

79098
~~79098~~

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KUANTUM MEKANİKSEL YAPI VE ENERJİ HESAPLAMALARI

ALİFATİK ALKOLLERİN OH RADİKALLERİ İLE
GAZ FAZİ REAKSİYONLARININ
KİNETİĞİNİN TEORİK İNCELENMESİ

Yüksek Kimyager Arzu HATİPOĞLU

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

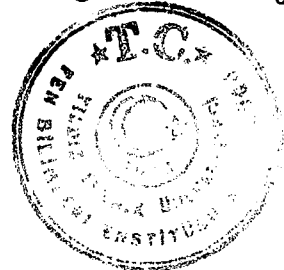
DOKTORA TEZİ

79098

Tez Savunma Tarihi : 30.07.1998
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Zekiye ÇINAR
Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Mustafa L. Berken
Prof. Dr. Viktorya Aviyente

[Signature]

[Signature]
[Signature]



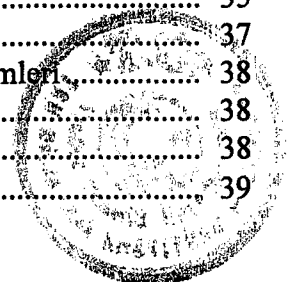
TC YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
TEZ KURULU BAŞKANLIĞI

*Çok sevgili
Annem'e ve babam'a
destek ve anlayışları için;*



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ.....	viii
TEŞEKKÜR	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiii
1. GİRİŞ	1
2. OH RADİKALİ VE REAKSİYONLARI.....	3
2.1 Giriş	3
2.2 OH Radikalinin Yapısı ve Oluşumu.....	4
2.3 OH Radikalleri Reaksiyonları.....	6
2.3.1 Alkan + OH radikali reaksiyonları.....	8
2.3.2 Haloalkan + OH radikali reaksiyonları.....	9
2.3.3 Alken + OH radikali reaksiyonları.....	9
2.3.4 Haloalken + OH radikali reaksiyonları.....	10
2.3.5 Alkin + OH radikali reaksiyonları	11
2.3.6 Aldehit + OH radikali reaksiyonları	12
2.3.7 Keton + OH radikali reaksiyonları.....	13
2.3.8 Alkol + OH radikali reaksiyonları	13
3. DNA ve OH RADİKALİ REAKSİYONLARI.....	14
3.1 Giriş	14
3.2 DNA'nın Yapısı	15
3.2.1 Bazlar	16
3.2.1.1 Pirimidin bazları	17
3.2.1.2 Pürin bazları.....	18
3.2.2 Şekerler.....	19
3.2.3 Nükleositler	19
3.2.4 Nükleotitler.....	20
3.3 Radyasyon Etkisi-DNA + OH Radikali Reaksiyonları.....	24
3.3.1. Radyasyonun DNA'ya doğrudan etkisi	24
3.3.2. Radyasyonun DNA'ya dolaylı etkisi	25
4. MOLEKÜLER ORBİTAL HESAPLAMALARI.....	29
4.1 Giriş	29
4.2 Schrödinger Denklemi	30
4.3 Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	31
4.4 Varyasyon Teoremi.....	32
4.5 Atomik Orbitalerin Lineer Kombinasyonu, (LCAO) Yöntemi	33
4.6 Hartree-Fock Alan, SCF Yöntemi	34
4.6.1 Hartree-Fock eşitlikleri.....	35
4.6.2 Toplam elektronik enerji	37
4.6.3 Kısıtlanmış ve kısıtlanmamış Hartree-Fock hesaplama yöntemleri.....	38
4.7 Yarı Ampirik Yöntemler	38
4.7.1 Giriş	38
4.7.2 π Yaklaşımı.....	39



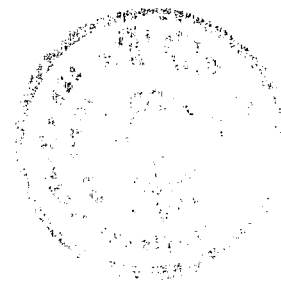
	Sayfa
4.7.3 Hückel moleküler orbital (HMO) yöntemi	40
4.7.4 Diferansiyel çakışmanın tümüyle ihmali (CNDO)	41
4.7.5 Diferansiyel çakışmanın kısmi ihmali (INDO).....	44
4.7.6 İki atomlu diferansiyel çakışmanın ihmali (NDDO)	44
4.7.7 Geliştirilmiş diferansiyel çakışmanın kısmi ihmali (MINDO).....	45
4.7.8 İki atomlu çakışmanın geliştirilmiş ihmali (MNDO)	47
4.7.9 Austin modeli 1 (AM1)	48
4.7.10 Parametrik yöntem numara 3 (PM3)	49
4.7.11 Yarı ampirik yöntemlerin kıyaslanması.....	49
4.7.11.1 Oluşum ısıları	50
4.7.11.2 Geometrik parametreler	51
4.7.11.3 İyonizasyon potansiyelleri	52
4.7.11.4 Dipol momentler.....	53
4.7.11.5 Geçiş konumları	54
5. KURAMSAL ÇALIŞMA	55
5.1 Giriş	55
5.2 Kuramsal Yöntemler.....	56
5.2.1 Moleküler orbital hesapları.....	56
5.2.1.1 Programın çalışma esası	57
5.2.1.2 Z-matrisinin yazılışı.....	57
5.2.2 Geçiş konumu teorisi	61
5.2.3 QSAR çalışması.....	66
5.3 Hesaplamalar	67
5.3.1 İncelenen reaksiyonlar	68
5.3.2 Reaktanlar	73
5.3.3 Geçiş konumu kompleksleri	75
5.3.4 Ürünler.....	76
5.4 Kinetik Hesaplamalar	76
6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	79
6.1 Giriş	79
6.2 Reaktanlar	80
6.3 Radikaller.....	93
6.4 Geçiş Konumu Kompleksleri	114
6.5 Dissosiasyon Enerjileri	152
6.6 Aktivasyon Enerjileri.....	154
6.7 Hız Sabitleri.....	158
6.8 Yük Yoğunlukları	171
6.9 QSAR Eşitlikleri.....	173
6.10 Sonuç	177
KAYNAKLAR.....	181
EK-1.....	187
EK-2.....	196
EK-3.....	228
ÖZGEÇMİŞ.....	260

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 Oksijenin $2p^4$ elektronlarının düzeni.....	4
Şekil 2.2 OH radikalının normal haline ait elektron düzeni.....	4
Şekil 3.1 Nükleik asitlerin hidroliz ürünleri.....	16
Şekil 3.2 Pirimidin bazının ana yapısı.....	17
Şekil 3.3 Pirimidin bazlarının yapıları.....	17
Şekil 3.4 Pürin bazının ana yapısı.....	18
Şekil 3.5 Pürin bazlarının ana yapısı.....	18
Şekil 3.6 Nükleik asitlerde bulunan şeker molekülleri.....	19
Şekil 3.7 Ribonükleosit ve deoksiribonükleosit'in yapıları.....	20
Şekil 3.8 Yaygın olarak bulunan nükleotitlerin yapıları ve isimleri a) Ribonükleotitler, b) Deoksiribonükleotitler	21
Şekil 3.9 DNA zincirinin bir parçası.....	22
Şekil 3.10 DNA baz çiftleri.....	23
Şekil 5.1 Siklopentanol molekülünün geometrik modeli.....	59
Şekil 5.2 Metanol + $\cdot\text{OH}$ için olası reaksiyon yolları.....	68
Şekil 5.3 Etanol + $\cdot\text{OH}$ için olası reaksiyon yolları.....	69
Şekil 5.4 1-Propanol + $\cdot\text{OH}$ için olası reaksiyon yolları.....	69
Şekil 5.5 1-Butanol + $\cdot\text{OH}$ için olası reaksiyon yolları.....	70
Şekil 5.6 1-Pentanol + $\cdot\text{OH}$ için olası reaksiyon yolları.....	71
Şekil 5.7 Siklopropanol + $\cdot\text{OH}$ için olası reaksiyon yolları.....	72
Şekil 5.8 Siklobutanol + $\cdot\text{OH}$ için olası reaksiyon yolları.....	72
Şekil 5.9 Siklopentanol + $\cdot\text{OH}$ için olası reaksiyon yolları.....	73
Şekil 6.1 Metanol molekülünün optimum geometrik yapısı.....	80
Şekil 6.2 Etanol molekülünün optimum geometrik yapısı.....	81
Şekil 6.3 1-Propanol molekülünün optimum geometrik yapısı.....	82
Şekil 6.4 1-Butanol molekülünün optimum geometrik yapısı.....	85
Şekil 6.5 1-Pentanol molekülünün optimum geometrik yapısı.....	85
Şekil 6.6 Siklopropanol molekülünün optimum geometrik yapısı.....	87
Şekil 6.7 Siklobutanol molekülünün optimum geometrik yapısı.....	90

Şekil 6.8	Siklopentanol molekülünün optimum geometrik yapısı.....	90
Şekil 6.9	Metanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_α -geçiş konumu kompleksi.	116
Şekil 6.10	Metanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_0 -geçiş konumu kompleksi.	116
Şekil 6.11	Etanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_α -geçiş konumu kompleksi.	118
Şekil 6.12	Etanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_β -geçiş konumu kompleksi.	118
Şekil 6.13	Etanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_0 -geçiş konumu kompleksi.	119
Şekil 6.14	1-Propanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_α -geçiş konumu kompleksi.....	122
Şekil 6.15	1-Propanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_β -geçiş konumu kompleksi.....	122
Şekil 6.16	1-Propanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_γ -geçiş konumu kompleksi.	123
Şekil 6.17	1-Propanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_0 -geçiş konumu kompleksi.	123
Şekil 6.18	1-Butanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_α -geçiş konumu kompleksi.....	127
Şekil 6.19	1-Butanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_β -geçiş konumu kompleksi.....	127
Şekil 6.20	1-Butanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_γ -geçiş konumu kompleksi.	128
Şekil 6.21	1-Butanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_δ -geçiş konumu kompleksi.....	128
Şekil 6.22	1-Butanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_0 -geçiş konumu kompleksi.....	129
Şekil 6.23	1-Pentanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_α -geçiş konumu kompleksi.	133
Şekil 6.24	1-Pentanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_β -geçiş konumu kompleksi.	133
Şekil 6.25	1-Pentanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_γ -geçiş konumu kompleksi.....	134
Şekil 6.26	1-Pentanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_δ -geçiş konumu kompleksi.....	134
Şekil 6.27	1-Pentanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_ϵ -geçiş konumu kompleksi.....	135
Şekil 6.28	1-Pentanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_0 -geçiş konumu kompleksi.	135
Şekil 6.29	Siklopropanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_α -geçiş konumu kompleksi.....	137
Şekil 6.30	Siklopropanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_β -geçiş konumu kompleksi.....	138
Şekil 6.31	Siklopropanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_0 -geçiş konumu kompleksi.	138
Şekil 6.32	Siklobutanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_α -geçiş konumu kompleksi.....	142
Şekil 6.33	Siklobutanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_β -geçiş konumu kompleksi.	142
Şekil 6.34	Siklobutanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_γ -geçiş konumu kompleksi.....	143
Şekil 6.35	Siklobutanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_0 -geçiş konumu kompleksi.	143
Şekil 6.36	Siklopentanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_α -geçiş konumu kompleksi.	147

Şekil 6.37	Siklopentanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_β -geçiş konumu kompleksi.	147
Şekil 6.38	Siklopentanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_γ -geçiş konumu kompleksi.	148
Şekil 6.39	Siklopentanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_α -geçiş konumu kompleksi.	148
Şekil 6.40	Düz zincirli ve siklik yapıdaki alkol moleküllerinin aktivasyon enerjisinin grafiği.	157
Şekil 6.41	Metanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun Arrhenius grafiği.	160
Şekil 6.42	Etanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun Arrhenius grafiği.	161
Şekil 6.43	1-Propanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun Arrhenius grafiği.	162
Şekil 6.44	1-Butanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun Arrhenius grafiği.	163
Şekil 6.45	1-Pentanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun Arrhenius grafiği.	164
Şekil 6.46	Siklopropanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun Arrhenius grafiği.	165
Şekil 6.47	Siklobutanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun Arrhenius grafiği.	166
Şekil 6.48	Siklopentanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun Arrhenius grafiği.	167
Şekil 6.49	Düz zincirli alkol moleküllerinin OH radikali ile reaksiyonlarının Arrhenius grafiği.	169
Şekil 6.50	Düz zincirli ve siklik alkol moleküllerinin OH radikali ile reaksiyonlarının Arrhenius grafiği.	170
Şekil 6.51	Düz zincirli alkol molekülleri için kullanılan model.	171
Şekil 6.52	Siklopropanol molekülündeki karbon ve oksijen atomlarının yük yoğunlukları.	171
Şekil 6.53	Siklobutanol molekülündeki karbon ve oksijen atomlarının yük yoğunlukları.	172
Şekil 6.54	Siklopentanol molekülündeki karbon ve oksijen atomlarının yük yoğunlukları.	172
Şekil 6.55	DNA'nın deoksiriboz ünitesi.	179



TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 4.1 ΔH_f değerlerindeki ortalama hatalar.....	51
Tablo 4.2 Yarı ampirik yöntemlerin ortalama hatalarının karşılaştırılması.....	51
Tablo 4.3 İyonizasyon potansiyellerindeki hatalar.	52
Tablo 4.4 Dipol momentlerdeki ortalama hatalar.....	53
Tablo 5.1 Siklopentanol molekülünün Z-matrisi.....	58
Tablo 5.2 Z-Matrislerinde kullanılan geometrik parametreler.	74
Tablo 6.1 Metanol molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.	80
Tablo 6.2 Etanol molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.	81
Tablo 6.3 1-Propanol molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.	82
Tablo 6.4 1-Butanol molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.	83
Tablo 6.5 1-Pentanol molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.	84
Tablo 6.6 Siklopropanol molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.	86
Tablo 6.7 Siklobutanol molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.	88
Tablo 6.8 Siklopentanol molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.	89
Tablo 6.9 Metanol molekülünün teorik ve deneysel geometrik parametreleri	91
Tablo 6.10 Alkol molekülleri için deneysel ve teorik geometrik parametrelerin kıyaslanması.	92
Tablo 6.11 Teorik ve deneysel oluşum ısıları değerlerinin karşılaştırılması.	93
Tablo 6.12 α -Hidroksimetil ve metoksil radikalının optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.	94

Tablo 6.13 α -Hidroksietil, β -hidroksietil ve etoksil radikalının optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	95
Tablo 6.14 α -Hidroksipropil, β -hidroksipropil, γ -hidroksipropil ve propoksil radikalının optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	96
Tablo 6.15 α -Hidroksibutil, β -hidroksibutil, γ -hidroksibutil, δ -hidroksibutil ve butoksil radikalının optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	99
Tablo 6.16 α -Hidroksipentil, β -hidroksipentil, γ -hidroksipentil, δ -hidroksipentil, ϵ -hidroksipentil ve pentoksil radikalının optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	101
Tablo 6.17 α -Hidroksisiklopropil, β -hidroksisiklopropil ve siklopropoksil radikalının optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	104
Tablo 6.18 α -Hidroksisiklobutil, β -hidroksisiklobutil, γ -hidroksisiklobutil ve siklobutoksil radikalının optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	106
Tablo 6.19 α -Hidroksisiklopentil, β -hidroksisiklopentil, γ -hidroksisiklopentil ve siklopenttoksil radikalının optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	109
Tablo 6.20 Metanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun geçiş konumu komplekslerinin optimum özellikleri.....	115
Tablo 6.21 Etanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun geçiş konumu komplekslerinin optimum özellikleri.....	117
Tablo 6.22 1-Propanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun geçiş konumu komplekslerinin optimum özellikleri.....	120
Tablo 6.23 1-Butanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun geçiş konumu komplekslerinin optimum özellikleri.....	124
Tablo 6.24 1-Pentanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun geçiş konumu komplekslerinin optimum özellikleri.....	130
Tablo 6.25 Siklopropanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun geçiş konumu komplekslerinin optimum özellikleri.....	136

Tablo 6.26 Siklobutanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun geçiş konumu komplekslerinin optimum zellikleri.	139
Tablo 6.27 Siklopentanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun geçiş konumu komplekslerinin optimum zellikleri.	144
Tablo 6.28 Alkol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu geçiş konumu komplekslerinin oluşumunun ölçüsü olan göstergeler.	151
Tablo 6.29 Alkol moleküllerinde C-H ve O-H bağlarının dissosiasyon enerjileri.	153
Tablo 6.30 Alkol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonlarının aktivasyon enerjileri.	155
Tablo 6.31 Alkol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonlarının 298 K deki deneysel ve teorik hız sabitlerinin karşılaştırılması.....	159
Tablo 6.32 Düz zincirli alkol moleküllerinde karbon ve oksijen atomlarının yük yoğunlukları.....	171
Tablo 6.33 Alkol moleküllerinin yük yoğunlukları ve dolu olan en yüksek enerjili orbitallerin enerjisi.....	173
Tablo 6.34 Birinci QSAR eşitliğine göre hesaplanmış olan alkol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonlarının hız sabitleri.....	175
Tablo 6.35 Alkol moleküllerinin C-H bağlarına ait dissosiasyon enerjileri ve frekansları.	176
Tablo 6.36 İkinici QSAR eşitliğine göre hesaplanmış olan alkol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonlarının hız sabitleri.....	176
Tablo 6.37 Alkol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyon yollarının dallanma oranları.....	178
Tablo 6.38 Deoksiriboz molekülündeki C-H bağ dissosiasyon enerjileri.	180



TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanması sırasında ; her konuda, her zaman büyük bir sabırla bana destek olan, bilgi ve tecrübesi ile beni yönlendiren hocam Prof. Dr. Zekiye ÇINAR'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tezin hazırlanması sırasında bana çok yardımcı olan arkadaşlarım Cenk SELÇUKİ ve Betül ALİŞAN'a ve desteklerini benden hiç bir zaman esirgemeyen aileme teşekkürü bir borç bilirim. Tezimin yazımını gerçekleştiren arkadaşım Kadir TURHAN'a da ayrıca teşekkür ederim.



