1	.0000000	0	1	2	0
C	1.3953226	1	59.575399	1	179.997835	1	1	3	2
C	1.3923569	1	59.832125	1	179.998551	1	1	4	3
C	1.3909902	1	60.037102	1	179.998498	1	1	5	4
C	1.4006458	1	59.641458	1	179.998498	1	1	6	5
O	1.3685463	1	116.100830	1	179.998600	1	2	7	6
H	1.0958437	1	120.948305	1	179.999819	1	3	2	7
H	1.0949214	1	119.597996	1	179.999593	1	4	3	2
H	1.0944849	1	119.956373	1	-179.999808	1	5	4	3
H	1.0950246	1	119.828849	1	-179.999225	1	6	5	4
H	1.0956030	1	120.682438	1	179.999281	1	7	6	5
H	.9490691	1	107.850554	1	.002527	1	8	2	3
O	2.0000000	1	109.500000	1	-120.000000	1	5	4	6
H	0.9500000	1	109.500000	1	-90.000000	1	15	5	4
O	0.0000000	0	0.0000000	0	0.0000000	0	0	0	0

Ek 1.5 Fenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun H-kompleksinin Z-matrisi

PM3	NLLSQ	UHF	PRECISE	GNORM=0.1				
FENOL		HYDROJEN	KOPARILMASI					
XX	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0
C	1.2779769	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0
C	1.2653329	1	67.489291	1	.0000000	0	1	2
C	1.3979334	1	62.687392	1	168.901371	1	1	3
C	1.5455936	1	56.400259	1	170.462857	1	1	4
C	1.5720753	1	53.213918	1	171.841035	1	1	5
C	1.4580677	1	54.489939	1	164.800994	1	1	6
O	1.3487518	1	121.172235	1	-176.969931	1	2	3
H	1.0955862	1	120.570159	1	179.633130	1	3	4
H	1.0949721	1	119.789714	1	179.883850	1	4	5
H	1.0946982	1	119.866924	1	179.713667	1	5	6
H	1.0949933	1	119.706498	1	-179.220399	1	6	7
H	1.0953735	1	120.235309	1	-179.347507	1	7	2
H	1.0241250	1	112.149631	1	-50.235098	1	8	2
XX	0.9470619	1	100.707776	1	-56.979772	1	14	8
O	1.2628288	1	120.380385	1	-41.436903	1	14	8
H	0.9403845	1	110.877265	1	-128.474907	1	16	14
O	0.0000000	0	0.0000000	0	0.0000000	0	0	0

Ek 1.6 2-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *metal*-kompleksi Z-matrisi

PM3	NLLSQ	UHF	PRECISE	GNORM=0.1				
XX	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0
C	1.3880812	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0
C	1.4022012	1	60.914720	1	.0000000	0	1	2
C	1.4014372	1	60.368597	1	-179.245201	1	1	3
C	1.4045986	1	58.867418	1	-179.269888	1	1	4
C	1.4013233	1	59.907036	1	-179.272521	1	1	5
C	1.3988303	1	59.022011	1	-179.268972	1	1	6
O	1.3483350	1	115.395257	1	179.999994	1	2	7
N	1.4765318	1	121.209632	1	179.999655	1	3	2
O	1.2295303	1	117.655774	1	-.006187	1	9	3
O	1.2097101	1	121.570802	1	179.993726	1	9	3
H	1.0991472	1	119.881158	1	-179.998388	1	4	3
H	1.0953235	1	119.979535	1	-179.997006	1	5	4
H	1.0959364	1	119.543975	1	179.995911	1	6	5
H	1.0970809	1	120.721584	1	-179.998236	1	7	6
H	.9628646	1	109.924917	1	.000638	1	8	2
O	2.0000000	1	109.500000	1	-120.000000	1	4	3
H	0.9500000	1	109.500000	1	-208.000000	1	17	4
O	0.0000000	0	0.0000000	0	0.0000000	0	0	0

Ek 1.7 2-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *para*-kompleksi Z-matrisi

PM3	NLLSQ	UHF	PRECISE	GNORM=0.1				
XX	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0
C	1.3880812	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0
C	1.4022012	1	60.914720	1	.0000000	0	1	2
C	1.4014372	1	60.368597	1	-179.245201	1	1	3
C	1.4045986	1	58.867418	1	-179.269888	1	1	4
C	1.4013233	1	59.907036	1	-179.272521	1	1	5
C	1.3988303	1	59.022011	1	-179.268972	1	1	6
O	1.3483350	1	115.395257	1	179.999994	1	2	7
N	1.4765318	1	121.209632	1	179.999655	1	3	2
O	1.2295303	1	117.655774	1	-.006187	1	9	3
O	1.2097101	1	121.570802	1	179.993726	1	9	3
H	1.0991472	1	119.879000	1	-179.998000	1	4	3
H	1.0953235	1	120.000000	1	-179.997006	1	5	4
H	1.0959364	1	119.543975	1	179.995911	1	6	5
H	1.0970809	1	120.719584	1	-179.998236	1	7	6
H	.9628646	1	109.924917	1	.000638	1	8	2
O	2.0000000	1	109.500000	1	-120.000000	1	5	4
H	0.9500000	1	109.500000	1	-268.000000	1	17	5
O	0.0000000	0	0.0000000	0	0.0000000	0	0	0

Ek 1.8 2-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *meta2*-kompleksi Z-matrisi

PM3	NLLSQ	UHF	PRECISE	GNORM=0.1				
XX	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0
C	1.3880812	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0
C	1.4022012	1	60.914720	1	.0000000	0	1	2
C	1.4014372	1	60.368597	1	-179.245201	1	1	3
C	1.4045986	1	58.867418	1	-179.269888	1	1	4
C	1.4013233	1	59.907036	1	-179.272521	1	1	5
C	1.3988303	1	59.022011	1	-179.268972	1	1	6
O	1.3483350	1	115.395257	1	179.999994	1	2	7
N	1.4765318	1	121.209632	1	179.999655	1	3	2
O	1.2295303	1	117.655774	1	-.006187	1	9	3
O	1.2097101	1	121.570802	1	179.993726	1	9	3
H	1.0991472	1	119.879000	1	-179.998000	1	4	3
H	1.0953235	1	119.978000	1	-179.997006	1	5	4
H	1.0959364	1	120.000000	1	180.000000	1	6	5
H	1.0970809	1	120.719584	1	-179.998236	1	7	6
H	.9628646	1	109.924917	1	.000638	1	8	2
O	2.0000000	1	109.500000	1	-120.000000	1	6	5
H	0.9500000	1	109.500000	1	92.000000	1	17	6
O	0.0000000	0	0.0000000	0	0.0000000	0	0	0

Ek 1.9 2-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *orto*-kompleksi Z-matrisi

PM3	NLLSQ	UHF	PRECISE	GNORM=0.1					
XX	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0	0
C	1.3880812	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0	0
C	1.4022012	1	60.914720	1	.0000000	0	1	2	0
C	1.4014372	1	60.368597	1	-179.245201	1	1	3	2
C	1.4045986	1	58.867418	1	-179.269888	1	1	4	3
C	1.4013233	1	59.907036	1	-179.272521	1	1	5	4
C	1.3988303	1	59.022011	1	-179.268972	1	1	6	5
O	1.3483350	1	115.395257	1	179.999994	1	2	7	6
N	1.4765318	1	121.209632	1	179.999655	1	3	2	7
O	1.2295303	1	117.655774	1	-.006187	1	9	3	2
O	1.2097101	1	121.570802	1	179.993726	1	9	3	2
H	1.0991472	1	119.879000	1	-179.998000	1	4	3	2
H	1.0953235	1	120.000000	1	-179.997006	1	5	4	3
H	1.0959364	1	119.543975	1	179.995911	1	6	5	4
H	1.0970809	1	120.719584	1	180.998236	1	7	6	5
H	.9628646	1	109.924917	1	.000638	1	8	2	3
O	2.0000000	1	109.500000	1	-120.000000	1	7	6	2
H	0.9500000	1	109.500000	1	90.000000	1	17	7	2
O	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

Ek 1.10 2-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun H-kompleksinin Z-matrisi

PM3	NLLSQ	UHF	PRECISE	GNORM=0.1					
	2-NITROFENOL		HİDROJEN	KOPARILMASI					
XX	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0	0
C	1.4943382	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0	0
C	1.2567292	1	61.132116	1	.0000000	0	1	2	0
C	1.1643493	1	69.742381	1	-179.145917	1	1	3	2
C	1.3393587	1	67.462293	1	-179.953687	1	1	4	3
C	1.5693246	1	56.400865	1	179.733076	1	1	5	4
C	1.6434964	1	51.680720	1	179.810012	1	1	6	4
O	1.3399545	1	117.056938	1	175.769369	1	2	3	7
H	1.0970708	1	120.753234	1	178.900848	1	3	4	2
H	1.0959015	1	119.693574	1	-179.880106	1	4	5	3
H	1.0955585	1	119.687321	1	-179.816760	1	5	6	4
H	1.0991633	1	120.223640	1	179.071415	1	6	7	2
N	1.4866697	1	120.522639	1	-179.424430	1	7	2	6
H	1.0781185	1	115.496558	1	143.343564	1	8	2	3
O	1.2228253	1	117.663884	1	17.526164	1	13	7	2
O	1.2105195	1	120.773110	1	16.872022	1	13	7	6
XX	1.0106651	1	112.361401	1	-116.783288	1	14	8	2
O	1.2021615	1	117.198164	1	9.914771	1	14	8	17
H	0.9432839	1	109.067611	1	160.520007	1	18	14	-17
O	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

Ek 1.11 3-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *orto*-kompleksi Z-matrisi

PM3	NLLSQ	UHF	PRECISE	GNORM=0.1				
XX	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0
C	1.3794789	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0
C	1.4047440	1	60.284520	1	.0000000	0	1	2
C	1.4024116	1	59.800228	1	-179.383316	1	1	3
C	1.4015249	1	59.759578	1	-179.412165	1	1	4
C	1.3920268	1	59.815352	1	-179.411062	1	1	5
C	1.3982848	1	59.587786	1	-179.405201	1	1	6
O	1.3667828	1	115.928329	1	-179.990658	1	2	7
H	1.1005789	1	120.000000	1	180.000000	1	3	2
N	1.4994672	1	119.635157	1	-179.987455	1	4	3
O	1.2156342	1	119.390578	1	-.025840	1	10	4
O	1.2147089	1	119.503750	1	179.974294	1	10	4
H	1.0990032	1	120.783380	1	179.999249	1	5	4
H	1.0959477	1	119.442658	1	179.994280	1	6	5
H	1.0967287	1	120.733017	1	-179.991613	1	7	6
H	.9493739	1	108.262033	1	-.033858	1	8	2
O	2.0000000	1	109.500000	1	-120.000000	1	3	2
H	0.9500000	1	109.500000	1	93.000000	1	17	3
O	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0

Ek 1.12 3-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *para*-kompleksi Z-matrisi

PM3	NLLSQ	UHF	PRECISE	GNORM=0.1				
XX	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0
C	1.3794789	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0
C	1.4047440	1	60.284520	1	.0000000	0	1	2
C	1.4024116	1	59.800228	1	-179.383316	1	1	3
C	1.4015249	1	59.759578	1	-179.412165	1	1	4
C	1.3920268	1	59.815352	1	-179.411062	1	1	5
C	1.3982848	1	59.587786	1	-179.405201	1	1	6
O	1.3667828	1	115.928329	1	-179.990658	1	2	7
H	1.1005789	1	120.435300	1	179.986863	1	3	2
N	1.4994672	1	119.635157	1	-179.987455	1	4	3
O	1.2156342	1	119.390578	1	-.025840	1	10	4
O	1.2147089	1	119.503750	1	179.974294	1	10	4
H	1.0990032	1	120.783380	1	179.999249	1	5	4
H	1.0959477	1	119.442658	1	179.994280	1	6	5
H	1.0967287	1	120.733017	1	-179.991613	1	7	6
H	.9493739	1	108.262033	1	-.033858	1	8	2
O	2.0000000	1	109.500000	1	-120.000000	1	5	4
H	0.9500000	1	109.500000	1	90.000000	1	17	5
O	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0

Ek 1.13 3-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *meta*-kompleksi Z-matrisi

PM3	NLLSQ	UHF	PRECISE	GNORM=0.1					
XX	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0	0
C	1.3794789	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0	0
C	1.4047440	1	60.284520	1	.0000000	0	1	2	0
C	1.4024116	1	59.800228	1	-179.383316	1	1	3	2
C	1.4015249	1	59.759578	1	-179.412165	1	1	4	3
C	1.3920268	1	59.815352	1	-179.411062	1	1	5	4
C	1.3982848	1	59.587786	1	-179.405201	1	1	6	5
O	1.3667828	1	115.928329	1	-179.990658	1	2	7	6
H	1.1005789	1	120.435305	1	179.986863	1	3	2	7
N	1.4994672	1	119.635157	1	-179.987455	1	4	3	2
O	1.2156342	1	119.390578	1	-.025840	1	10	4	3
O	1.2147089	1	119.503750	1	179.974294	1	10	4	3
H	1.0990032	1	120.783380	1	179.999249	1	5	4	3
H	1.0959477	1	120.000000	1	180.000000	1	6	5	4
H	1.0967287	1	120.733017	1	-179.991613	1	7	6	5
H	.9493739	1	108.262033	1	-.033858	1	8	2	3
O	2.0000000	1	109.500000	1	-120.000000	1	6	5	4
H	0.9500000	1	109.500000	1	92.000000	1	17	6	7
O	0.0000000	0	0.0000000	0	0.0000000	0	0	0	0

Ek 1.14 3-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *orto2*-kompleksi Z-matrisi