ÖZET

Alkollerin OH radikalleri ile meydana getirdikleri reaksiyonlar atmosfer kimyası, yakıt kimyası ve biyokimya gibi değişik kimya dallarında büyük önem taşır. Ancak bu reaksiyonlarla ilgili deneysel kinetik bilgi sadece çok az sayıda alkol molekülü için mevcuttur. Bu nedenle, henüz incelenmemiş olan alkol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonlarının hızlarını belirlemek için bazı tahmin yöntemlerine ve belirli göstergelere ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu çalışmada hidrojen koparılması reaksiyonlarının mekanizmasını belirlemek amacı ile sekiz düz zincirli ve siklik alifatik alkolün OH radikalleri ile yaptıkları reaksiyonların kinetiği teorik olarak incelenmiştir. 31 olası reaksiyon yolu için reaktiflerin, ürünlerin ve geçiş konumu komplekslerinin optimum geometrik parametreleri, elektronik ve termodinamik özellikleri yarı ampirik AM1 ve PM3 yöntemlerinin kullanılması ile hesaplanmıştır. Kuantum mekaniksel hesaplama sonuçlarına dayanılarak reaksiyonların hız sabitleri de Geçiş Konumu Teorisi ile bulunmuştur.

Yapılan hesaplamaların sonuçları, incelenmiş olan tüm alkol molekülleri için, OH radikalleri ile reaksiyonların en olası yolunun H_α -koparılması olduğunu göstermektedir. Karbon atomlarının sayısı arttıkça reaksiyon hızlarının hem düz zincirli hem de siklik alkoller için arttığı, aktivasyon enerjilerinin ise azaldığı bulunmuştur. Reaksiyon hızları arasındaki farklılıklar alkol moleküllerindeki C-H bağ dissosiasyon enerjileri ve yük dağılımları cinsinden açıklanmıştır. Ayrıca, hız sabitlerinin logaritmasını, dolu olan en yüksek enerjili moleküler orbitallerin enerjileri, yük yoğunlukları, gerilme frekansları ve C-H bağlarının dissosiasyon enerjileri cinsinden ifade eden iki değişik QSAR bağıntısı türetilmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar kullanılarak OH radikali tarafından deoksiribozdan koparılan hidrojenin yeri de teorik olarak belirlenmiştir.

ABSTRACT

The reactions of alcohols with hydroxyl radicals have general importance in various fields of chemistry, such as atmospheric chemistry, combustion chemistry and biochemistry. However, experimental kinetic data on these reactions are available only for a limited number of alcohols. 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 OH radicals with alcohols whose reactions have not been investigated.

In this work, with the intent to determine the mechanism of H-abstraction, the kinetics of the reactions of OH radicals with 8 straight chain and cyclic aliphatic alcohols have been examined theoretically. For 31 possible reaction routes, the optimum geometric parameters, electronic and thermodynamic properties of the reactants, products and the transition state complexes have been calculated by using semiempirical AM1 and PM3 methods. Based on the results of the quantum mechanical calculations, the rate constants of the reactions have also been calculated by means of the Transition State Theory.

The results of the calculations have shown that for all alcohol molecules studied the most probable route for the reactions with OH radicals is H_α-abstraction. It has been found out that as the number of carbon atoms increases, the rates of the reactions increase for both cyclic and straight chain alcohols, whereas the activation energies decrease. The differences in the reaction rates have been explained in terms of the C-H bond dissociation energies and the charge distribution in the alcohol molecules. Furthermore, two different QSARs expressing the logarithms of the rate constants in terms of the energies of the highest occupied molecular orbitals, charge densities, stretching frequencies and dissociation energies of carbon-hydrogen bonds, have been derived. The position of the hydrogen atom abstracted from deoxyribose by OH radical has also been predicted by using the results obtained in this work.

1. GİRİŞ

Hidroksil radikallerinin alkollerle meydana getirdikleri reaksiyonların önemi giderek artmaktadır. Bu reaksiyonlar, atmosfer kimyası ve yakıt kimyasında olduğu kadar biyokimya açısından da büyük önem taşımaktadırlar. Hidroksil radikalleri genel olarak doymuş hidrokarbonlarla hidrojen koparılması reaksiyonları meydana getirirler (Atkinson, 1985). Basit bir atom transferi olan bu reaksiyonlarda $\cdot\text{OH}$ radikali tek elektronu ile moleküldeki bir hidrojen atomuna yaklaşır. Bu atoma ait olan bağ kırılırken, $\cdot\text{OH}$ in oksijen atomu ile hidrojen atomu arasında yeni bir bağ oluşur.

Alkoller endüstride yaygın olarak kullanılan çözücülerdir. Bu maddeler, aynı zamanda katkı maddesi olarak yakıtlara ilave edilirler. Hidrokarbonların oksidasyon reaksiyonlarında ara ürün olarak da meydana gelen alkollerin OH radikalleri ile yaptıkları reaksiyonların mekanizmalarının ve kinetiğinin çok iyi bilinmesi gerekir. Ancak, son yıllara kadar OH radikallerinin reaksiyonlarına ilişkin yapılmış olan çalışmalar hidrokarbonlar üzerinde yoğunlaşmıştır (Walch ve Dunning, 1980; Dupuis ve Lester, 1984; Atkinson, 1985). Hidrokarbonlarla ilgili literatürde pek çok deneysel bilgi mevcut olduğu halde, alkoller, özellikle yüksek sayıda karbon atomu içeren alkol molekülleri ile ilgili deneysel veri yok denecek kadar azdır.

Gaz fazında OH radikallerinin alkol ve diğer organik moleküllerle yaptıkları reaksiyonlar ilk olarak Atkinson (1985) tarafından derlenmiştir. Bu derleme makalede, eldeki deneysel sonuçların alkol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonlarının genel mekanizmasını açıklamaya yetmediği vurgulanmıştır. Wallington ve Kurylo (1987) metanol, etanol ve 2-propanolün OH radikalleri ile reaksiyonlarının kinetiğini 240-440 K arasında deneysel olarak incelenmişlerdir. Değişik yapıdaki alkollerin $\cdot\text{OH}$ ile reaksiyonlarında gösterdikleri farklı reaktivlikler, daha sonraları teorik olarak grup özellikleri cinsinden ifade edilmeye çalışılmıştır (Wallington vd., 1988; Kwok ve Atkinson, 1995). Nelson vd. (1990) deneysel

olarak daha çok sayıda alkol molekülü ile çalışarak -OH grubunun moleküldeki C-H bağlarının reaktifliği üzerindeki etkisini belirlemeye çalışmıştır. 2-Propanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun kinetiği Dunlop ve Tully (1993) tarafından bir lazer etkili fotoliz çalışmasında incelenmiş ve değişik reaksiyon yollarına ait dallanma oranları hesaplanmıştır.

Genel olarak ; 1970 li yıllara kadar organik madde + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonlarına ilişkin yapılan çalışmalar deneyseldir. 1970 de başlayan bilgisayar destekli kuantum mekaniksel ve kinetik hesaplamalar reaksiyon mekanizmaları hakkında daha fazla bilgi edinmemizi sağlamıştır (Truong ve Truhlar, 1990; Soto ve Page, 1990; Melissas ve Truhlar, 1993, 1994; Martell vd., 1995). Bu teorik çalışmalar, biyolojik moleküllerle yapılan araştırmalara paralel olarak artmıştır (Eatock vd., 1986; Jovanovic ve Simic, 1986; Cullis vd., 1990; Rao vd., 1991; Colson ve Sevilla, 1995 a,b). OH radikallerinin zarar verdiği en önemli biyolojik molekül DNA dır. Canlı bünyesinde OH radikalleri radyasyon sonucu oluşurlar ve dolaylı bir etki ile DNA nın deoksiriboz ünitesinden bir hidrojen kopararak çift sarmalın bozunmasına neden olurlar. Bu tür reaksiyonların mekanizmalarının ve kinetiğinin incelenmesi için küçük alkol molekülleri model olarak kullanılmaya başlanmıştır (Pardo vd., 1992).

Bu çalışmada, alkol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonlarının mekanizmasını ve reaksiyon hızlarını belirleyebilmek için 8 alifatik alkol molekülünün OH radikalleri ile yaptıkları reaksiyonların kinetiği teorik olarak incelenmiştir. 31 olası reaksiyon yolu için, reaktan, geçiş konumu kompleksi ve ürünlerin moleküler orbital hesaplamaları yarı-ampirik AM1 ve PM3 yöntemleri ile yapılmış, reaksiyon hızları ise Geçiş Konumu Teorisi ile bulunmuştur. Her alkol molekülü için en olası reaksiyon yolu saptanmış, hız sabitlerini moleküler özellikler cinsinden ifade edebilmek amacı ile iki ayrı QSAR bağıntısı türetilmiştir.



2. OH RADİKALİ VE REAKSİYONLARI

2.1 Giriş

Hidroksil radikali, $^{\bullet}\text{OH}$, atmosfer kimyası ve yakıt kimyasında olduğu kadar biyolojik moleküller ile yaptığı reaksiyonlar açısından da büyük önem taşır (Rao vd., 1991; Dunlop ve Tully, 1993; Melissas ve Truhlar, 1993, 1994). Kuvvetli bir oksitleyicidir ve elektrofilik bir özelliğe sahiptir (Kochi, 1973). Troposferde organik maddelerle yaptığı reaksiyonlar ve canlı hücrelerinde DNA ile yaptığı reaksiyonlar nedeni ile OH radikali reaksiyonlarının kinetiğinin ve mekanizmalarının çok iyi bilinmesi gerekir. 1970 yıllarına kadar konuya ilişkin olarak yapılan çalışmalar deneyseldir. 1970’de başlayan bilgisayar destekli kinetik model çalışmaları, reaksiyon mekanizmaları hakkında daha fazla bilgi edinmemizi sağlamıştır (Atkinson, 1985).

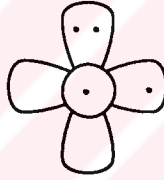
Atmosfer kimyası açısından, OH radikallerinin troposferde organik maddelerle yaptıkları reaksiyonlar büyük önem taşır. Uçucu organik maddeler çok değişik kaynaklardan atmosfere atılırlar (Rudich vd., 1995). Aynı zamanda, bu maddeler atmosferde meydana gelen kimyasal reaksiyonlar sonucunda da oluşabilirler (Kwok ve Atkinson, 1995). Bu zararlı maddelerin atmosferden doğal olarak uzaklaştırılmaları, hidroksil radikalleri, $^{\bullet}\text{OH}$, nitrat radikalleri, NO_3 , ve ozon, O_3 , ile yaptıkları reaksiyonlar sonucu gerçekleşir (Kwok ve Atkinson, 1995). Atmosferde bulunan aktif taneciklerden en etkin olanı hidroksil radikalleridir. Bu radikaller troposferde ozon tabakasına zarar veren klorofloro hidrokarbonların da yok olmalarına neden olurlar (Martell vd., 1995).

Hidroksil radikalleri, aynı zamanda, hidrokarbonların yanma reaksiyonlarında, zincir taşıyıcı rolü oynarlar. Hidrokarbonlarla reaksiyona giren OH radikalleri sonuçta ürün olarak doğrudan su moleküllerini meydana getirirler (Soto ve Page, 1990; Melissas ve Truhlar, 1993, 1994).

Kimyasal olarak çok aktif olan OH radikalleri radyasyon sonucunda canlı hücrelerinde de oluşmaktadırlar. Bu radikaller hücrenin yapı taşı olan DNA ile reaksiyona girerek dolaylı bir mekanizma sonucu hücrenin ölümüne neden olurlar (Rao vd., 1991).

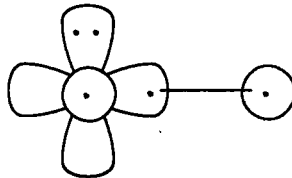
2.2 OH Radikalinin Yapısı ve Oluşumu

OH radikali, bir oksijen ve bir hidrojen atomundan meydana gelmiştir. Oksijen atomunun normal halinin (3P) elektron düzeni $1s^2 2s^2 2p^4$ dür. $1s^2 2s^2$ elektronlarını çekirdek elektronu olarak kabul edersek, geriye kalan $2p^4$ elektronlarının düzenini Şekil 2.1 de olduğu gibi gösterebiliriz. Oksijenin $2p_x$ orbitalinin, hidrojenin $1s$ orbitali ile singlet çiftleşmesi sonucunda OH radikalinin normal hali ($X^2\pi$) meydana gelir (Walch ve Dunning, 1980).



Şekil 2.1 Oksijenin $2p^4$ elektronlarının düzeni

OH radikalinin normal halindeki elektron düzeni Şekil 2.2 de gösterilmiştir. Radikalin 300 K deki oluşum ısısı, 9.4 kcal/mol, oksijen ve hidrojen atomları arasındaki denge uzaklığı ise $0.96 \text{ \AA}$ dur (Benson, 1976).



Şekil 2.2 OH radikalinin normal haline ait elektron düzeni

OH radikallerinin atmosferdeki oluşumları için bilinen pek çok değişik kaynak vardır, fakat bunlardan en önemli olanı $\lambda \leq 319$ nm de ozonun fotolizi sonucunda meydana gelen $O(^1D)$ atomlarının su buharı ile yapmış olduğu reaksiyonlardır (Atkinson, 1985; Alfassi, 1988).



Diğer bir oluşum kaynağı HONO'nun fotodissosiasyon reaksiyonudur.



Aldehit ve ketonların, atmosferde fotolizi sonucu meydana gelen HO_2 radikalleri de NO ile reaksiyona girerek OH radikallerini oluşturabilirler.



Ozonun fotolizi sonucu meydana gelen $O(^1D)$ atomları, su buharından başka CH_4 ve H_2 ile de reaksiyona girerek, az miktarda OH radikalının oluşumuna neden olurlar (Alfassi, 1988).



Sulu çözeltilerde OH radikalleri (2.10) denkleminde gösterildiği gibi γ radyolizi sonucu meydana gelirler. Kimyasal olarak ise hidroksil radikalleri, hidrojen peroksitin doğrudan ışıklandırılması ile veya $Ti(III)$, $Cr(II)$, $V(IV)$, $Fe(II)$, $Ce(IV)$ gibi indirgeyici maddelerden birinin reaksiyonu sonucu oluşturulabilir (Kochi, 1973).





Canlı hücrelerinde; OH radikali oluşumu radyasyon sonucu gerçekleşir. Radyasyon DNA ya doğrudan etki edebildiği gibi DNA etrafında bulunan su fazında da birikebilir. Birinci etki, DNA'nın doğrudan bozunarak radikallere ayrılmasını sağlar. Radyasyonun su fazında birikmesi sonucunda ise (2.10) denkleminde olduğu gibi, radyasyon su moleküllerine etki ederek OH radikallerini, H radikallerini ve elektronları meydana getirir. Oluşan su radikalleri içinde en aktif olan, OH radikalleri, daha sonra DNA'nın şeker grubundan hidrojen kopararak çift sarmalın bozunmasına neden olurlar (Colson ve Sevilla, 1995b).