PM3	NLLSQ	UHF	PRECISE	GNORM=0.1					
XX	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0	0
C	1.3794789	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0	0
C	1.4047440	1	60.284520	1	.0000000	0	1	2	0
C	1.4024116	1	59.800228	1	-179.383316	1	1	3	2
C	1.4015249	1	59.759578	1	-179.412165	1	1	4	3
C	1.3920268	1	59.815352	1	-179.411062	1	1	5	4
C	1.3982848	1	59.587786	1	-179.405201	1	1	6	5
O	1.3667828	1	115.928329	1	-179.990658	1	2	7	6
H	1.1005789	1	120.435300	1	179.986863	1	3	2	7
N	1.4994672	1	119.635157	1	-179.987455	1	4	3	2
O	1.2156342	1	119.390578	1	-.025840	1	10	4	3
O	1.2147089	1	119.503750	1	179.974294	1	10	4	3
H	1.0990032	1	120.783380	1	179.999249	1	5	4	3
H	1.0959477	1	119.442658	1	179.994280	1	6	5	4
H	1.0967287	1	120.000000	1	-180.000000	1	7	6	5
H	.9493739	1	108.262033	1	-.033858	1	8	2	3
O	2.0000000	1	109.500000	1	-120.000000	1	7	6	2
H	0.9500000	1	109.500000	1	90.000000	1	17	7	2
O	0.0000000	0	0.0000000	0	0.0000000	0	0	0	0

Ek 1.15 3-Nitrofenol + $^{\bullet}\text{OH}$ reaksiyonunun H-kompleksinin Z-matrisi

PM3	NLLSQ	UHF	PRECISE	GNORM=0.1					
3-NITROFENOL			HİDROJEN KOPARILMASI						
XX	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0	0
C	1.4769793	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0	0
C	1.4402893	1	57.822381	1	.0000000	0	1	2	0
C	1.3432170	1	59.784203	1	-177.230589	1	1	3	2
C	1.3134203	1	63.333350	1	-178.204867	1	1	4	3
C	1.3747434	1	62.878744	1	-178.079150	1	1	5	4
C	1.4679775	1	58.840124	1	-175.609063	1	1	6	4
O	1.3510538	1	117.653199	1	176.595585	1	2	3	7
H	1.0962561	1	120.742136	1	179.276312	1	3	4	2
H	1.0959005	1	119.423953	1	-179.724230	1	4	5	3
H	1.0990746	1	120.658757	1	-179.765950	1	5	6	4
N	1.5011992	1	119.794741	1	179.908727	1	6	7	2
H	1.1004831	1	119.942131	1	-179.391128	1	7	2	6
H	1.0280215	1	112.533214	1	139.670484	1	8	2	3
O	1.2147011	1	119.360215	1	0.749595	1	12	6	7
O	1.2146411	1	119.358941	1	0.765493	1	12	6	5
XX	1.0030106	1	119.440763	1	-100.202836	1	14	8	2
O	1.2401229	1	121.365834	1	3.634490	1	14	8	17
H	0.9409903	1	111.636276	1	-1.202913	1	18	14	17
O	0.0000000	0	0.0000000	0	0.0000000	0	0	0	0

Ek 1.16 4-Nitrofenol + $^{\bullet}\text{OH}$ reaksiyonu için *orto*-kompleksi Z-matrisi

PM3	NLLSQ	UHF	PRECISE	GNORM=0.1					
XX	0.0000000	0	0.0000000	0	0.0000000	0	0	0	0
C	1.378300	1	0.0000000	0	0.0000000	0	1	0	0
C	1.398900	1	60.580000	1	0.0000000	0	1	2	0
C	1.400000	1	59.640000	1	-179.280000	1	1	3	2
C	1.400000	1	59.720000	1	-179.290000	1	1	4	3
C	1.400000	1	60.050000	1	-179.290000	1	1	5	4
C	1.400000	1	59.250000	1	-179.290000	1	1	6	5
O	1.359500	1	116.100000	1	179.990000	1	2	7	6
H	1.096800	1	120.000000	1	179.990000	1	3	2	7
H	1.099400	1	120.000000	1	180.000000	1	4	3	2
N	1.492100	1	120.080000	1	-179.990000	1	5	4	3
O	1.216000	1	119.470000	1	-179.990000	1	11	5	6
O	1.215700	1	119.560000	1	0.0000000	1	11	5	6
H	1.095000	1	120.000000	1	180.000000	1	6	5	4
H	1.096000	1	120.370000	1	-179.990000	1	7	6	5
H	0.949000	1	108.530000	1	0.0000000	1	8	2	3
O	2.000000	1	109.500000	1	-120.000000	1	3	2	4
H	0.950000	1	109.500000	1	90.000000	1	17	3	4
O	0.0000000	0	0.0000000	0	0.0000000	0	0	0	0

Ek 1.17 4-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *meta*-kompleksi Z-matrisi

PM3	NLLSQ	UHF	PRECISE	GNORM=0.1					
XX	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.378300	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.398900	1	60.580000	1	0.000000	0	1	2	0
C	1.400000	1	59.640000	1	-179.280000	1	1	3	2
C	1.400000	1	59.720000	1	-179.290000	1	1	4	3
C	1.400000	1	60.050000	1	-179.290000	1	1	5	4
C	1.400000	1	59.250000	1	-179.290000	1	1	6	5
O	1.359500	1	116.100000	1	179.990000	1	2	7	6
H	1.096800	1	120.000000	1	179.990000	1	3	2	7
H	1.099400	1	120.000000	1	180.000000	1	4	3	2
N	1.492100	1	120.080000	1	-179.990000	1	5	4	3
O	1.216000	1	119.470000	1	-179.990000	1	11	5	6
O	1.215700	1	119.560000	1	0.000000	1	11	5	6
H	1.095000	1	120.000000	1	180.000000	1	6	5	4
H	1.096000	1	120.370000	1	-179.990000	1	7	6	5
H	0.949000	1	108.530000	1	0.000000	1	8	2	3
O	2.000000	1	109.500000	1	-120.000000	1	4	3	5
H	0.950000	1	109.500000	1	-90.000000	1	17	4	3
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

Ek 1.18 4-Nitrofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun H-kompleksinin Z-matrisi

PM3	NLLSQ	UHF	PRECISE	GNORM=0.1					
4-NITROFENOL			HİDROJEN KOPARILMASI						
XX	.0000000	0	.000000	0	.000000	0	0	0	0
C	1.4212190	1	.000000	0	.000000	0	1	0	0
C	1.4867798	1	57.946396	1	.000000	0	1	2	0
C	1.4588356	1	56.188566	1	175.980308	1	1	3	2
C	1.3767191	1	59.284040	1	176.186009	1	1	4	3
C	1.3244171	1	62.612387	1	176.421670	1	1	5	4
C	1.3555301	1	62.354618	1	172.607394	1	1	6	4
O	1.3495851	1	121.922653	1	-176.918909	1	2	3	7
H	1.0967061	1	120.069530	1	179.472235	1	3	4	2
H	1.0994110	1	120.546491	1	-179.974324	1	4	5	3
N	1.4966615	1	119.985016	1	179.777006	1	5	6	4
H	1.0994415	1	119.145940	1	-179.314400	1	6	7	2
H	1.0964449	1	120.281289	1	-179.225466	1	7	2	6
H	1.0286169	1	112.631726	1	-38.974365	1	8	2	3
O	1.2152313	1	119.441414	1	0.630792	1	11	5	6
O	1.2153054	1	119.421657	1	0.381276	1	11	5	4
XX	0.9999877	1	120.024120	1	-100.176089	1	14	8	2
O	1.2274784	1	122.643024	1	3.663452	1	14	8	17
H	0.9411522	1	112.312905	1	-6.129881	1	18	14	17
O	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

Ek 1.19 2-Hidroksifenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *orto*-kompleksi Z-matrisi

PM3 NLLSQ UHF PRECISE GNORM=0 1
2-HIDROKSIFENOL+OH-----G.K.

XX	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0	0
C	1.3956629	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0	0
C	1.3905766	1	60.920213	1	.0000000	0	1	2	0
C	1.4011828	1	60.102470	1	-179.999430	1	1	3	2
C	1.3969333	1	59.569029	1	-179.993262	1	1	4	3
C	1.3950282	1	60.743317	1	179.983787	1	1	5	4
C	1.4017280	1	59.595335	1	179.999048	1	1	6	5
O	1.3684028	1	115.849799	1	-179.957085	1	2	7	6
O	1.3748405	1	117.122568	1	179.969892	1	3	2	7
H	.9485107	1	107.332877	1	-.086670	1	9	3	4
H	1.0962694	1	120.496878	1	-179.997118	1	4	3	2
H	1.0946370	1	119.605085	1	-179.978121	1	5	4	3
H	1.0948400	1	119.829056	1	179.989929	1	6	5	4
H	1.0961260	1	120.360814	1	-179.990725	1	7	6	5
H	.9482149	1	108.630689	1	.068152	1	8	2	3
O	2.0000000	1	109.500000	1	-120.000000	1	4	3	5
H	0.9500000	1	109.500000	1	90.000000	1	16	4	6
O	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

Ek 1.20 2-Hidroksifenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *meta*-kompleksi Z-matrisi

PM3 NLLSQ UHF PRECISE GNORM=0.1
2-HIDROKSIFENOL+OH-----G.K.

XX	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0	0
C	1.3956629	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0	0
C	1.3905766	1	60.920213	1	.0000000	0	1	2	0
C	1.4011828	1	60.102470	1	-179.999430	1	1	3	2
C	1.3969333	1	59.569029	1	-179.993262	1	1	4	3
C	1.3950282	1	59.743317	1	179.983787	1	1	5	4
C	1.4017280	1	59.595335	1	179.999048	1	1	6	5
O	1.3684028	1	115.849799	1	-179.957085	1	2	7	6
O	1.3748405	1	117.122568	1	179.969892	1	3	2	7
H	.9485107	1	109.332877	1	-.086670	1	9	3	4
H	1.0962694	1	120.496878	1	-179.997118	1	4	3	2
H	1.0946370	1	119.605085	1	-179.978121	1	5	4	3
H	1.0948400	1	119.829056	1	179.989929	1	6	5	4
H	1.0961260	1	120.360814	1	-179.990725	1	7	6	5
H	.9482149	1	108.630689	1	.068152	1	8	2	3
O	2.0000000	1	109.500000	1	-120.000000	1	5	4	6
H	0.9500000	1	109.500000	1	90.000000	1	16	5	6
O	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

Ek 1.21 2-Hidroksifenol + $^{\bullet}\text{OH}$ reaksiyonunun H-kompleksinin Z-matrisi

PM3	NLLSQ	UHF	PRECISE	GNORM=0.1				
2-HİDROKSİYFENOL			HİDROJEN	KOPARILMASI				
XX	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0
C	1.5934772	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0
C	1.5381791	1	53.594887	1	.0000000	0	1	2
C	1.3440996	1	57.092673	1	179.957927	1	1	3
C	1.2056193	1	66.368581	1	-179.574164	1	1	4
C	1.2951834	1	67.494859	1	-179.330220	1	1	5
C	1.4812073	1	60.414651	1	-178.621939	1	1	6
O	1.3478931	1	121.268097	1	-177.107252	1	2	3
H	1.0959435	1	120.641471	1	-179.859734	1	3	4
H	1.0949487	1	119.651554	1	-179.840341	1	4	5
H	1.0951065	1	119.544932	1	179.875615	1	5	6
H	1.0961127	1	119.953092	1	-179.366015	1	6	7
O	1.3609863	1	123.919780	1	-179.578371	1	7	2
H	1.0240448	1	111.773799	1	-58.142618	1	8	2
H	0.9501833	1	108.557033	1	-178.745320	1	13	7
XX	0.8595272	1	99.129479	1	-116.817308	1	14	8
O	1.2773166	1	119.572323	1	12.750357	1	14	8
H	0.9409127	1	110.183972	1	105.578526	1	17	14
O	0.0000000	0	0.0000000	0	0.0000000	0	0	0

Ek 1.22 3-Hidroksifenol + $^{\bullet}\text{OH}$ reaksiyonu için *orto*-kompleksi Z-matrisi

PM3	NLLSQ	UHF	PRECISE	GNORM=0.1				
3-HİDROKSİYFENOL+OH-----G.K.								
XX	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0
C	1.3829003	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0
C	1.4142121	1	60.028570	1	.0000000	0	1	2
C	1.3899301	1	59.894598	1	179.206220	1	1	3
C	1.4039827	1	60.211518	1	179.230911	1	1	4
C	1.3924605	1	59.640119	1	179.219177	1	1	5
C	1.3992065	1	59.620172	1	179.237835	1	1	6
O	1.3666155	1	116.017979	1	179.989391	1	2	7
H	1.0967853	1	121.609520	1	-179.995577	1	3	2
O	1.3673326	1	115.824307	1	-179.991616	1	4	3
H	.9492048	1	107.886942	1	.013412	1	10	4
H	1.0955638	1	120.903285	1	179.993933	1	5	4
H	1.0952027	1	119.439682	1	-179.992589	1	6	5
H	1.0954007	1	120.606592	1	-179.995219	1	7	6
H	.9492931	1	108.008985	1	.009712	1	8	2
O	2.0000000	1	109.500000	1	-120.000000	1	3	2
H	0.9500000	1	109.500000	1	88.000000	1	16	3
O	0.0000000	0	0.0000000	0	0.0000000	0	0	0

Ek 1.23 3-Hidroksifenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *orto*2-kompleksi Z-matrisi

PM3	NLLSQ	UHF	PRECISE	GNORM=0.1				
3-HIDROKSIFENOL+OH-----G.K.								
XX	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0
C	1.3829003	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0
C	1.4142121	1	60.028570	1	.0000000	0	1	2
C	1.3899301	1	59.894598	1	179.206220	1	1	3
C	1.4039827	1	60.211518	1	179.230911	1	1	4
C	1.3924605	1	59.640119	1	179.219177	1	1	5
C	1.3992065	1	59.620172	1	179.237835	1	1	6
O	1.3666155	1	116.017979	1	179.989391	1	2	7
H	1.0967853	1	121.609520	1	-179.995577	1	3	2
O	1.3673326	1	116.824307	1	-179.991616	1	4	3
H	.9492048	1	107.886942	1	.013412	1	10	4
H	1.0955638	1	120.903285	1	179.993933	1	5	4
H	1.0952027	1	119.439682	1	-179.992589	1	6	5
H	1.0954007	1	120.606592	1	-179.995219	1	7	6
H	.9492931	1	108.008985	1	.009712	1	8	2
O	2.0000000	1	109.500000	1	-120.000000	1	5	4
H	0.9500000	1	109.500000	1	86.000000	1	16	5
O	0.0000000	0	0.0000000	0	0.0000000	0	0	0