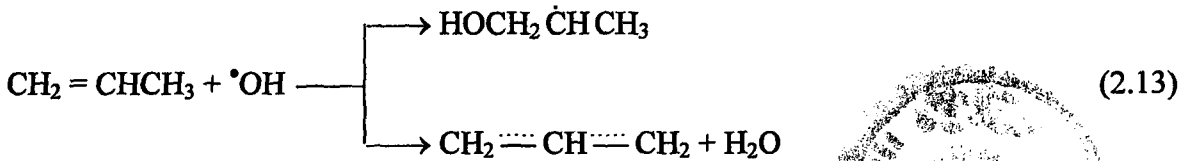
2.3 OH Radikalleri Reaksiyonları

OH radikali, meydana geliş kaynağından bağımsız olarak, pek çok organik madde ile reaksiyona girer. Reaksiyona girdiği organik maddeden genel olarak hidrojen kopararak karbon merkezli radikallerin meydana gelmesine neden olur.



Bu reaksiyonun hızı R grubunun yapısına bağlıdır. Molekülde elektron uzaklaştırıcı grupların olması reaksiyon hızını ayrıca büyük ölçüde düşürür.

OH radikali, elektrofilik karakterde olması nedeni ile alken ve arenlerle katılma reaksiyonu meydana getirir. Propilende, tek bağın yanı sıra bir de çift bağ olması nedeni ile katılma reaksiyonu hidrojen koparılmasından daha hızlı gerçekleşir.



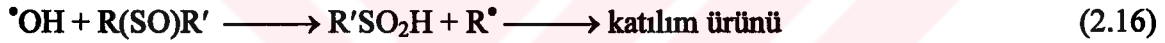
Hidroksil radikali aynı zamanda tek elektronlu kuvvetli bir oksitleyicidir. Örneğin; Fe(II) yi oksitlemesine ilişkin hız sabiti $3 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ dir (Kochi, 1973).



Bu reaksiyonda elektron transferi dış yörüngede meydana gelmektedir. Hidroksil radikalleri Cu(II) iyonlarını da oksitleyerek, dayanıksız olan Cu(III) iyonları haline dönüştürebilirler.



Kükürt içeren bileşikler ile OH radikalleri genel olarak yer değiştirme reaksiyonları yaparlar.



OH radikallerinin meydana getirdikleri, radikal-radikal katılım reaksiyonlarının hızları oldukça yüksektir. Radikalın elektrofilik karakteri nedeni ile bu beklenen bir sonuçtur. (2.14) denkleminde gösterilen elektron transfer reaksiyonlarının da, OH radikalının elektron ilgisinin büyük olması nedeni ile, hız sabitleri oldukça yüksektir.



Hidrojen koparma reaksiyonlarının hızları ise büyük ölçüde HO-H bağının kuvvetine bağlıdır. Bu bağın dissosiasyon enerjisi 119 kcal/mol dır (Kerr, 1966).



OH radikalleri, aromatik yapıdaki moleküllerle ise, fenil-H bağ kuvveti, büyük olduğundan katılma reaksiyonu meydana getirirler (Williams, 1972). Hidrojen koparma reaksiyonları gaz fazında, sulu çözeltide olduğundan daha yavaş olarak gerçekleşirler.

OH radikalinin organik maddelerle yapmış olduğu reaksiyonlar aşağıda gruplara ayrılarak özetlenmiştir.

2.3.1 Alkan + OH radikali reaksiyonları

Alkan + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonları karbon-hidrojen bağlarından hidrojen atomunun koparılması ile oluşurlar. Bu reaksiyonların hız sabitleri karbon-hidrojen bağ disosiasyon enerjisinin azalması ile bir artış gösterir. Reaksiyonların tümü ekzotermiktir. Reaksiyon ısıları, metan için -15 kcal/mol, etan ve primer karbon-hidrojen bağları için -21 kcal/mol, sekonder karbon-hidrojen bağları için -25 kcal/mol ve tersiyer karbon-hidrojen bağları için ise -27 kcal/mol dır. Bu değerler reaksiyonların düşük aktivasyon enerjileri ile uyum içindedir. Tersiyer karbon-hidrojen bağı içeren alkanların OH radikali ile yaptıkları reaksiyonların hızları sıcaklıktan bağımsızdır. Karbon sayısı üçten büyük olan alkanlar için, OH radikali reaksiyonu sonucunda birden fazla alkil radikali meydana gelir.

OH radikalinin, troposferde ve stratosferde alkanlarla yapmış olduğu reaksiyonlar, alkanların yok olmasını sağlayan en önemli doğal reaksiyonlardır. Atmosferde alkanlar, OH radikali ile başlatılan ve peroksi veya alkoksi radikalleri tarafından ilerletilen zincir reaksiyonları meydana getirirler. NO ortamında metanın OH radikali ile meydana getirmiş olduğu reaksiyon aşağıda gösterilmiştir.



Uzun zincirli alkanlar için, alkoksi radikallerinin izomerleşmeleri ve ayrışmaları nedeni ile, reaksiyon mekanizması daha karmaşıktır.

2.3.2 Haloalkan + OH radikali reaksiyonları

F, Cl ve Br içeren haloalkanların OH radikali ile yaptıkları reaksiyonlar alkanlar için olduğu gibi, hidrojen atomu koparılması mekanizmasına uygun olarak gerçekleşirler.



CF_3I , $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ ve $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ gibi hidrojen içermeyen ve bir iyot substituenti olan bileşiklerde ise hidrojen atomu yerine iyot atomu kopar, reaksiyon sonucunda HOI ve karşı gelen $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ radikali meydana gelir (Atkinson, 1985).

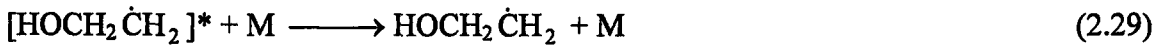


2.3.3 Alken + OH radikali reaksiyonları

Literatürde çok sayıda, zincir şeklindeki ve siklik yapıdaki, di ve tri alkenlerin OH radikali ile yapmış oldukları reaksiyonların ikinci mertebe deneysel hız sabitleri bulunmaktadır (Kochi, 1973; Atkinson, 1985). Eldeki kinetik ve mekanizma bilgileri, 500 K den daha düşük sıcaklıklarda OH radikali ile alkenler arasındaki reaksiyonların, OH radikalının, karbon-karbon çifte bağına katılması ile gerçekleştiğini göstermektedir.

Eten ve propenin OH radikali ile reaksiyonları kütle spektrometrik yöntem ile incelendiğinde, OH-alken katılım ürünlerinin meydana geldiği gözlenmiştir. OH-eten katılım ürünlerinin oluşum reaksiyonu ekzotermiktir ve reaksiyon ısısı yaklaşık -32 kcal/mol olarak hesaplanmıştır (Benson, 1976). Ayrıca, bu ürünlere ait olan piklerin, toplam basınç 1 Torr'dan 4 Torr'a arttırıldığında, büyüdüğü de saptanmıştır. Bu deneysel bulgu ise alken + OH reaksiyonlarında, OH katılımının gerçekleştiğini ve basıncın artması ile bu katılım ürünlerinin dayanıklılaştığını göstermektedir (Morris vd., 1971).

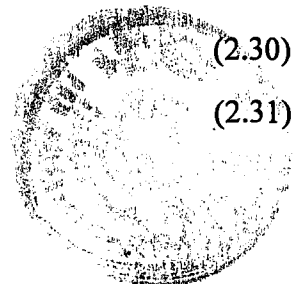
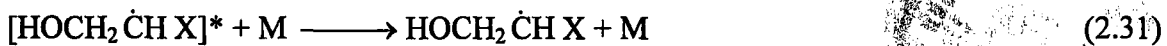
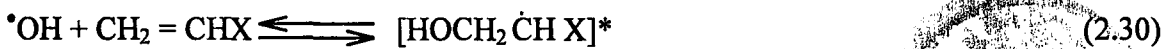
Deneysel kinetik çalışmaların büyük çoğunluğunda, eten ve propen için bulunan hız sabitlerinin, eten için 225 Torr'dan, propen için ise 10 Torr'dan daha düşük basınç değerlerinde ikinci mertebe ile üçüncü mertebe arasında olduğu bulunmuştur (Atkinson, 1985). Bu bulgu ise reaksiyonların başlangıçta OH radikallerinin alkene katılarak yüksek enerjili OH-alken katılım ürününü meydana getirdiğini, bu ürünün daha sonra ayrışarak reaktiflere geri döndüğünü veya çarpışmalar sonucu dayanıklı hale geçtiğini göstermektedir.



Eten + OH radikali reaksiyonu için 0.7-7 Torr arasındaki basınçlarda yapılan kinetik çalışmalarda, hız sabiti sıfır basınç için sıfıra ekstrapole edilmiştir (Howard, 1976). Beklenildiği gibi, karbon-hidrojen bağ enerjisinin, etende 108 kcal/mol olması oda sıcaklığında hidrojen koparılmasını imkansız hale getirmektedir. İstatistiksel ürün dağılımı, eten + OH radikali reaksiyonunda hidrojen koparılma olasılığının % 2,5 dan daha az olduğunu göstermektedir. Propen ve bütün için de hidrojen koparılma reaksiyonu olasılıkları çok düşüktür. Bu reaksiyon yolları için olasılıklar propen için % 5 den, bütün için ise % 10 dan daha düşüktür (Atkinson, 1985).

2.3.4 Haloalken + OH radikali reaksiyonları

Literatür bulguları alkenlere benzer şekilde, haloalkenlerin de OH radikali ile karbon-karbon çifte bağına OH katılımıyla, reaksiyona girdiklerini göstermektedir. Başlangıçta, OH radikali haloalkene katılarak yüksek enerjili OH-haloalken katılım ürünü meydana getirir. Daha sonra, bu katılım ürünü ayrışarak reaktifi oluşturur ve çarpışmalarla dayanıklı hale geçer. Bu reaksiyon aşağıda vinil halojenür ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) için gösterilmiştir. (2.30) denklemi ile gösterilen reaksiyon ekzotermiktir ve incelenmiş olan 3 halojen atomu için de reaksiyon ısısı -35 kcal/mol olarak bulunmuştur (Benson, 1976).



OH-vinil florür katılım ürününden flor atomunun eliminasyonu ise endotermiktir ve reaksiyon ısısı 19 kcal/mol dır (Perry vd., 1977).



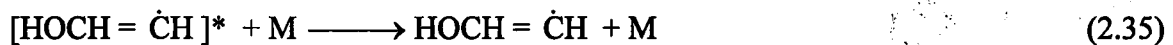
Bu neden ile ; vinil florür ile veya klor ve brom atomları içermeyen haloalkenlerle OH radikalinin oluşturduğu reaksiyonların hızları, etende olduğu gibi, toplam basınç azaldıkça ikinci mertebeden üçüncü mertebeye doğru bir geçiş göstermektedir. Vinil klorür ve vinil bromür ile OH radikali reaksiyonlarında, OH-haloalken katılım ürünlerinden klor ve brom atomlarının eliminasyonu termodinamik açıdan mümkündür. Bu eliminasyon reaksiyonlarının gerçekleşebilmesi için OH radikalinin, halojenin takılı olduğu α -karbon atomuna katılması gerekmektedir. Eğer radikal β -karbon atomuna katılırsa hemen ardından OH radikalinin 1,2 geçişi gerçekleşir. Bu eliminasyon reaksiyonlarının hız sabiti ikinci mertebeden kinetiğe uyar. Yüksek basınçlarda katılım ürünlerinin çarpışmalarla dayanıklılaşması arttığı halde, hız sabiti basınçtan bağımsızdır. Fakat, vinil klorür ile yapılan çalışmalarda klor atomlarının eliminasyonunun gerçekleşmediği saptanmıştır (Howard, 1976).

2.3.5 Alkin + OH radikali reaksiyonları

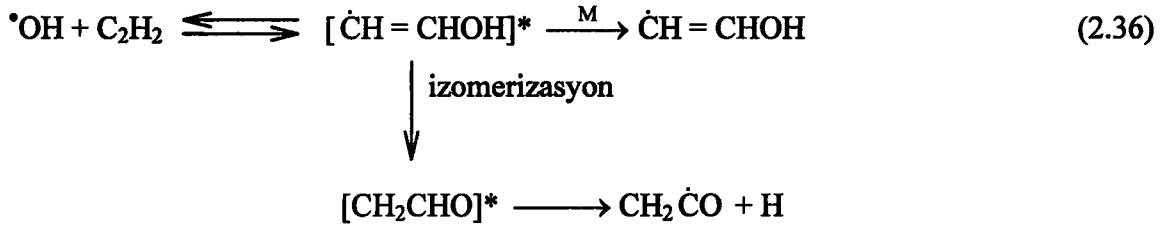
OH radikalinin, asetilen ile yaptığı reaksiyonda radikal, karbon-karbon üçlü bağına katılarak yüksek enerjili bir katılım ürününü meydana getirir. Bu katılım reaksiyonu ekzotermiktir ve reaksiyon ısısı -30 kcal/mol dır (Benson, 1976).



Bu nedenle, alken ve haloalkenlerde olduğu gibi yüksek enerjili HOC_2H_2 katılım ürünü ayrışarak reaktifleri oluşturabildiği gibi çarpışmalarla dayanıklı hale de geçebilir.



Katılım ürününün ayrışması için mümkün olan diğer bir reaksiyon yolu hidrojen atomu eliminasyonudur. Düşük basınçlarda, yüksek enerjili katılım ürünü $[\text{HOC}_2\text{H}_2]^*$ ya çarpışmalarla dayanıklı hale geçer ya da izomerize olarak ayrışır. Bu durumda; $[\text{HOC}_2\text{H}_2]^*$ oluşumu ve meydana getirdiği reaksiyonların tümü (2.36) denkleminde olduğu gibi gösterilebilir.



Bu sonuçlar, hem alken + $\cdot\text{OH}$, hem de alkin + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonlarının ürün dağılımlarının basınca bağlı olduğunu göstermektedir (Atkinson, 1985).

2.3.6 Aldehit + OH radikali reaksiyonları

Literatürdeki deneysel bulgular, aldehit + OH radikali reaksiyonlarının hidrojen atomu koparılmasıyla gerçekleştiğini göstermektedir. Örneğin; formaldehit için mümkün olabilen 3 değişik reaksiyon yolu vardır.



(2.38) denklemi ile gösterilen reaksiyon ihmal edilebilecek kadar az oranda gerçekleşmektedir. Toplam reaksiyona göre gerçekleşme miktarı % 2 dir. (2.37) ve (2.39) denklemleri ile gösterilen reaksiyonların ise gerçekleşme olasılıkları birbirine eşittir (Morrison ve Heicklen, 1980). Daha sonraki yıllarda yapılan bir çalışma ise gerçek reaksiyonun (2.37) denklemi ile gösterilebileceğini ve toplam reaksiyona göre gerçekleşme olasılığının 100 ± 5 olduğunu vurgulamaktadır (Atkinson, 1985).

2.3.7 Keton + OH radikali reaksiyonları

Kinetik çalışmalar, doymamış karbon-karbon bağı içermeyen ketonların, OH radikali ile, karbon-hidrojen bağlarından hidrojen atomu koparılmasıyla reaksiyona girdiklerini göstermektedir. Bunun gerçek nedeni, son yıllarda yapılan çalışmalar sonucu açıklanmıştır. Karbonil grubu, α -karbon atomuna bağlı olan karbon-hidrojen bağlarının reaktifliğini azaltmakta, fakat β -karbon atomuna bağlı olan karbon-hidrojen bağlarının reaktifliğini ise arttırmaktadır (Atkinson vd., 1982). Termokimyasal olarak bu beklenilmeyen bir sonuçtur. Çünkü Mc Millen ve Golden (1982), asetondaki primer karbon-hidrojen bağ kuvvetlerinin ve 2-bütenondaki sekonder karbon-hidrojen bağ kuvvetlerinin α -karbon atomundaki karbon-hidrojen bağ kuvvetine hiç bir arttırıcı etkisi olmadığını göstermiştir.