Ek 1.24 3-Hidroksifenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *meta*-kompleksi Z-matrisi

PM3	NLLSQ	UHF	PRECISE	GNORM=0.1				
3-HIDROKSIFENOL+OH-----G.K.								
XX	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0
C	1.3829003	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0
C	1.4142121	1	60.028570	1	.0000000	0	1	2
C	1.3899301	1	59.894598	1	179.206220	1	1	3
C	1.4039827	1	60.211518	1	179.230911	1	1	4
C	1.3924605	1	59.640119	1	179.219177	1	1	5
C	1.3992065	1	59.620172	1	179.237835	1	1	6
O	1.3666155	1	116.017979	1	179.989391	1	2	7
H	1.0967853	1	121.609520	1	-179.995577	1	3	2
O	1.3673326	1	115.824307	1	-179.991616	1	4	3
H	.9492048	1	107.886942	1	.013412	1	10	4
H	1.0955638	1	120.903285	1	179.993933	1	5	4
H	1.0952027	1	119.439682	1	-179.992589	1	6	5
H	1.0954007	1	120.606592	1	-179.995219	1	7	6
H	.9492931	1	108.008985	1	.009712	1	8	2
O	1.9000000	1	109.500000	1	-120.000000	1	6	5
H	0.9500000	1	109.500000	1	90.000000	1	16	6
O	0.0000000	0	0.0000000	0	0.0000000	0	0	0

Ek 1.25 3-Hidroksifenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun H-kompleksinin Z-matrisi

PM3	NLLSQ	UHF	PRECISE	GNORM=0.1				
3-HİDROKSİFENOL			HİDROJEN KOPARILMASI					
XX	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0
C	1.3906683	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0
C	1.2219217	1	64.906953	1	.0000000	0	1	2
C	1.2193152	1	70.083715	1	176.825842	1	1	3
C	1.4447061	1	63.140189	1	177.185795	1	1	4
C	1.6045686	1	54.101036	1	177.779643	1	1	5
C	1.5945198	1	51.555051	1	176.085717	1	1	6
O	1.3518986	1	121.142008	1	-176.940091	1	2	3
H	1.0968375	1	120.831343	1	-179.908977	1	3	4
O	1.3665072	1	122.877781	1	179.829314	1	4	5
H	1.0959398	1	119.896630	1	179.932576	1	5	6
H	1.0952212	1	119.622000	1	-178.956356	1	6	7
H	1.0955766	1	120.134321	1	-178.702636	1	7	2
H	1.0230049	1	111.180058	1	-47.900259	1	8	2
H	0.9491340	1	107.962384	1	1.209793	1	10	4
XX	0.9293643	1	.13.764762	1	-113.872636	1	14	8
O	1.2469132	1	122.432738	1	6.983019	1	14	8
H	0.9403688	1	113.106004	1	52.400948	1	17	14
O	0.0000000	0	0.0000000	0	0.0000000	0	0	0

Ek 1.26 4-Hidroksifenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *orto*-kompleksi Z-matrisi

PM3	NLLSQ	UHF	PRECISE	GNORM=0.1				
			G.K.					
XX	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0
C	1.3773652	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0
C	1.4047275	1	60.486596	1	.0000000	0	1	2
C	1.4131722	1	59.000199	1	179.816470	1	1	3
C	1.3895794	1	59.977033	1	179.826632	1	1	4
C	1.3994794	1	60.327536	1	179.825572	1	1	5
C	1.3959366	1	59.524641	1	179.822357	1	1	6
O	1.3711675	1	115.977446	1	-179.999943	1	2	7
H	1.0961825	1	120.788221	1	-179.974415	1	3	2
H	1.0958434	1	120.286195	1	179.996319	1	4	3
O	1.3711591	1	115.979313	1	-179.996236	1	5	4
H	.9488699	1	107.701088	1	-.017182	1	11	5
H	1.0961843	1	120.788408	1	-179.998535	1	6	5
H	1.0958307	1	120.292686	1	-179.996668	1	7	6
H	.9488706	1	107.701686	1	.006680	1	8	2
O	2.0000000	1	109.500000	1	-120.000000	1	3	2
H	0.9500000	1	109.500000	1	-92.000000	1	16	3
O	0.0000000	0	0.0000000	0	0.0000000	0	0	0

Ek 1.27 4-Hidroksifenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun H-kompleksinin Z-matrisi

PM3	NLLSQ	UHF	PRECISE	GNORM=0.1	GECİS K.				
4-HİDROKSİFENOL			HİDROJEN	KOPARILMASI					
XX	.0000000	0	.000000	0	.000000	0	0	0	0
C	1.2289100	1	.000000	0	.000000	0	1	0	0
C	1.2555100	1	69.386650	1	.000000	0	1	2	0
C	1.4461600	1	61.275840	1	169.005930	1	1	3	2
C	1.5864600	1	55.166340	1	170.496640	1	1	4	3
C	1.5999800	1	52.431540	1	172.260810	1	1	5	4
C	1.4319900	1	54.180150	1	165.357530	1	1	6	4
O	1.3506900	1	121.104270	1	-176.818870	1	2	3	7
H	1.0960800	1	120.255530	1	179.999580	1	3	4	2
H	1.0960700	1	120.147720	1	-179.880680	1	4	5	3
O	1.3652600	1	122.989280	1	179.656270	1	5	6	4
H	1.0962700	1	119.770220	1	-178.991460	1	6	7	2
H	1.0958600	1	120.097970	1	-178.852360	1	7	2	6
H	1.0200500	1	110.736230	1	-53.966340	1	8	2	3
H	0.9491700	1	108.012930	1	0.969760	1	11	5	6
XX	0.9591900	1	177.411970	1	-123.642720	1	14	8	2
O	1.2639700	1	121.963920	1	15.246740	1	14	8	16
H	0.9398300	1	113.145180	1	-140.669460	1	17	14	16
O	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

Ek 1.28 2-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için ipso-kompleksi Z-matrisi

PM3	NLLSQ	UHF	PRECISE	GNORM=0.1	G.K.				
2-KLOROFENOL+OH----									
XX	.0000000	0	.000000	0	.000000	0	0	0	0
C	1.3904974	1	.000000	0	.000000	0	1	0	0
C	1.3945672	1	60.493010	1	.000000	0	1	2	0
C	1.4037921	1	59.676373	1	179.985974	1	1	3	2
C	1.3948231	1	59.487325	1	-179.983960	1	1	4	3
C	1.3867061	1	60.147205	1	179.999461	1	1	5	4
C	1.3979909	1	59.777334	1	179.996937	1	1	6	5
O	1.3645956	1	116.366334	1	-179.974510	1	2	7	6
Cl	1.6895391	1	120.410556	1	-179.991000	1	3	2	7
H	1.0954904	1	119.497904	1	179.979485	1	4	3	2
H	1.0946807	1	119.841806	1	-179.981305	1	5	4	3
H	1.0952217	1	119.707820	1	179.996154	1	6	5	4
H	1.0959519	1	120.666905	1	179.994180	1	7	6	5
H	.9508040	1	108.147563	1	.192733	1	8	2	3
O	2.0000000	1	109.500000	1	-120.000000	1	3	2	4
H	0.9500000	1	109.500000	1	-92.000000	1	15	3	4
O	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