2.3.8 Alkol + OH radikali reaksiyonları

Alkollerin OH radikali ile yaptığı reaksiyonların gerek atmosfer kimyası ve gerekse yakıt kimyası açısından büyük önemi vardır (Wallington ve Kurylo, 1987). Son yıllarda bu reaksiyonlar biyolojik açıdan da önem kazanmaya başlamışlardır (Pardo vd., 1992). OH radikallerinin reaktifliği daha önce de belirtildiği gibi oldukça yüksektir. Alkollerin reaktifliği de düşünülürse alkol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonlarının önemi daha da büyür (Dunlop ve Tully, 1993). Son derece önemli olmalarına karşın, günümüzde alkol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonlarının kinetiğine ilişkin yeterli deneysel ve teorik bilgi mevcut değildir (Nelson vd., 1990). Kinetik açıdan bu reaksiyonların önemi mümkün olabilen pek çok reaksiyon yolunun bulunmasından kaynaklanmaktadır.

Literatürde mevcut bulunan deneysel bulgular, OH radikallerinin, alkoller ile hidrojen koparılması şeklinde reaksiyona girdiklerini göstermektedir (Atkinson ve Aschmann, 1995). Örnek olarak, metanol ile OH radikalının reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir (Atkinson, 1985).



OH radikalının düşük sayıda karbon atomu içeren alkoller ile yapmış olduğu reaksiyonlara ilişkin deneysel bilgi vardır. Ancak, yüksek sayıda karbon atomu içeren alkoller ile ilgili günümüzde yeterli bilgi mevcut değildir.

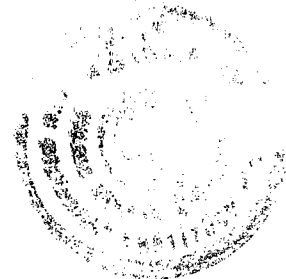
3. DNA VE OH RADİKALİ İLE REAKSİYONLARI

3.1 Giriş

Radyasyon sonucu zarar gören en önemli biyolojik molekül, DNA dır. Radyasyonun bu zararlı etkisi hücre ölümüne neden olur. Makromolekülde gözlenen en önemli bozunmalar, DNA bazlarının sıralarının değişmesi ve DNA zincirindeki kopmalar nedeniyle genetik özelliklerin değişmesidir.

Bu zararlı etkilerin bir kısmı düzeltilebildiği halde DNA daki çift sarmalın bozunması düzeltilememekte ve hücre ölümüne neden olmaktadır (Colson ve Sevilla, 1995a). Son yıllarda radyasyonun DNA ya etkisini tam olarak belirleyebilmek amacı ile yapılmış ve yapılmakta olan pek çok araştırma bulunmaktadır (Eatock vd., 1986; Jovanovic ve Simic, 1986; Alfassi, 1988; Cullis vd., 1990; Rao vd., 1991; Colson ve Sevilla, 1995b). Ancak değişik çalışmalar sonucu bulunan reaksiyon mekanizmaları birbirinden farklılık göstermektedir.

Radyasyonun, DNA üzerinde, tartışılmakta olan başlıca iki önemli etkisi bulunmaktadır (Alfassi, 1988). Birinci etki “doğrudan etki” dir. Doğrudan etki sonucu DNA iyonize olur ve birincil radikal iyonları oluşturur (Colson ve Sevilla, 1995b). Bu iyonlar daha sonra başka reaksiyonlar gerçekleştirerek DNA ya zarar verirler. İkinci etki DNA ya “dolaylı yoldan etki” dir. Radyasyon DNA yı kuşatan su moleküllerinde toplanır ve sonuçta OH, H ve e⁻ nin meydana gelmesine neden olur. Bazı çalışmacılara göre bu aktif tanecikler önce DNA bazlarına katılırlar, daha sonra bu katılım ürünleri DNA nın şeker ünitesi olan deoksiribozdan hidrojen kopararak çift sarmalın bozunmasına neden olurlar (Eatock vd., 1986; Jovanovic ve Simic, 1986; Cullis vd., 1990; Colson ve Sevilla, 1995b).



Bazı çalışmacılara göre ise aktif tanecikler doğrudan deoksiribozdan hidrojen koparırlar (Alfassi, 1988; Cullis vd., 1990; Rao vd., 1991; Pardo vd., 1992). Literatür bulguları radyasyonun DNA ya gerçek etkisinin OH radikalleri tarafından meydana getirildiğini bu aktif taneciklerin bazlara katılmak yerine deoksiribozdan doğrudan hidrojen kopararak, dolaylı bir mekanizma sonucu DNA daki çift sarmalın bozunmasına neden olduklarını göstermektedir (Alfassi, 1988; Pardo vd., 1992).

Bu bölümde DNA nın yapısı ve OH radikali ile yaptığı reaksiyonlar için günümüze dek önerilmiş olan mekanizmalar açıklanmıştır.

3.2 DNA nın Yapısı

DNA pek çok sayıda monomerden oluşan doğrusal bir biyomoleküldür. Canlı hücresinde bulunan en önemli nükleik asittir. Bu biyopolimer genetik bilginin depolandığı moleküldür. Hücre bölünmesiyle genetik özelliklerin nesilden nesile aktarılmasını sağlar. DNA sadece genetik bilginin depolandığı bir molekül olmayıp aynı zamanda bu bilgiyi protein sentezine de aktaran bir moleküldür.

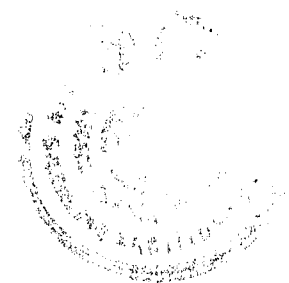
İlk olarak, 1869 yılında İsviçreli kimyacı Miescher nükleik asiti hücre çekirdeğinde gözlemlemiştir. Ancak 1950 li yıllara kadar, nükleik asitlerin başlıca bileşenleri, yapıları ve fonksiyonları belirlenememiştir. DNA nın biyolojik fonksiyonu 1943 yılında Amerikalı biyolog Avery tarafından bulunmuştur. DNA nın yapısı ise tam olarak 1953 yılında Watson ve Crick tarafından aydınlatılmıştır (Brown, 1972; Campbell, 1991).

Nükleik asitler başlıca iki gruba ayrılırlar :

- 1) Deoksiribonükleik Asitler, DNA
- 2) Ribonükleik Asitler, RNA

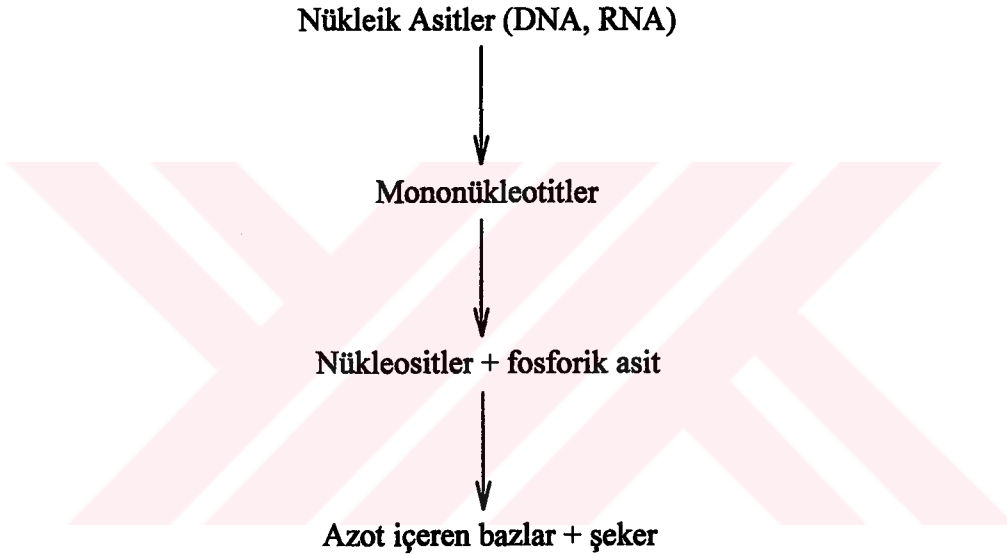
Her iki nükleik asit grubu da “nükleotit” adı verilen monomerlerin polimerize olması ile meydana gelmektedir. Bir nükleotit üç ayrı gruptan oluşmuştur :

- i) Fosfat
- ii) Şeker
- iii) Baz



Makromoleküler yapıda şeker ve fosfat üniteleri fosfodiester bağı ile birbirine bağlanarak molekülün ana omurgasını oluşturmakta, bazlar ise iki omurgayı birarada tutmaktadır. Nükleik asitler kendilerini oluşturan ünitelerin bir düzen içinde sıralanması ile meydana gelirler. DNA daki bazların dizilişi primer yapıyı oluşturur bu dizilişin aynı kalması ise genetik özelliklerin devamını sağlar (Gözükara, 1990).

Nükleik asitler sulu asit, baz veya özel bir enzim ile katalizlenerek hidroliz olur. Bunun sonucunda Şekil 3.1 de gösterildiği gibi, kendilerini oluşturan karakteristik parçalara ayrılırlar (Brown, 1972).

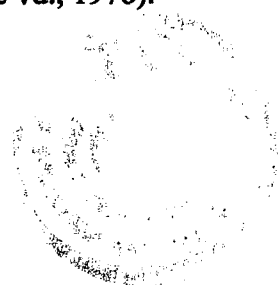


Şekil 3.1 Nükleik asitlerin hidroliz ürünleri

Aşağıda her karakteristik parçanın yapısı ve içerdiği gruplar detaylı olarak açıklanmıştır.

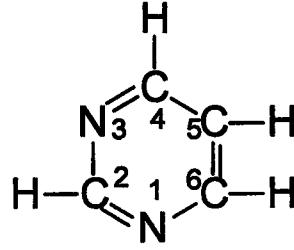
3.2.1 Bazlar

Nükleik asit bazları azotlu bazlar olup başlıca iki ayrı gruba ayrılırlar. Birinci grup “pirimidin bazları”, ikinci grup ise “pürin bazları”dır (White vd., 1978).



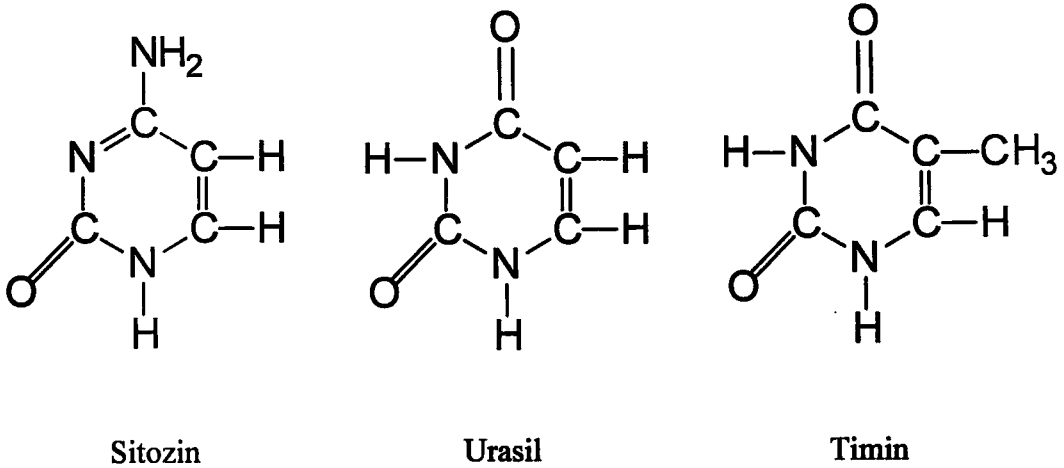
3.2.1.1 Pirimidin bazları

Pirimidin bazları, yapılarında iki azot atomu bulunan altılı bir halka yapısındadırlar. Pirimidin bazının ana yapısı Şekil 3.2 de gösterilmiştir. Nükleik asitlerin yapısında yer alan pirimidin bazları, pirimidin halkasındaki 2.,4. ve 5. karbon atomlarına bağlı hidrojen atomlarının yerine oksijen, amino ve metil gruplarının girmesiyle oluşmaktadırlar.



Şekil 3.2 Pirimidin bazının ana yapısı

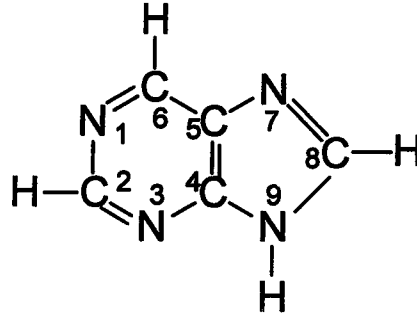
“Sitozin”, “urasil” ve “timin” nükleik asitlerde bulunan başlıca pirimidin bazlarıdır. Sitozin bütün nükleik asitlerde yer alan bir bazdır. Urasil ise sadece RNA da bulunur, DNA molekülünde yer almaz. Urasil’in tersine, timin DNA da yer alan bir pirimidin bazıdır. Pirimidin bazlarının yapıları Şekil 3.3 de gösterilmiştir.



Şekil 3.3 Pirimidin bazlarının yapıları

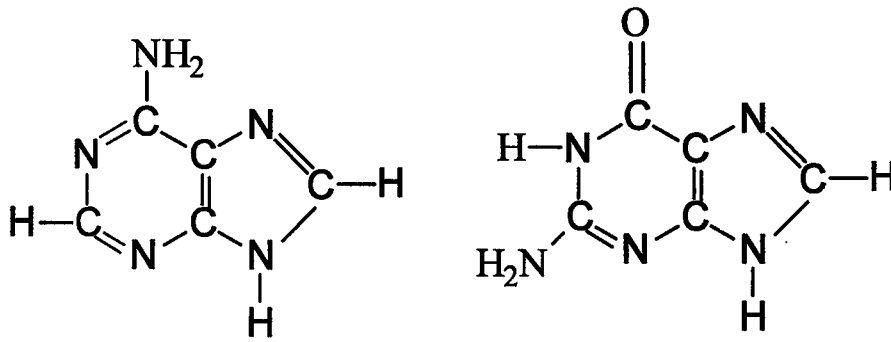
3.2.1.2 Pürin bazları

Pürin bazları birbirine bağlanmış, biri altılı pirimidin halkası, diğeri ise beşli imidazol halkası olmak üzere iki halkadan meydana gelmiştir. Pürin bazının ana yapısı Şekil 3.4 de gösterilmiştir.



Şekil 3.4 Pürin bazının ana yapısı

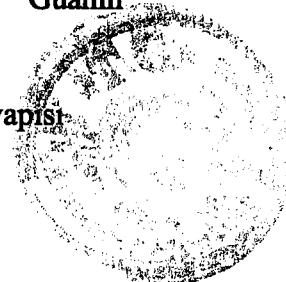
Nükleik asitlerin yapısında bulunan başlıca iki önemli pürin bazı vardır. Bu bazlar, “adenin” ve guanin” dir. Daha az rastlanan pürin bazları ise ksantin, hipoksantin ve ürik asittir. Adenin ve guanin’in yapıları Şekil 3.5 de gösterilmiştir. Serbest pürin ve pirimidin bazları suda çözünmezler. Hafif bazik bileşiklerdir ve bulundukları ortamın pH’ına bağlı olarak iki veya daha fazla tautomerik yapı gösterirler (Murray vd., 1991).



Adenin

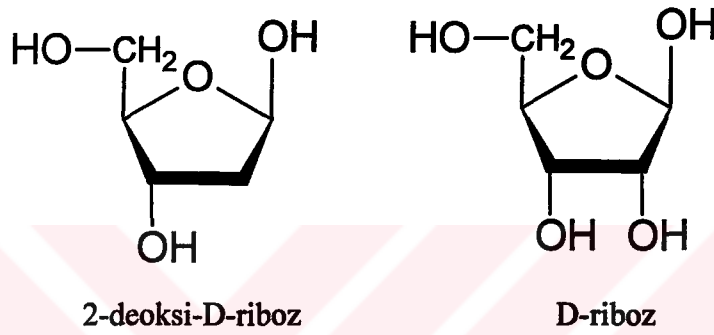
Guanin

Şekil 3.5 Pürin bazlarının ana yapısı



3.2.2 Şekerler

Şekerler, nükleik asitlerin ana omurgası boyunca yer alan ünitelerdir. DNA molekülünde “deoksiriboz” şekeri, 2-deoksi-D-riboz, RNA molekülünde ise “riboz” şekeri, D-riboz bulunmaktadır (Alberts vd, 1994). Her iki şeker de bir furan halkası içermektedir. Yapıları Şekil 3.6 da gösterilmiştir.



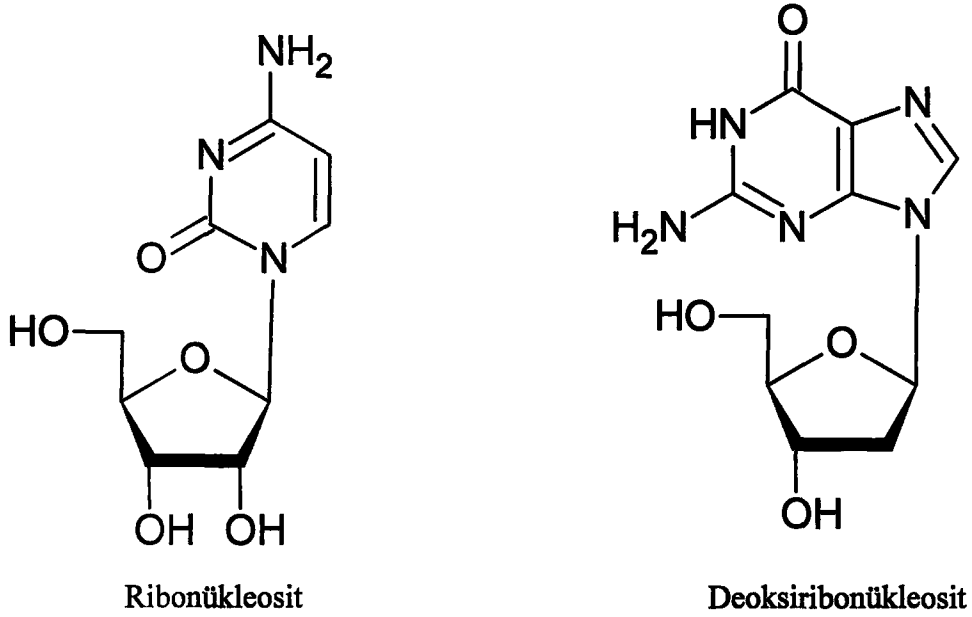
Şekil 3.6 Nükleik asitlerde bulunan şeker molekülleri

İki yapı arasında başlıca fark riboz şekerinin 2. karbon atomuna bağlı hidroksil grubundaki oksijenin deoksiriboz şekerinde bulunmamasıdır.

3.2.3 Nükleositler

Bir nükleosit, bir şeker ve bir baz grubunun kovalent olarak bağlanması ile oluşur. Nükleotit’den tek farkı fosfat grubu içermemesidir. Şeker, D-riboz olduğunda, meydana gelen nükleosit’e “ribonükleosit”, şeker D-deoksiriboz olduğunda ise “deoksiribo-nükleosit” denir (Murray vd., 1991). Şekil 3.7 de iki farklı nükleosit gösterilmiştir.





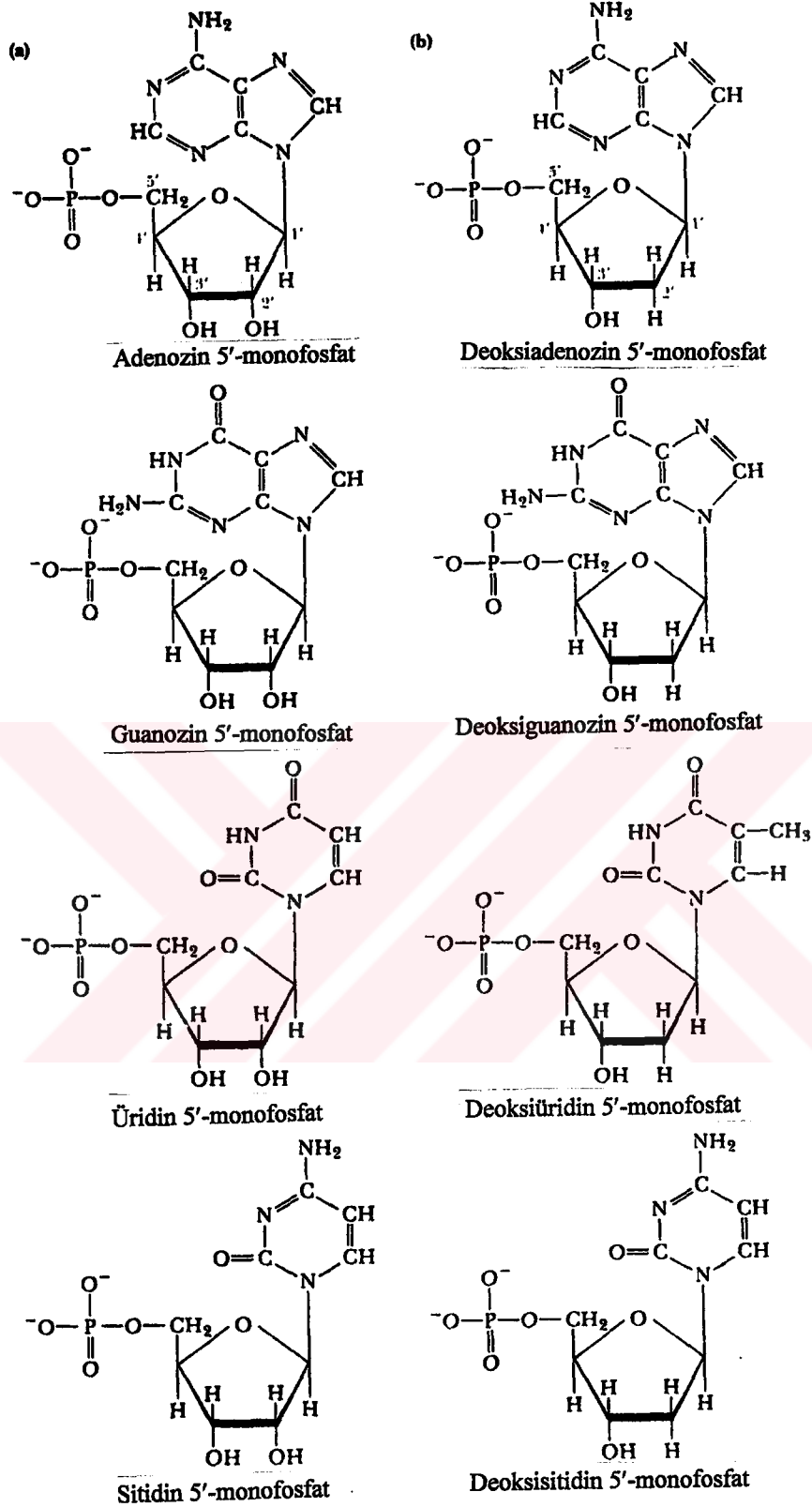
Şekil 3.7 Ribonükleosit ve deoksiribonükleosit'in yapıları

Şekilden de görüldüğü gibi, bağlanma, şekerin 1. karbonu ile pirimidin bazının 1. azotu veya pürin bazının 9. azotu arasında olur. Diğer bir deyişle, şeker her zaman bazın azot atomuna bağlanır.

3.2.4 Nükleotitler

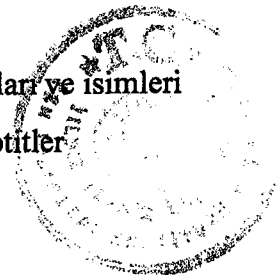
Nükleotitler, nükleositlerin fosfat esterleridir. Fosforik asit, pentozun hidroksillerinden biriyle esterleşerek nükleotitleri meydana getirir (Wood vd., 1981). Riboz da üç tane, deoksiriboz da ise iki tane serbest hidroksil grubu bulunmaktadır. Genel olarak fosforik ester bu hidroksillerden herhangi biri tarafından meydana getirilebilir. Hücreden hücreye bazı değişiklikler olmakla birlikte en çok bulunan ester 5-monofosfatdır. Bu bileşikler Şekil 3.8 de gösterilmiştir.





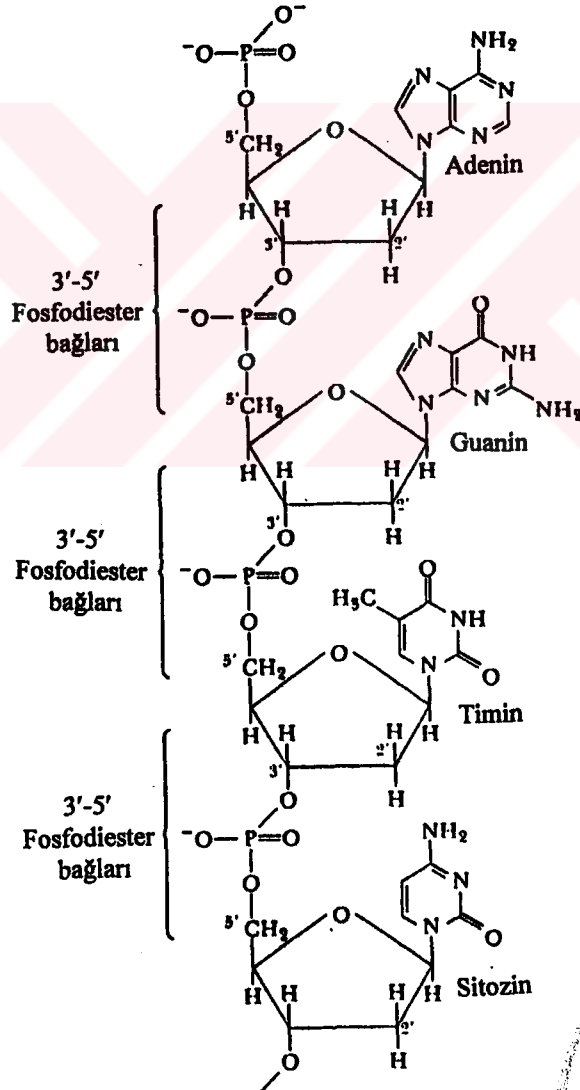
Şekil 3.8 Yaygın olarak bulunan nükleotitlerin yapıları ve isimleri

a) Ribonükleotitler, b) Deoksiribonükleotitler

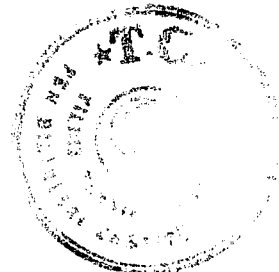


Yukarıda da belirtildiği gibi, nükleotitin üç parçasından biri olan fosfat grubu, D-deoksiribozun 5. karbon atomuna bağlı olan OH grubundaki hidrojen yerine bağlanır. Birden fazla nükleotitin birbirine bağlanması ile nükleik asit, RNA ve DNA zinciri oluşur. Bu durumda ; her fosfat grubu komşu şeker ünitesinin 3. karbon atomuna bağlı olan OH grubundaki hidrojen yerine takılır (Wood vd., 1981).

Şekil 3.9 da DNA zincirinin bir parçası gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi şeker-fosfat omurgası zincir boyunca tekrarlanmaktadır. DNA molekülünün çift sarmal yapısı vardır. İki polinükleotit zinciri birbiri etrafına sarılmaktadır. İki zincirin bazları arasında hidrojen bağları oluşmakta, iki zincir bu bağlar yardımı ile birarada kalmaktadır. Birbirine bağlanmış olan baz grupları molekülün eksenine dik olan düzlemlerde yer alırlar.

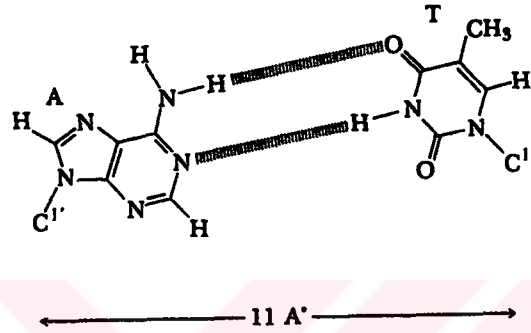


Şekil 3.9 DNA zincirinin bir parçası

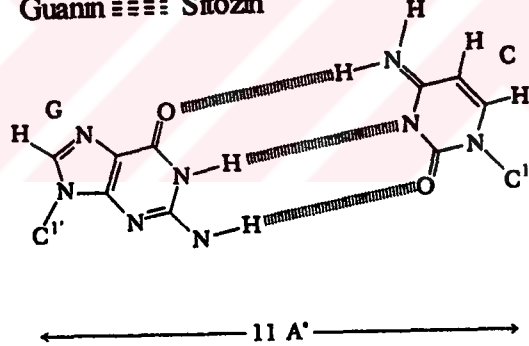


DNA molekülündeki bazların bağlanışları gelişigüzel değildir. Belirli bazlar birbirleri ile hidrojen bağı yaparlar. Adenin, timin ile, guanin ise sitozin ile hidrojen bağı meydana getirir. Şekil 3.10 da da görüldüğü gibi adenin-timin (A-T) baz çifti iki hidrojen bağı, guanin-sitozin (G-C) baz çifti ise üç hidrojen bağı içermektedir. Bu nedenle ; guanin-sitozin baz çiftlerini daha çok içeren DNA molekülleri daha dayanıklıdır (Sedivy ve Joyner, 1992).

Adenin==== Timin



Guanin==== Sitozin



Şekil 3.10 DNA baz çiftleri

Çift sarmalı oluşturan iki şeker-fosfat omurgasının ortalama iç çapı 1.1 nm dir. İki zincirdeki birbiri ile hidrojen bağı yapan bazlar arasındaki uzaklık, A-T ve G-C, baz çiftleri için aynıdır ve bu uzaklık 1.1 nm dir. Bu nedenle adı geçen baz çiftleri çift sarmalın içinde bulunabilecek büyüklüktedir. Çift sarmalın dış çapı ise 2 nm dir. Sarmalın bir tam dönüşü için geçerli olan uzaklık, eksen boyu 3.4 nm dir ve bu uzunluk 10 tane baz çifti içerir.

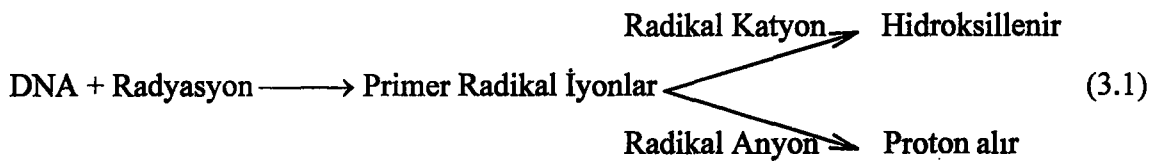
İki zinciri meydana getiren atomlar çift sarmalın oluşturduğu hacmi tam olarak doldurmazlar. Arada kalan boşluklar ilaç aktif maddelerinin ve polipeptidlerin yerleşerek DNA ya bağlanacakları en önemli yerlerdir (Campbell, 1991).

3.3 Radyasyon Etkisi - DNA + OH Radikali Reaksiyonları

Radyasyonun DNA molekülüne büyük ölçüde zarar verdiği uzun yıllardır bilinen bir gerçektir. Radyasyon etkisi sonucu hücre ölümü gerçekleştiğinden, son yıllarda, etki mekanizmasının belirlenmesi için konuya ilişkin pek çok deneysel ve teorik çalışma yapılmıştır (Eatock vd., 1986; Jovanovic ve Simic, 1986; Alfassi, 1988; Cullis vd., 1990; Pardo vd., 1992; Rao vd., 1991; Colson ve Sevilla, 1995a, b). Yapılan çalışmalarda esas olarak, radyasyonun DNA molekülüne olan zararlı etkisi OH radikalleri cinsinden açıklanmaktadır. Daha önceki bölümlerde de anlatıldığı gibi, radyasyonun DNA'ya başlıca iki mekanizma sonucu etki ettiği saptanmıştır. Bu etkiler aşağıdaki bölümlerde ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

3.3.1 Radyasyonun DNA'ya doğrudan etkisi

Radyasyonun DNA molekülüne doğrudan etkisi sonucunda primer radikal iyonlar oluşur. Oluşan bu radikal iyonlardan radikal katyonlar hidroksillenir, radikal anyonlar ise proton alır (Colson ve Sevilla, 1995b).