Ek 1.29 2-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *metal*-kompleksi Z-matriksi

PM3	NLLSQ	UHF	PRECISE	GNORM=0.1					
2-KLOROFENOL+OH---- G.K.									
XX	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0	0
C	1.3904974	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0	0
C	1.3945672	1	60.493010	1	.0000000	0	1	2	0
C	1.4037921	1	59.676373	1	179.985974	1	1	3	2
C	1.3948231	1	59.487325	1	-179.983960	1	1	4	3
C	1.3867061	1	60.147205	1	179.999461	1	1	5	4
C	1.3979909	1	59.777334	1	179.996937	1	1	6	5
O	1.3645956	1	116.366334	1	-179.974510	1	2	7	6
Cl	1.6895391	1	120.410556	1	-179.991000	1	3	2	7
H	1.0954904	1	119.497904	1	179.979485	1	4	3	2
H	1.0946807	1	119.841806	1	-179.981305	1	5	4	3
H	1.0952217	1	119.707820	1	179.996154	1	6	5	4
H	1.0959519	1	120.666905	1	179.994180	1	7	6	5
H	.9508040	1	108.147563	1	.192733	1	8	2	3
O	2.0000000	1	109.500000	1	120.000000	1	4	3	5
H	0.9500000	1	109.500000	1	-92.000000	1	15	4	5
O	0.0000000	0	0.0000000	0	0.0000000	0	0	0	0

Ek 1.30 2-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *para*-kompleksi Z-matriksi

PM3	NLLSQ	UHF	PRECISE	GNORM=0.1					
2-KLOROFENOL+OH---- G.K.									
XX	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0	0
C	1.3904974	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0	0
C	1.3945672	1	60.493010	1	.0000000	0	1	2	0
C	1.4037921	1	59.676373	1	179.985974	1	1	3	2
C	1.3948231	1	59.487325	1	-179.983960	1	1	4	3
C	1.3867061	1	60.147205	1	179.999461	1	1	5	4
C	1.3979909	1	59.777334	1	179.996937	1	1	6	5
O	1.3645956	1	116.366334	1	-179.974510	1	2	7	6
Cl	1.6895391	1	120.410556	1	-179.991000	1	3	2	7
H	1.0954904	1	119.497904	1	179.979485	1	4	3	2
H	1.0946807	1	119.841806	1	-179.981305	1	5	4	3
H	1.0952217	1	119.707820	1	179.996154	1	6	5	4
H	1.0959519	1	120.666905	1	179.994180	1	7	6	5
H	.9508040	1	108.147563	1	.192733	1	8	2	3
O	2.0000000	1	109.500000	1	-120.000000	1	5	4	6
H	0.9500000	1	109.500000	1	90.000000	1	15	5	6
O	0.0000000	0	0.0000000	0	0.0000000	0	0	0	0

Ek 1.31 2-Klorofenol + $^{\bullet}\text{OH}$ reaksiyonu için *meta*2-kompleksi Z-matrisi

PM3	NLLSQ	UHF	PRECISE	GNORM=0.1					
2-KLOROFENOL+OH----	G.K.								
XX	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0	0
C	1.3904974	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0	0
C	1.3945672	1	60.493010	1	.0000000	0	1	2	0
C	1.4037921	1	59.676373	1	179.985974	1	1	3	2
C	1.3948231	1	59.487325	1	-179.983960	1	1	4	3
C	1.3867061	1	60.147205	1	179.999461	1	1	5	4
C	1.3979909	1	59.777334	1	179.996937	1	1	6	5
O	1.3645956	1	116.366334	1	-179.974510	1	2	7	6
Cl	1.6895391	1	120.410556	1	-179.991000	1	3	2	7
H	1.0954904	1	119.497904	1	179.979485	1	4	3	2
H	1.0946807	1	119.841806	1	-179.981305	1	5	4	3
H	1.0952217	1	119.707820	1	179.996154	1	6	5	4
H	1.0959519	1	120.666905	1	179.994180	1	7	6	5
H	.9508040	1	108.147563	1	.192733	1	8	2	3
O	1.9500000	1	109.500000	1	120.000000	1	6	5	7
H	0.9500000	1	109.500000	1	-90.000000	1	15	6	7
O	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

Ek 1.32 2-Klorofenol + $^{\bullet}\text{OH}$ reaksiyonu için *orto*-kompleksi Z-matrisi

PM3	NLLSQ	UHF	PRECISE	GNORM=0.1					
2-KLOROFENOL	ORTO2								
XX	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0	0
C	1.3904974	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0	0
C	1.3945672	1	60.493010	1	.0000000	0	1	2	0
C	1.4037921	1	59.676373	1	179.985974	1	1	3	2
C	1.3948231	1	59.487325	1	-179.983960	1	1	4	3
C	1.3867061	1	60.147205	1	179.999461	1	1	5	4
C	1.3979909	1	59.777334	1	179.996937	1	1	6	5
O	1.3645956	1	116.366334	1	-179.974510	1	2	7	6
Cl	1.6895391	1	120.410556	1	-179.991000	1	3	2	7
H	1.0954904	1	119.497904	1	179.979485	1	4	3	2
H	1.0946807	1	119.841806	1	-179.981305	1	5	4	3
H	1.0952217	1	119.707820	1	179.996154	1	6	5	4
H	1.0959519	1	120.666905	1	179.994180	1	7	6	5
H	.9508040	1	108.147563	1	.192733	1	8	2	3
O	2.0000000	1	109.500000	1	120.000000	1	7	6	2
H	0.9500000	1	109.500000	1	-90.000000	1	15	7	2
O	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

Ek 1.33 2-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun H-kompleksinin Z-matrisi

PM3	NLLSQ	UHF	PRECISE	GNORM=0.1				
2-KLOROFENOL			HYDROJEN KOPARILMASI					
XX	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0
C	1.4344882	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0
C	1.1566205	1	65.229281	1	.0000000	0	1	2
C	1.1667708	1	73.764199	1	-172.460547	1	1	3
C	1.4351068	1	63.847783	1	-172.287764	1	1	4
C	1.6683791	1	52.919810	1	-173.078466	1	1	5
C	1.6814090	1	49.045228	1	-167.438478	1	1	6
O	1.3445348	1	121.403058	1	-177.189375	1	2	3
CL	1.6758975	1	120.093607	1	179.370333	1	3	4
H	1.0954867	1	120.566738	1	179.960985	1	4	5
H	1.0948611	1	119.839725	1	179.716221	1	5	6
H	1.0951211	1	119.668947	1	-179.089354	1	6	7
H	1.0955961	1	119.966892	1	-179.326865	1	7	2
H	1.0283002	1	111.984327	1	-49.457340	1	8	2
XX	0.9871223	1	103.022332	1	-119.908916	1	14	8
O	1.2616419	1	119.885359	1	20.329246	1	14	8
H	0.9404550	1	110.920851	1	-5.599710	1	16	14
O	0.0000000	0	0.0000000	0	0.0000000	0	0	0