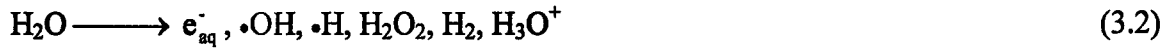


Radyasyonun DNA'ya doğrudan etkisi sonucunda en büyük miktarda meydana gelen ürün, e^- - baz katılım ürünleridir. Bu radikal anyonlar proton katılması ile reaksiyona girerek yeni radikaller oluştururlar. DNA bazlarında meydana gelen bu radikallerin varlıkları deneysel olarak saptanmıştır (Colson ve Sevilla, 1995a). Çok reaktif olan bu radikaller daha sonra

DNA daki şeker grubundan bir hidrojen kopararak çift sarmalın bozunmasına neden olan şeker radikallerini meydana getirirler.

3.3.2 Radyasyonun DNA'ya dolaylı etkisi

Radyasyonun DNA'ya etkisini açıklayan ikinci mekanizmada, radyasyon DNA'ya doğrudan etki etmek yerine, DNA moleküllerini kuşatan su moleküllerine etki eder.



Suyun iyonlaşması sonucu meydana gelen bu aktif taneciklerden DNA'ya etki eden en önemli tanecik OH radikalleridir (Rao vd., 1991; Cullis vd., 1990). OH radikalının DNA'ya etkisine ilişkin literatürde önerilmiş olan iki değişik reaksiyon yolu bulunmaktadır. Bazı çalışmacılar (Eatock vd., 1986; Jovanovic ve Simic, 1986; Cullis vd., 1990; Colson ve Sevilla, 1995b) OH radikalının DNA'ya katıldığını, bazıları (Alfassi, 1988; Rao vd., 1991; Pardo vd., 1992; Colson ve Sevilla, 1995a) ise DNA'dan H kopardığını öne sürmüşlerdir. İlk çalışmalarda OH radikalının, başlangıçta DNA'daki şeker grubu olan deoksiriboz'a katıldığı düşünülmüş fakat sonraları mekanizma OH'ın katıldığı esas grubun baz olduğu şeklinde açıklanmıştır. Önerilen bu mekanizmaya göre OH radikalının baz grubuna katılması ile OH-baz katılım ürünleri, baz, oluşmakta; daha sonra bu radikaller (3.3) denkleminde gösterildiği gibi komşu şeker grubundan bir hidrojen kopararak karbon merkezli yeni radikaller oluşturmaktadırlar.



Yeni oluşan bu radikaller hızlı bir şekilde DNA'nın parçalanmasına neden olmaktadır. Bu mekanizmadaki en önemli nokta OH grubunun bazın hangi karbonu ile bağ yaptığıdır.

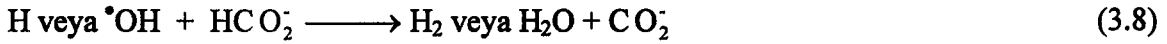
Çünkü OH'ın bağlandığı yer, meydana gelen radikallerin redoks özelliklerini etkiler ve bu şekilde de DNA omurgasındaki şekerden hidrojen kopararak çift sarmalı bozup bozmayacaklarını belirler. Bu nedenle; OH radikalinin bazın hangi noktasına takıldığını belirleyebilmek için pek çok araştırma yapılmıştır (Eatock vd., 1986; Jovanovic ve Simic, 1986; Colson ve Sevilla, 1995b). Ancak deneysel çalışmalar, OH-baz katılım ürünlerinin sadece varlıklarını belirleyebilmekte, OH'ın katıldığı karbonun hangi karbon olduğunu belirleyememektedir. OH'ın bağlandığı karbon atomunun yerine ilişkin bilgiler kuantum mekaniksel hesaplamalara dayanmaktadır. Çalışmaların sonuçları, OH grubunun sitozin ve timinin C5-C6 çifte bağına katıldığını, OH'ın en büyük olasılıkla C5'e bağlandığını göstermektedir. Bazlara OH katılmasının sonucunda 6-il ve 5-il radikalleri oluşmaktadır. 6-il radikalleri indirgeyici özelliğe, 5-il radikalleri ise oksitleyici özelliğe sahiptirler (Alfassi, 1988). Eatock vd., (1986) teorik olarak OH radikalinin sitozin ile olan reaksiyonunu incelemişler ve sonuç olarak OH'ın C6'ya bağlandığını, fakat çözücü etkisi nedeni ile meydana gelen moleküllerarası hidrojen bağlarının C5 katılım ürününü de dayanıklı hale getirdiklerini saptamışlardır. Timin ile ilgili olarak yapılan bir çalışmada ise OH grubunun 5. karbona bağlanarak indirgeyici özellikte bir 6-il radikali meydana getirdiği belirlenmiştir (Jovanovic ve Simic, 1986). Diğer taraftan, gerek deneysel ve gerekse kuantum mekaniksel çalışmalar OH grubunun, guanin ve adeninin hangi karbonuna takıldığını belirleyememektedir (Colson ve Sevilla, 1995b). Bunun nedeni pürin-OH katılım ürünlerinin ünimoleküler reaksiyonlar meydana getirmeleridir. Ancak pürin bazlarındaki yük dağılımına göre elektrofilik karakterde olan OH radikali için en uygun yerlerin, elektronca zengin olan C4 ve C5 olduğu öne sürülmektedir.

Önerilen ikinci reaksiyon yolu, OH radikallerinin deoksiribozdan hidrojen kopararak çift sarmalın bozunmasına neden olduğu şeklindedir. Deoksiribozun radyasyon sonucu bozunması deneysel olarak incelenmiş ve gerçekten de radyasyon sonucu oluşan OH radikallerinin deoksiriboza etki ettikleri saptanmıştır (Rao vd., 1991). Oksijenli ortamlarda radyasyon etkisi ile sudan meydana gelen elektronlar ve hidrojen atomu süperoksit radikallerinin meydana gelmesine neden olur. N₂O içeren çözeltilerde elektron OH radikaline dönüşür.





Ortamda format iyonları bulunduğunda ise bütün radikaller süperoksit radikaline dönüşürler.

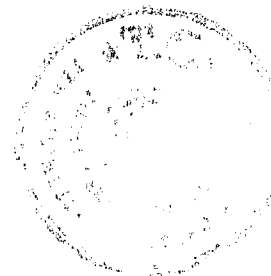
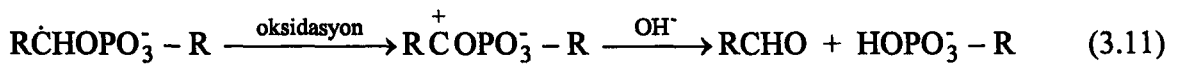
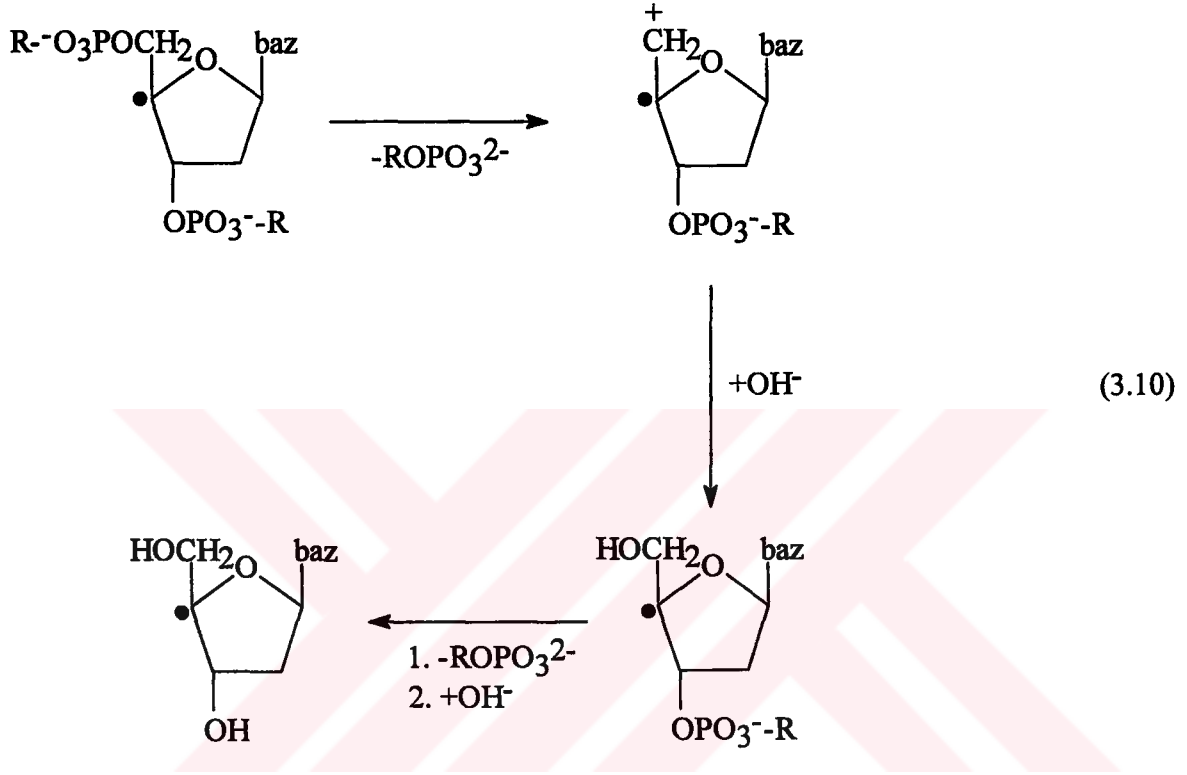


Yapılan denemede, deoksiriboz çözeltisi değişik gazlarla doyurulmuş ve radyasyon sonucu ortamda bulunan radikaller belirlenmiştir. N₂O ile doyurulmuş formatlı çözeltilerde sadece CO₂⁻, N₂O + O₂ ile doyurulmuş formatlı çözeltilerde ise O₂⁻ iyonlarının varlığı saptanmış ve bu iki radikalın deoksiriboza etki etmediği belirlenmiştir. Çözelti N₂ ve hava ile doyurulduğunda e⁻ nin etkisiz olduğu, N₂O ile doyurulduğunda ise deoksiriboza tek etki eden radikalın OH radikali olduğu bulunmuştur. Ayrıca O₂ nin bu reaksiyonu hızlandırmadığı da elde edilen diğer bir bulgudur.

OH radikallerinin deoksiribozdan bir hidrojen koparması sonucunda şeker radikalleri oluşur. OH radikallerinin deoksiribozun hangi hidrojenini kopardığını belirlemek için pek çok araştırma yapılmış fakat tam olarak hangi hidrojenin koparıldığı bulunamamıştır. Deneysel olarak yapılan inceleme sonuçlarında C1, C2, C3 ve C5'in varlıkları saptanmıştır. Şeker radikalleri üzerinde yapılan ab initio çalışmalar ise, enerji açısından en büyük olasılıkla C1 radikallerinin oluşacağını göstermektedir (Colson ve Sevilla, 1995a).

Son yıllarda yapılan çalışmalar OH radikalının DNA'ya gerçek etkisinin deoksiribozdan hidrojen koparılması olduğunu kesinlikle ortaya koymuştur (Alfassi, 1988; Pardo vd., 1991). Sonuçta meydana gelen şeker radikalinde bir β-fosfat eliminasyonu gerçekleşmekte ve çift sarmal bozulmaktadır. Hidrojen koparılmasından sonra meydana gelen reaksiyonlar,

radikalden doğrudan doğruya veya radikalın oksitlenmiş ürününden fosfat eliminasyonu şeklindedir. Örneğin deoksiribozun 4-il radikali, 3. ve 5. karbonundaki fosfatları (3.10) denkleminde gösterildiği gibi iki aşamada dışarılar ve sonuçta halkanın açılarak bazın kopmasına neden olur. H koparılması sonucunda deoksiribozdan bir 5-il radikali meydana geldiğinde ise, fosfat dışarılanması radikalın oksitlenmesinden sonra gerçekleşir.



4. MOLEKÜLER ORBİTAL HESAPLAMALARI

4.1 Giriş

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

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

$$E = \frac{\int \Psi^* H \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \quad (4.1)$$

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

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

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

Ab initio hesaplamalarda, dalga fonksiyonu için bir model seçilir ve Schrödinger denklemi sadece ana sabitler ve atom numaraları kullanılarak çözülür. Yöntemin güvenilirliği dalga fonksiyonu için seçilen modele bağlıdır. Ancak, büyük moleküller için hassas ab initio hesaplamalarının yapılması bilgisayar kaynakları bakımından çok yüksek maliyet gerektirir. Bu nedenle; daha çok sayıdaki molekülün yapısını belirleyebilmek için “yarı

ampirik yöntemler” geliştirilmiştir. Bu yöntemler, bazı yaklaşımlara göre Hamilton operatörünün basitleştirilmiş şeklini kullanırlar. Aynı zamanda, deneysel bulgulara dayalı özel parametrelere ihtiyaç vardır.

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

4.2 Schrödinger Denklemi

Bir molekülün Schrödinger denklemi en kısa yazılış biçimi ile;

$$H \psi = E \psi \quad (4.2)$$

dır (Hanna, 1981). Moleküler sistemin Hamilton operatörü, elektronların ve çekirdeklerin kinetik enerji operatörleri, molekülde yer alan tüm yüklü tanecikler arasındaki elektrostatik etkileşimler, çekirdeklerin ve elektronların spin ve orbital hareketlerinden kaynaklanan manyetik momentler arasındaki etkileşimleri içerir. Bu nedenle, moleküler orbital hesaplamaları yapılırken moleküle ait olan Hamilton operatörünün tamamı kullanılmaz. 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;

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{i=1}^n (Z_{\mu} / r_{\mu i}) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n 1 / r_{ij} \quad (4.3)$$

şeklini alır (Lowe, 1993). Bu eşitlikte i ve j altıkları n tane elektron için, μ ise N tane çekirdek için kullanılmıştır. Eşitlik (4.3) deki birinci terim elektronların kinetik enerjisini,

ikinci terim çekirdekler ile elektronlar arasındaki Coulomb çekme enerjisini, üçüncü terim ise elektronlar arasındaki itme enerjisini göstermektedir. Diğer taraftan çekirdekler arasındaki itme enerjisi bu eşitliğe konulmamıştır. Çekirdekler arasındaki itme enerjisi;

$$V_{nn} = \sum_{\mu=1}^{N-1} \sum_{\nu=\mu+1}^N (Z_{\mu}Z_{\nu} / r_{\mu\nu}) \quad (4.4)$$

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

4.3 Born-Oppenheimer Yaklaşımı

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

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

Buna göre moleküler dalga fonksiyonu,

$$\Psi = \Psi_N \cdot \Psi_e \quad (4.5)$$

şeklinde yazılabilir. Burada, Ψ_N çekirdeklerin hareketini gösteren nükleer dalga fonksiyonu, Ψ_e ise elektronların hareketini gösteren elektronik dalga fonksiyonudur. Ψ_N ihmal edilirse moleküler dalga fonksiyonu olarak sadece Ψ_e kullanılabilir. Born-

Oppenheimer yaklaşımının kullanılması ile molekülün enerjisi,

$$E = \int \Psi^* H \Psi d\tau \quad (4.6)$$

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

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

4.4 Varyasyon Teoremi

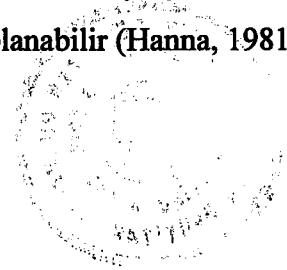
Bu teorem molekülün gerçek dalga fonksiyonu yerine uygun olan yaklaşık bir fonksiyonun kullanılmasını sağlar.