Ek 1.34 3-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *orto*l-kompleksi Z-matrisi

PM3	NLLSQ	UHF	PRECISE	GNORM=0.1				
3-KLOROFENOL+OH-----			G.K.					
XX	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0
C	1.3794285	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0
C	1.4097415	1	60.264384	1	.0000000	0	1	2
C	1.3915063	1	59.576326	1	179.997923	1	1	3
C	1.4032456	1	59.716545	1	179.999055	1	1	4
C	1.3906430	1	59.779536	1	179.999359	1	1	5
C	1.3927218	1	59.837543	1	179.997730	1	1	6
O	1.3670272	1	116.095092	1	-179.996188	1	2	7
H	1.0963220	1	121.706355	1	-179.997898	1	3	2
Cl	1.6859524	1	119.087040	1	179.999713	1	4	3
H	1.0949972	1	119.971751	1	179.999536	1	5	4
H	1.0952178	1	119.620839	1	-179.998821	1	6	5
H	1.0958279	1	120.595856	1	179.999636	1	7	6
H	.9491671	1	108.001297	1	-.004681	1	8	2
O	2.0000000	1	109.500000	1	-120.000000	1	3	2
H	0.9500000	1	109.500000	1	90.000000	1	15	3
O	0.0000000	0	0.0000000	0	0.0000000	0	0	0

Ek 1.35 3-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *ipso*-kompleksi Z-matrisi

PM3 NLLSQ UHF PRECISE GNORM=0.1 3-KLOROFENOL+OH----- G.K.									
XX	.0000000	0	.000000	0	.000000	0	0	0	0
C	1.3794285	1	.000000	0	.000000	0	1	0	0
C	1.4097415	1	60.264384	1	.000000	0	1	2	0
C	1.3915063	1	59.576326	1	179.997923	1	1	3	2
C	1.4032456	1	59.716545	1	179.999055	1	1	4	3
C	1.3906430	1	59.779536	1	179.999359	1	1	5	4
C	1.3927218	1	59.837543	1	179.997730	1	1	6	5
O	1.3670272	1	116.095092	1	-179.996188	1	2	7	6
H	1.0963220	1	121.706355	1	-179.997898	1	3	2	7
Cl	1.6859524	1	119.087040	1	179.999713	1	4	3	2
H	1.0949972	1	119.971751	1	179.999536	1	5	4	3
H	1.0952178	1	119.620839	1	-179.998821	1	6	5	4
H	1.0958279	1	120.595856	1	179.999636	1	7	6	5
H	.9491671	1	108.001297	1	-.004681	1	8	2	3
O	2.0000000	1	109.500000	1	120.000000	1	4	3	5
H	0.9500000	1	109.500000	1	88.000000	1	15	4	3
O	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

Ek 1.36 3-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *para*-kompleksi Z-matrisi

PM3 NLLSQ UHF PRECISE GNORM=0.1 3-KLOROFENOL+OH----- G.K.									
XX	.0000000	0	.000000	0	.000000	0	0	0	0
C	1.3794285	1	.000000	0	.000000	0	1	0	0
C	1.4097415	1	60.264384	1	.000000	0	1	2	0
C	1.3915063	1	59.576326	1	179.997923	1	1	3	2
C	1.4032456	1	59.716545	1	179.999055	1	1	4	3
C	1.3906430	1	59.779536	1	179.999359	1	1	5	4
C	1.3927218	1	59.837543	1	179.997730	1	1	6	5
O	1.3670272	1	116.095092	1	-179.996188	1	2	7	6
H	1.0963220	1	121.706355	1	-179.997898	1	3	2	7
Cl	1.6859524	1	119.087040	1	179.999713	1	4	3	2
H	1.0949972	1	119.971751	1	179.999536	1	5	4	3
H	1.0952178	1	119.620839	1	-179.998821	1	6	5	4
H	1.0958279	1	120.595856	1	179.999636	1	7	6	5
H	.9491671	1	108.001297	1	-.004681	1	8	2	3
O	2.0000000	1	109.500000	1	-120.000000	1	5	4	6
H	0.9500000	1	109.500000	1	90.000000	1	15	5	6
O	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

Ek 1.37 3-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *meta*-kompleksi Z-matrisi

PM3 NLLSQ UHF PRECISE GNORM=0.1 3-KLOROFENOL+OH----- G.K.									
XX	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0	0
C	1.3794285	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0	0
C	1.4097415	1	60.264384	1	.0000000	0	1	2	0
C	1.3915063	1	59.576326	1	179.997923	1	1	3	2
C	1.4032456	1	59.716545	1	179.999055	1	1	4	3
C	1.3906430	1	59.779536	1	179.999359	1	1	5	4
C	1.3927218	1	59.837543	1	179.997730	1	1	6	5
O	1.3670272	1	116.095092	1	-179.996188	1	2	7	6
H	1.0963220	1	121.706355	1	-179.997898	1	3	2	7
Cl	1.6859524	1	119.087040	1	179.999713	1	4	3	2
H	1.0949972	1	119.971751	1	179.999536	1	5	4	3
H	1.0952178	1	119.620839	1	-179.998821	1	6	5	4
H	1.0958279	1	120.595856	1	179.999636	1	7	6	5
H	.9491671	1	108.001297	1	-.004681	1	8	2	3
O	2.0000000	1	109.500000	1	-120.000000	1	6	5	7
H	0.9500000	1	109.500000	1	90.000000	1	15	6	7
O	0.0000000	0	0.0000000	0	0.0000000	0	0	0	0

Ek 1.36 3-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *orto2*-kompleksi Z-matrisi

PM3 NLLSQ UHF PRECISE GNORM=0.1 3-KLOROFENOL+OH----- G.K.									
XX	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0	0
C	1.3794285	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0	0
C	1.4097415	1	60.264384	1	.0000000	0	1	2	0
C	1.3915063	1	59.576326	1	179.997923	1	1	3	2
C	1.4032456	1	59.716545	1	179.999055	1	1	4	3
C	1.3906430	1	59.779536	1	179.999359	1	1	5	4
C	1.3927218	1	59.837543	1	179.997730	1	1	6	5
O	1.3670272	1	116.095092	1	-179.996188	1	2	7	6
H	1.0963220	1	121.706355	1	-179.997898	1	3	2	7
Cl	1.6859524	1	119.087040	1	179.999713	1	4	3	2
H	1.0949972	1	119.971751	1	179.999536	1	5	4	3
H	1.0952178	1	119.620839	1	-179.998821	1	6	5	4
H	1.0958279	1	120.595856	1	179.999636	1	7	6	5
H	.9491671	1	108.001297	1	-.004681	1	8	2	3
O	2.0000000	1	109.500000	1	120.000000	1	7	6	2
H	0.9500000	1	109.500000	1	-90.000000	1	15	7	2
O	0.0000000	0	0.0000000	0	0.0000000	0	0	0	0

Ek 1.39 3-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun H-kompleksinin Z-matrisi

PM3	NLLSQ	UHF	PRECISE	GNORM=0.1					
3-KLOROFENOL			HYDROJEN KOPARILMASI						
XX	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0	0
C	1.2986931	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0	0
C	1.2502869	1	66.834762	1	.0000000	0	1	2	0
C	1.3323223	1	65.214604	1	178.483841	1	1	3	2
C	1.5025196	1	58.583611	1	178.799071	1	1	4	3
C	1.5562449	1	54.202745	1	179.338826	1	1	5	4
C	1.4758062	1	54.504782	1	178.810913	1	1	6	4
O	1.3584929	1	122.995708	1	179.323962	1	2	3	7
H	1.0968094	1	119.954499	1	-179.884508	1	3	4	2
CL	1.6834348	1	119.500575	1	179.942538	1	4	5	3
H	1.0951328	1	120.622057	1	179.784363	1	5	6	4
H	1.0952792	1	119.650751	1	-179.242352	1	6	7	2
H	1.0959657	1	120.265891	1	-179.421961	1	7	2	6
H	1.0347540	1	112.392921	1	-5.701133	1	8	2	3
XX	1.0327351	1	166.794358	1	-86.340911	1	14	8	2
O	1.1916880	1	124.989382	1	-21.676652	1	14	8	15
H	0.9424176	1	112.663241	1	-106.352578	1	16	14	15
O	0.0000000	0	0.0000000	0	0.0000000	0	0	0	0

Ek 1.40 4-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *orto*-kompleksi Z-matrisi

PM3	NLLSQ	UHF	PRECISE	GNORM=0.1					
4-KLOROFENOL+OH----			G.K.						
XX	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0	0
C	1.3750089	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0	0
C	1.4023076	1	60.617427	1	.0000000	0	1	2	0
C	1.4057809	1	59.293391	1	179.899360	1	1	3	2
C	1.3880528	1	59.759888	1	179.903911	1	1	4	3
C	1.3986954	1	60.042201	1	179.904084	1	1	5	4
C	1.3975970	1	59.480663	1	179.900552	1	1	6	5
O	1.3674555	1	115.985194	1	-179.996315	1	2	7	6
H	1.0960406	1	120.971159	1	-179.998248	1	3	2	7
H	1.0954523	1	120.377173	1	179.996494	1	4	3	2
CL	1.6869937	1	119.464343	1	-179.998967	1	5	4	3
H	1.0955593	1	119.781535	1	-179.998862	1	6	5	4
H	1.0958787	1	120.510102	1	179.997108	1	7	6	5
H	.9491279	1	107.965392	1	.031641	1	8	2	3
O	2.0000000	1	109.500000	1	-120.000000	1	3	2	4
H	0.9500000	1	109.500000	1	90.000000	1	15	3	4
O	0.0000000	0	0.0000000	0	0.0000000	0	0	0	0

Ek 1.41 4-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *meta*-kompleksi Z-matrisi

PM3	NLLSQ	UHF	PRECISE	GNORM=0.1					
4-KLOROFENOL+OH----	G.K.								
XX	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0	0
C	1.3750089	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0	0
C	1.4023076	1	60.617427	1	.0000000	0	1	2	0
C	1.4057809	1	59.293391	1	179.899360	1	1	3	2
C	1.3880528	1	59.759888	1	179.903911	1	1	4	3
C	1.3986954	1	60.042201	1	179.904084	1	1	5	4
C	1.3975970	1	59.480663	1	179.900552	1	1	6	5
O	1.3674555	1	115.985194	1	-179.996315	1	2	7	6
H	1.0960406	1	120.971159	1	-179.998248	1	3	2	7
H	1.0954523	1	120.377173	1	179.996494	1	4	3	2
Cl	1.6869937	1	119.464343	1	-179.998967	1	5	4	3
H	1.0955593	1	119.781535	1	-179.998862	1	6	5	4
H	1.0958787	1	120.510102	1	179.997108	1	7	6	5
H	.9491279	1	107.965392	1	.031641	1	8	2	3
O	2.0000000	1	109.500000	1	120.000000	1	4	3	5
H	0.9500000	1	109.500000	1	90.000000	1	15	4	3
O	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

Ek 1.42 4-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için *ipso*-kompleksi Z-matrisi

PM3	NLLSQ	UHF	PRECISE	GNORM=0.1					
4-KLOROFENOL+OH----	G.K.								
XX	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0	0
C	1.3750089	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0	0
C	1.4023076	1	60.617427	1	.0000000	0	1	2	0
C	1.4057809	1	59.293391	1	179.899360	1	1	3	2
C	1.3880528	1	59.759888	1	179.903911	1	1	4	3
C	1.3986954	1	60.042201	1	179.904084	1	1	5	4
C	1.3975970	1	59.480663	1	179.900552	1	1	6	5
O	1.3674555	1	115.985194	1	-179.996315	1	2	7	6
H	1.0960406	1	120.971159	1	-179.998248	1	3	2	7
H	1.0954523	1	120.377173	1	179.996494	1	4	3	2
Cl	1.6869937	1	119.464343	1	-179.998967	1	5	4	3
H	1.0955593	1	119.781535	1	-179.998862	1	6	5	4
H	1.0958787	1	120.510102	1	179.997108	1	7	6	5
H	.9491279	1	107.965392	1	.031641	1	8	2	3
O	2.0000000	1	109.500000	1	-120.000000	1	5	4	6
H	0.9500000	1	109.500000	1	-91.000000	1	15	5	6
O	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

Ek 1.43 4-Klorofenol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun H-kompleksinin Z-matrisi

PM3	NLLSQ	UHF	PRECISE	GNORM=0.1					
4-KLOROFENOL			HİDROJEN KOPARILMASI						
XX	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0	0
C	1.4778733	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0	0
C	1.2891351	1	61.020566	1	.0000000	0	1	2	0
C	1.2025897	1	67.641923	1	178.033115	1	1	3	2
C	1.3246440	1	67.070650	1	178.304091	1	1	4	3
C	1.5423279	1	57.840982	1	178.944142	1	1	5	4
C	1.6142537	1	52.172527	1	177.767358	1	1	6	4
O	1.3476395	1	121.129934	1	-176.958499	1	2	3	7
H	1.0957925	1	120.393301	1	179.654730	1	3	4	2
H	1.0955215	1	119.715156	1	179.844317	1	4	5	3
CL	1.6800206	1	119.419177	1	179.712426	1	5	6	4
H	1.0954781	1	120.472935	1	-179.136645	1	6	7	2
H	1.0955185	1	120.226814	1	-179.351835	1	7	2	6
H	1.0238062	1	112.222327	1	-50.289902	1	8	2	3
XX	0.9887980	1	120.478045	1	-117.106669	1	14	8	2
O	1.2635332	1	120.413628	1	18.947548	1	14	8	15
H	0.9403579	1	111.080066	1	38.698212	1	16	14	15
O	0.0000000	0	0.0000000	0	0.0000000	0	0	0	0

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi : 20.05.1963
Doğum yeri : İstanbul
Lise : Kadıköy Kız Lisesi
Lisans : İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi.
Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans : Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya programı
Doktora : Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya programı