Schrödinger denkleminin özelliğinden dolayı, Eşitlik (4.6)'da ψ yerine yaklaşık bir dalga fonksiyonu kullanılır ise (4.7) eşitliğindeki integralin değeri molekülün normal halindeki enerjisinden daima daha büyük olur.

$$\int \Phi^* H \Phi d\tau > E_0 \quad (4.7)$$

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

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



4.5 Atomik Orbitallerin Lineer Kombinasyonu, (LCAO) Yöntemi

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

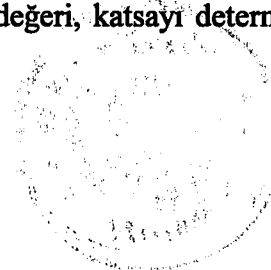
Bu yöneme göre, bir molekülde bulunan çekirdekler birbirlerinden çok uzak mesafelerde iseler kovalent bağları oluşturan elektronların atomik orbitallerde bulundukları kabul edilir. Bu nedenle, LCAO metodunda molekülün dalga fonksiyonu, kendisini oluşturan atomların dalga fonksiyonlarının toplamı olarak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

$$\psi = C_1\chi_1 + C_2\chi_2 + \dots + C_n\chi_n \quad (4.8)$$

Burada, ψ moleküler orbital dalga fonksiyonu, $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n$ atomik orbital dalga fonksiyonları, $C_1, C_2, \dots, C_n$ ise katsayılarıdır. Bu eşitlikte gerçek dalga fonksiyonuna en yakın dalga fonksiyonunun bulunması için $C_1, C_2, \dots, C_n$ katsayılarının uygun şekilde belirlenmesi gerekir. Molekülün normal haldeki enerjisi minimum değerindedir. Bu nedenle, dalga fonksiyonunun katsayıları enerjiyi minimum yapacak şekilde belirlenir. Bunun için de önce molekülün enerjisi hesaplanır. Molekülün Schrödinger denklemi (4.2) eşitliğinde olduğu gibidir. Bu eşitliğin her iki tarafı ψ^* ile çarpılır, $-\infty, +\infty$ arasında integral alınır ve enerji, E çözülür ise;

$$E = \frac{\int \Psi^* H \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \quad (4.1)$$

olduğu bulunur. Moleküler orbital dalga fonksiyonu ψ 'nin (4.8) eşitlikliğindeki karşılığı yerine konulup gerekli düzenlemeler yapıldıktan sonra ; elde edilen denklemler homojen bir denklem sistemi oluştururlar. Bu denklemleri sağlayan E değeri, katsayı determinantı sıfıra eşitlenerek bulunur.



$$\begin{vmatrix}
 H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots\dots\dots & H_{1n} - ES_{1n} \\
 H_{21} - ES_{21} & & & \\
 H_{31} - ES_{31} & & & \\
 \vdots & & & \\
 H_{n1} - ES_{n1} & & H_{nn} - ES_{nn} &
 \end{vmatrix} = 0 \quad (4.9)$$

Bu determinanta molekülün “seküler determinanı” denir. (4.9) eşitliği ile gösterilen seküler determinantta;

$$H_{ij} = \int \chi_i H \chi_j d\tau \quad (4.10)$$

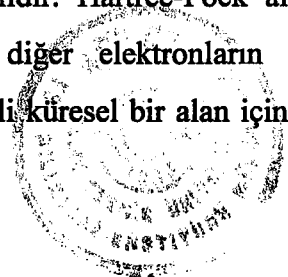
$$S_{ij} = \int \chi_i \chi_j d\tau \quad (4.11)$$

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’nin yazılışına bağlıdır.

4.6 Hartree-Fock Alan, HF-SCF Yöntemi

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

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



hareket ettiğidir. Bu yaklaşım kullanılarak Schrödinger denklemi sadece bu elektron ve ortalama potansiyel enerji için çözülür. Bu çözümde, kürenin içindeki toplam elektrik yükünün elektronun yerine bağlı olduğu, elektron ile çekirdek arasındaki uzaklık 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 hesaplamalar atom veya moleküldeki tüm elektronlar için tekrarlanır. Birinci hesaplama aşamasının sonunda moleküldeki tüm elektronlar için geliştirilmiş dalga fonksiyonları elde edilir. Bu fonksiyonlar kullanılarak ortalama potansiyel enerji hesaplanır ve hemen ardından ikinci hesaplama aşamasına geçilir. Hesaplamalara, bir aşama sonunda elde edilen geliştirilmiş dalga fonksiyonları aşamanın başlangıcındaki dalga fonksiyonları ile aynı kalıncaya kadar devam edilir.

4.6.1 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,

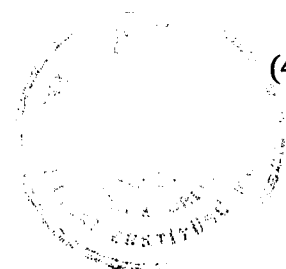
$$\Phi_i = \sum_j c_{ij} \chi_j \quad (4.12)$$

şeklinde yazılabilir. Varyasyon teoreminin kullanımı ile Schrödinger denklemi,

$$F\Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \quad (4.13)$$

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

$$F(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\mu} (z_{\mu} / r_{\mu 1}) + \sum_{j=1}^n (2J_j - K_j) \quad (4.14)$$



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

$$J_j = \int \Phi^*(2)(1/r_{12})\Phi_j(2)d\tau(2) \quad (4.15)$$

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

$$K_j\Phi_i(1) = \int \Phi_j^*(2)(1/r_{12})\Phi_i(2)d\tau(2)\Phi_j(1) \quad (4.16)$$

şeklinde yazılabilir.

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



4.6.2 Toplam elektronik enerji

Hartree-Fock eşitliğindeki ϵ_i ;

$$\epsilon_i = \int \Phi_i^* F \Phi_i d\tau \quad (4.17)$$

integrali ile hesaplanır. Bu integralin sonucunda;

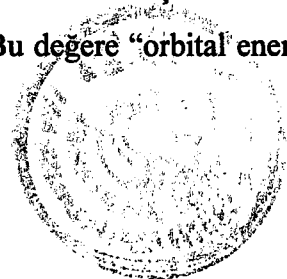
$$\epsilon_i = H_{ii} + \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (4.18)$$

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;

$$J_{ij} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_i J_j \Phi_i d\tau \quad (4.19)$$

$$K_{ij} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_i K_j \Phi_i d\tau \quad (4.20)$$

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



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

$$E_{elec} = \sum_{i=1}^n [2\varepsilon_i - \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij})] \quad (4.21)$$

4.6.3 Kısıtlanmış ve kısıtlanmamış Hartree-Fock hesaplama yöntemleri

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

4.7 Yarı Ampirik Yöntemler

4.7.1 Giriş

Şimdiye kadar açıklanmış olan hesaplama yöntemlerinin çok sayıda elektron içeren büyük moleküllere uygulanması imkansızdır. Moleküldeki elektron ve çekirdek sayısı arttıkça 3

ve 4 merkezli iki elektron integrallerinin sayısı çok fazlalaşır. Bilgisayarın gelişimi ab initio hesaplamaların yapılabilmesini sağlamış olsa da polimer ve biyolojik moleküller gibi düzinelerce atom içeren büyük moleküller için bu yöntemler hala kullanılmamaktadır. Bu nedenle yarı ampirik yöntemlerin geliştirilmesi zorunlu olmuştur.

Yarı ampirik yöntemler bazı yaklaşımlara ve deney sonuçlarına dayalı olan bazı parametrelere ihtiyaç duyarlar. Bu yöntemler, Hartree-Fock SCF hesaplama yönteminin, esasına dayanırlar. Bazı yaklaşımlar yapılarak Fock matrisinin hesaplaması kolaylaştırılmıştır. Yöntemlerin güvenilirliği herşeyden önce parametrelerin doğru olmasına bağlıdır. Günümüzde yarı ampirik yöntemler yaygın olarak kullanılan popüler yöntemler olmakla birlikte yeterli deneysel bilginin olmaması uygulamalarında problemler çıkarmaktadır. Ayrıca parametrelerin optimize edilmesi çok fazla zaman almakta, birden fazla parametrenin aynı anda optimize edilmesi bazı zorluklar çıkarmaktadır. Çünkü bazı parametreler birbirine bağlıdır. Biri optimize edilirken yapılan değişiklik diğer parametrelerinde değişmesine neden olur.

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

4.7.2 π Yaklaşımı

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

4.7.3 Hückel moleküler orbital (HMO) yöntemi

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

$$S_{ij} = \int \chi_i \chi_j d\tau \quad (4.11)$$

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

$$i = j, S_{ij} = \int \chi_i \chi_j d\tau = 1 \quad (4.22)$$

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

$i = j$ için,

$$H_{ij} = \int \chi_i H \chi_j d\tau \quad (4.10)$$

veya

$$H_{ji} = \int \chi_j H \chi_i d\tau \quad (4.23)$$

integralleri “Coulomb integralleri” olarak isimlendirilir. Coulomb integralleri, elektronların i veya j atomunun atomik orbitalindeki enerjisini gösterir. Bu enerjiye,

molekülde bulunan diğer çekirdeklerin etki etmediği kabul edilir. Coulomb integrali α ile sembollendir;

$$H_{ii} = \alpha \quad (4.24)$$

α çekirdeğin elektrik yüküne ve orbitalin cinsine bağlıdır.

i ve j farklı atomlar olduğunda ;

$$i \neq j \quad H_{ij} = \int X_i H X_j d\tau = \beta \quad (4.25)$$

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

$$H_{ij} = 0 \quad (4.26)$$

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.

4.7.4 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 ihmalî 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.

$$dS = \chi_A \chi_B dV \quad (4.27)$$

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

CNDO'da kullanılan yaklaşımlar aşağıda sıralanmıştır ;

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

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



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

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

$$V_{AB} = Z_B \cdot \gamma_{AB} \quad (4.28)$$

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,

$$E_{AB} = Z_A \cdot Z_B / R_{AB} \quad (4.29)$$

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

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

$$E_{H_1H_2} = \frac{1}{R_{12}} - V_{AB} \quad (4.30)$$

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

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



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

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

4.7.5 Diferansiyel çakışmanın kısmi ihmalı (INDO)

Yukarıda açıklandığı gibi diferansiyel çakışmanın tümüyle ihmal edilmesi radikallerdeki değişik spin durumları arasındaki farkı gösterememektedir. Bu eksikliği gidermek amacıyla diferansiyel çakışmanın tümüyle değil kısmen ihmal edilmesinin daha doğru olacağı öne sürülmüştür (Stewart, 1990). Literatürde INDO adı ile bilinen diferansiyel çakışmanın kısmi ihmalı 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).

4.7.6 İki atomlu diferansiyel çakışmanın ihmalı (NDDO)

Şimdiye kadar açıklanmış yöntemlerin hiçbirisi paylaşılmamış iki elektron çifti arasındaki itmeyi gösteremez. İki atomlu diferansiyel çakışmanın ihmalı, NDDO, yönteminde, tüm iki elektron iki merkez integralleri aynen bırakılmıştır. Bu kabul Fock matrisini

karmaşıklştırmakla birlikte, paylaşılmamış elektron çiftleri arasındaki itmeyi gösterebilir hale getirmiştir. Bu işlem her bir çift ağır atom için 2 elektron, 2 merkez integralleri sayısını 100 katı kadar arttırmıştır. Her ağır atomda 4 tane valens atomik orbitali bulunur, bu da 10 ayrı çift demektir. Sonuç olarak her iki atom için 100 tane 4 atomik orbital serisi meydana gelir (Stewart, 1990).

Bu yöntem ancak bilgisayar yardımı ile uygulanabilir. Fakat yöntemin iki önemli hatası vardır. Genel olarak geometri optimizasyonu için pratik bir yöntem değildir. Bu yöntem kullanılarak geometri optimizasyonu yapılabilse dahi elde edilen sonuçlar doğru olmaz. Bu da hesaplamının 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.

4.7.7 Geliştirilmiş diferansiyel çakışmanın kısmi ihmali (MINDO)

1975 yılında Dewar ve arkadaşları MINDO/3 yöntemini yayınlamışlardır (Clark, 1985). Bu yöntem daha önce kullanılan yöntemlere göre çok önemli bir gelişmeyi sağlamıştır. MINDO/3 yönteminin yaklaşımlarda kullandığı parametreler çok iyi optimize edilmiştir. Dewar'ın MINDO/3'ü geliştirmesindeki amaç çok sayıda elemente uygulanabilecek genel bir yarı ampirik yöntem elde etmektir. İlk olarak MINDO/3 ile bu hedefe ulaşılmıştır. Bu konuda yapılan çalışma çok yüksek bir maliyet gerektirmiş ve ancak 3. denemede uygulanabilir bir model elde edilmiştir. Daha önce geliştirilmiş olan MINDO, MINDO/2, MINDO/2' unutulmuşlardır.

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

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

$$E_{AB} = (1-a) Z_A Z_B \gamma_{AB} + a (Z_A \cdot Z_B / R_{AB}) \quad (4.31)$$

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.

$$a = \alpha_{AB} e^{-R_{AB}} \quad (4.32)$$

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

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

4.7.8 İki atomlu çakışmanın geliştirilmiş ihmali (MNDO)

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

MNDO'da kullanılan parametreler 34 bileşiğin deneysel bilgilerinden elde edilmiştir. Parametreler ; oluşum ısıları, dipol momentleri, iyonizasyon potansiyelleri ve moleküler geometrileri, deneysel sonuçlara uygun olacak biçimde optimize edilerek bulunmuştur. MNDO, MINDO/3'e kıyasla kesinlikle çok daha iyi bir yöntemdir. Rezonans integralinde ve çekirdek-çekirdek itmesinde iki atomlu parametreleri kullanmak yerine, MNDO tamamen tek atomlu parametreleri kullanmaktadır (Clark, 1985).

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

1983 yılında ilk MOPAC paket programı yazılmıştır(Stewart, 1990). İlk yazılan programda hem MINDO/3 hem de MNDO yöntemleri mevcuttur. Hesaplamalar sonucunda kısıtlanmış



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

4.7.9 Austin modeli 1 (AM1)

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

$$\Delta E_{AB} = Z_A \cdot Z_B / R_{AB} \sum_i^4 \left[a_i(A) e^{-b_i(A)[R_{AB}-c_i(A)]^2} + a_i(B) e^{-b_i(B)[R_{AB}-c_i(B)]^2} \right] \quad (4.33)$$

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'dır. 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.

4.7.10 Parametrik yöntem numara 3 (PM3)

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

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

4.7.11 Yarı ampirik yöntemlerin kıyaslanması

Her yöntemi kullanırken bu yöntemlerin birbirlerine göre zayıf ve kuvvetli oldukları yanları belirlemede yarar vardır. İlk ortaya çıktığında MINDO/3 çok büyük bir başarı olarak kabul edilmiştir. Sonuçlarının hassaslığı o günlerde kullanılan yarı ampirik yöntemlerin hiçbirisi ile kıyaslanmayacak kadar iyiydi. Hızlı sonuç vermesi de hesaba katıldığında MINDO/3 popüler bir yöntem 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, 1990).

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

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

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

4.7.11.1 Oluşum ısıları

Genel olarak üç yöntemde gerçeğe oldukça yakın oluşum ısıları vermektedirler.



Tablo 4.1 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

Tablo 4.1 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.

Tablo 4.1 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).

4.7.11.2 Geometrik parametreler

Üç yöntemde moleküllerin normal haldeki geometrileri oldukça hassas olarak hesaplamaktadır. Yöntemlerdeki ortalama hata Tablo 4.2 de özetlenmiştir.

Tablo 4.2 Yarı ampirik yöntemlerin ortalama hatalarının karşılaştırılması

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

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

4.7.11.3 İyonizasyon potansiyelleri

İyonizasyon potansiyelleri üç yöntemde de Koopman teoremine göre hesaplanır (Turro, 1978). Bu teoriye göre kabalı kabuklu sistemlerde iyonizasyon potansiyeli orbital enerjisinin ters işaretlisine eşittir. İyonizasyon potansiyellerindeki hata incelendiğinde belirli bir düzen gözlenmemektedir. Tablo 4.3 de iyonizasyon potansiyellerindeki ortalama hatalar kıyaslamalı olarak verilmiştir (Zerner, 1990).

Tablo 4.3 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

256 bileşik için yapılan inceleme sonucunda ortalama hatalar MNDO yönteminde 0.78 eV, AM1 yönteminde 0.61 eV ve PM3 yönteminde 0.57 eV dur. 0.57 eV luk ortalama hata 13.1 kcal/mol'e karşı gelir. İyonizasyon potansiyelleri nötral bir molekülden bir elektronun uzaklaştırılması için gerekli olan enerjiyi gösterir (Moore, 1983). Organik katyonlar için Tablo 4.1 de gösterilen oluşum ısısındaki hata iyonizasyon potansiyelindeki hata ile aynı büyüklüktedir.

4.7.11.4 Dipol momentler

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

Bir moleküldeki elektron yoğunluğu dağılımının ölçüsü dipoldür. Dipol momentler atomlarda elektron yoğunluklarına dayanılarak hesaplanır (Castellan, 1983). Nitro grupları içeren organik maddeler için MINDO/3 ile hesaplanan dipol momentler AM1 ile hesaplanandan çok daha doğrudur. Fakat genel olarak AM1 ile hesaplanmış olan dipol momentdeki hatalar MNDO ve PM3 ile hesaplanandan daha küçüktür (Zerner, 1990). Tablo 4.4 de yöntemler arasındaki hatalar karşılaştırılmıştır.

Tablo 4.4 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

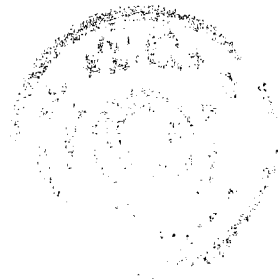
125 bileşik için hesaplanmış olan ortalama hatalar AM1 için 0.35 D, PM3 için 0.38 D ve MNDO için 0.45 D dir.

4.7.11.5 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).



5. KURAMSAL ÇALIŞMA

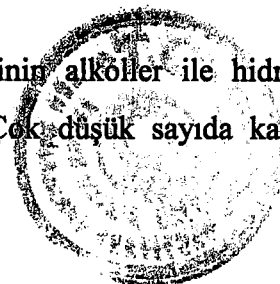
5.1 Giriş

Bu çalışmada, alifatik alkollerin OH radikali ile yaptıkları reaksiyonların kinetiği teorik olarak incelenmiştir. Alkol + OH radikali reaksiyonları, atmosfer kimyası ve yakıt kimyası açısından olduğu kadar biyolojik açıdan da çok önemli olan reaksiyonlardır. Ayrıca, iki reaktanın da reaktifliğinin yüksek oluşu bu reaksiyonların önemini daha da arttırmaktadır. Son derece önemli olmalarına karşın günümüzde alkol + OH radikali reaksiyonlarının kinetiğine ilişkin yeterli deneysel ve teorik bilgi mevcut değildir (Nelson vd., 1990). Kinetik açıdan bu reaksiyonların ilginç yanı olası reaksiyon yollarının sayısının fazlalığıdır.

OH radikallerinin alkollerle yapmış oldukları reaksiyonlar son yıllarda biyolojik açıdan da önemli olmaya başlamışlardır. Radyasyon sonucu oluşan OH radikalleri, canlıların yapı taşı olan DNA'nın deoksiriboz ünitesinden hidrojen kopararak dolaylı bir mekanizma ile çift sarmalın bozulmasına ve sonuçta hücre ölümüne neden olurlar (Alfassi, 1988; Cullis vd., 1990). Alkol molekülleri DNA'nın deoksiriboz ünitesine diğer bir deyişle, şeker kısmına benzeyen model moleküller olarak kullanılabilirler (Pardo vd., 1991). Literatürde, günümüze dek, bu amaçla sadece metanol ve etanolün model olarak kullanıldığı ve OH radikali ile yaptıkları reaksiyonların kinetiğinin incelendiği saptanmıştır (Pardo vd., 1992).

Bu çalışmada, karbon sayısı sırası ile birden beşe kadar arttırılarak, öncelikle düz zincirli alifatik alkollerin OH radikali ile reaksiyonları incelenmiş, ancak DNA'nın yapısında bulunan şeker molekülünün, siklik yapıda olması nedeni ile 3-5 karbonlu siklik yapıdaki alifatik alkollerin de OH radikali ile yapmış olduğu reaksiyonların kinetiği aynı yöntem ile incelenmiştir.

Literatürde mevcut bulunan deneysel bulgular OH radikallerinin alkoller ile hidrojen koparılması şeklinde reaksiyona girdiklerini göstermektedir. Çok düşük sayıda karbon



atomu içeren alkol reaksiyonları için deneysel bilgi mevcuttur. Fakat yüksek sayıda karbon içeren alkoller ile ilgili günümüzde yeterli bilgi mevcut değildir (Atkinson ve Aschmann, 1995).

Bu çalışmada 8 adet alifatik alkolün, OH radikalleri ile farklı hidrojenlerine göre yapmış oldukları olası 31 adet reaksiyonun kinetiği incelenmiştir. Bu amaçla, her reaksiyon için reaktiflerin, ürünlerin ve geçiş konumu komplekslerinin öncelikle kuantum mekaniksel yarı ampirik AM1 ve PM3 yöntemleri ile moleküler orbital hesaplamaları yapılarak geometrileri optimize edilmiştir. Elde edilen optimum geometrik parametreler kullanılarak her yapının titreşim frekansları, termodinamik ve elektronik özellikleri hesaplanmıştır. Daha sonra kuantum mekaniksel hesaplama sonuçlarına dayanılarak her reaksiyonun ayrı ayrı hız sabiti ve aktivasyon enerjisi Geçiş Konumu Teorisinin kullanımı ile beş farklı sıcaklık için hesaplanmıştır. Elde edilen hız sabitleri kıyaslanarak her alkol molekülünün OH radikali ile yaptığı reaksiyon için en olası reaksiyon yolu saptanmıştır.

Çalışmanın son kısmında OH radikalleri ile reaksiyon hızları incelenmiş olan 8 adet alifatik alkolün teorik olarak hesaplanmış ve en olası reaksiyon yoluna ait olan farklı hız sabitlerini, alkollerin moleküler özellikleri cinsinden açıklayabilmek amacı ile iki ayrı QSAR çalışması yapılmıştır.

5.2 Kuramsal Yöntemler

5.2.1 Moleküler orbital hesapları

Bu çalışmada incelenmiş olan tüm alkol + OH reaksiyonlarının moleküler orbital hesaplamaları, daha önce Bölüm 4 de açıklanmış olan kuantum mekaniksel yarı-ampirik AM1 ve PM3 yöntemleri ile yapılmıştır. Hesaplamalarda MOPAC 6 paket programı kullanılmış (Stewart, 1990) ve tüm hesaplamalar bir INTEC marka Pentium 100 PC'de gerçekleştirilmiştir.



5.2.1.1 Programın çalışma esası

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

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

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

5.2.1.2 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.

Tablo 5.1 Siklopentanol molekülünün Z-matrisi

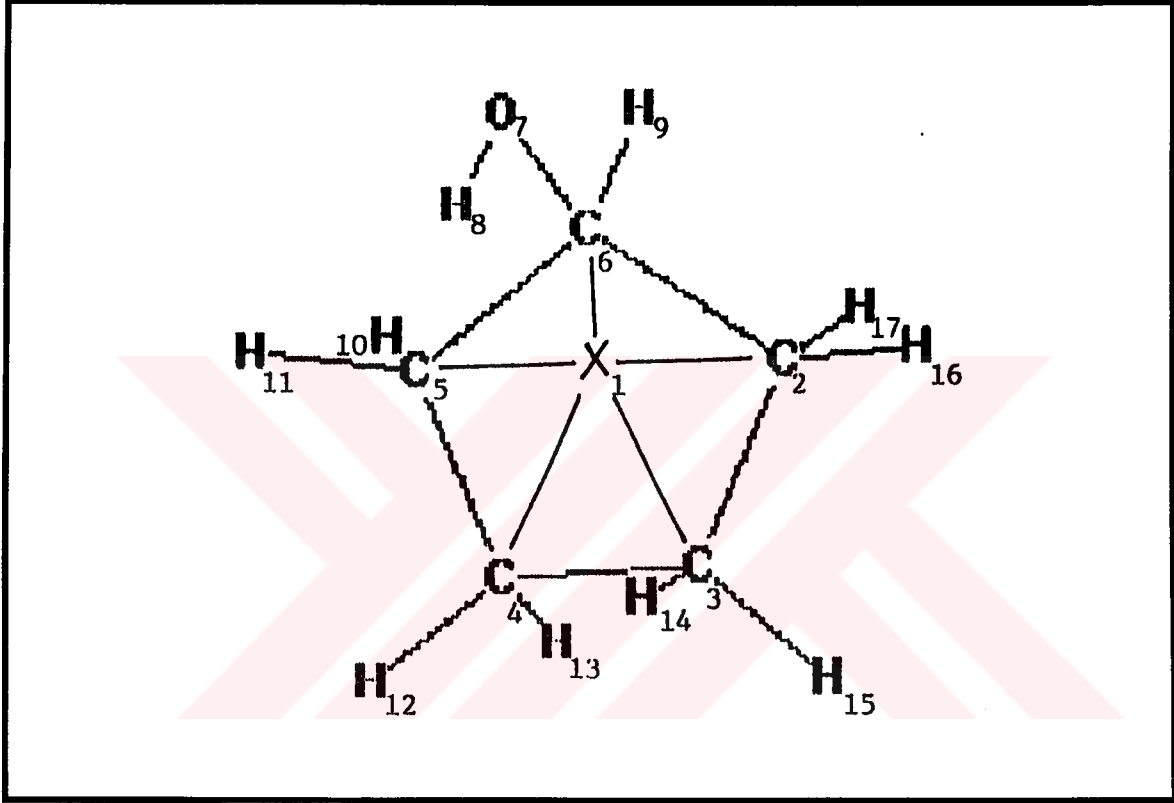
PM3 PRECISE GNORM=0.1									
XX	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.210000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.590000	1	61.000000	1	0.000000	0	1	2	0
C	1.590000	1	58.000000	1	180.000000	1	1	3	2
C	1.210000	1	61.000000	1	180.000000	1	1	4	2
C	0.850000	1	90.000000	1	180.000000	1	1	5	3
O	1.420000	1	111.000000	1	-120.000000	1	6	5	2
H	0.960000	1	104.000000	1	57.000000	1	7	6	5
H	1.120000	1	109.500000	1	120.000000	1	6	7	5
H	1.120000	1	109.500000	1	120.000000	1	5	6	4
H	1.120000	1	109.500000	1	-120.000000	1	5	6	4
H	1.120000	1	109.500000	1	120.000000	1	4	5	6
H	1.120000	1	109.500000	1	-120.000000	1	4	5	6
H	1.120000	1	109.500000	1	-120.000000	1	3	4	2
H	1.120000	1	109.500000	1	120.000000	1	3	4	2
H	1.120000	1	109.500000	1	120.000000	1	2	3	6
H	1.120000	1	109.500000	1	-120.000000	1	2	3	6
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

Tablo 5.1 den de görüldüğü gibi, Z-matrisinin ilk satırına gerekli olan anahtar kelimeler yazılmıştır. Bu anahtar kelimeler ile programa hangi yöntemle göre, neyin hesaplanması gerektiği anlatılır. Matrisin ikinci ve üçüncü satırlarına program kullanıcısı tarafından istenilen isim veya numaralar yazılabilir, bu iki satır hesaplamalar sırasında program tarafından dikkate alınmaz. Dördüncü satır ve bu satırı takip eden her satır moleküldeki atomların konumlarını anlatan satırlardır. Tüm moleküldeki atomlar tanımlandıktan sonra Z-matrisinin bittiğini belirtmek üzere son satıra sıfır yazılır.

Dördüncü satırdan başlayarak atomlara ait geometrik bilgiler belirli bir kurala göre yazılır. Birinci sütuna atomların sembolleri, ikinci sütuna bağlı olduğu atoma olan bağ uzunluğu yazılır. Dördüncü sütunda bağ açıları, altıncı sütuna ise 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.

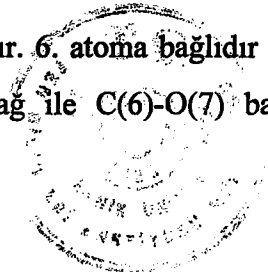


Şekil 5.1 Siklopentanol molekülünün geometrik modeli

Aşağıda; siklopentanol için Z-matrisinin yazılışı ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Siklik bir yapıda olduğundan, atomların geometrik konumlarını tam olarak bilgisayara verebilmek amacı ile Şekil 5.1’de gösterildiği gibi hayali bir X atomu kullanılmıştır. Bu atom halkanın orta noktasına yerleştirilmiş ve koordinatları (0,0,0) olarak matrisin dördüncü satırına yazılmıştır. Şekil 5.1’de gösterilen sıra numaralarına göre, sırası ile diğer atomların geometrik parametreleri (Benson, 1976) matrisin diğer satırlarına aşağıda açıklandığı gibi yazılmıştır.



1. **Atom** : Molekülde tanımlanan ilk atom, XX sembolü ile gösterilen hayali atomdur. Tablo 5.1 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 1.21 Å olarak hesaplanmıştır.
3. **Atom** : Karbon atomudur. Sembolü 6. satır 1. sütunda yer alır. 1. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1.59 Å olarak hesaplanmıştır. XX atomu ile yaptığı bağ ile C(2)-XX bağı arasındaki açı 61° olarak bulunmuştur.
4. **Atom** : Karbon atomudur. Sembolü 7. satır 1. sütunda yazılıdır. 1. atoma bağlıdır ve aralarındaki uzaklık 1.59 Å olarak hesaplanmıştır. Hayali atom ile yapmış olduğu bu bağ C(3)-XX bağı ile 58° lik bir açı yapmaktadır. Ancak, 4. atomun konumunu tam olarak belirleyebilmek için üçüncü bir parametreye gerek vardır. Bu parametre “dihedral açı” dır. Bu açı, moleküle XX-C(3) doğrultusunda bakılarak çizilen Newman izdüşümünde C(4)-XX ile C(2)-XX bağları arasındaki 180° lik açıdır.
5. **Atom** : Karbon atomudur. Sembolü 8. satır 1. sütunda yazılıdır. 1. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1.21 Å olarak hesaplanmıştır. XX atomu ile yaptığı bağ ile C(4)-XX bağı arasındaki açı 61° olarak hesaplanmıştır. 2. atom olan karbona göre dihedral açısı 180° dir.
6. **Atom** : Karbon atomudur. Sembolü ve geometrik parametreleri 9. satırda yer almaktadır. 1. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 0.85 Å olarak hesaplanmıştır. XX atomu ile yaptığı bağ ile C(5)-XX bağı arasındaki açı 90° dir. 3. karbon atomuna göre dihedral açısı 180° dir.
7. **Atom** : Oksijen atomudur. Sembolü 10. Satır 1. sütunda yazılıdır. 6. karbon atomuna bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1.42 Å olarak alınmıştır. C(6) atomu ile yaptığı bağ ile C(5)-C(2) bağı arasındaki açı 111° dir. 2. karbon atomuna göre dihedral açısı -120° dir.
8. **Atom** : Sekizinci atom hidrojen atomudur. Sembolü ve geometrik parametreleri 11. satırda yazılıdır. 7. atoma bağlıdır ve aralarındaki uzaklık 0.96 Å dur. O(7) atomu ile yaptığı bağ ile O(7)-C(6) bağı arasındaki açı 104° dir. 5. atoma göre dihedral açısı 57° olarak hesaplanmıştır.
9. **Atom** : Hidrojen atomudur. Sembolü 12. satır 1. sütunda yer alır. 6. atoma bağlıdır ve aralarındaki uzaklık 1.12 Å dur. C(6) atomu ile yaptığı bağ ile C(6)-O(7) bağı arasındaki açı 109.5° dir. 5. atoma göre dihedral açısı 120° dir.

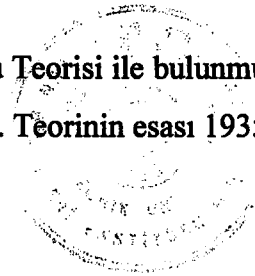


- 10. Atom :** Hidrojen atomudur. Sembolü 13. satır 1. sütunda yer alır. 5. karbon atomuna bağlıdır ve aralarındaki uzaklık $1.12 \text{ \AA}$ dur. C(5) atomu ile yaptığı bağ ile C(6)-C(5) bağı arasındaki açı 109.5° dir. 4. atoma göre dihedral açısı 120° dir.
- 11. Atom :** Hidrojen atomudur. Sembolü 14. satır 1. sütunda yer alır. 5. karbon atomuna bağlıdır ve aralarındaki uzaklık $1.12 \text{ \AA}$ dur. C(5) atomu ile yaptığı bağ ile C(6)-C(5) bağı arasındaki açı 109.5° dir. 4. atoma göre dihedral açısı -120° dir.
- 12. Atom :** Hidrojen atomudur. Sembolü 15. satır 1. sütunda yer alır. 4. atoma bağlıdır ve aralarındaki uzaklık $1.12 \text{ \AA}$ dur. C(4) atomu ile yaptığı bağ ile C(4)-C(5) bağı arasındaki açı 109.5° dir. 6. karbon atomuna göre dihedral açısı 120° dir.
- 13. Atom :** Hidrojen atomudur. Sembolü 16. satır 1. sütunda yer alır. 4. atoma bağlıdır ve aralarındaki uzaklık $1.12 \text{ \AA}$ dur. C(4) atomu ile yaptığı bağ ile C(4)-C(5) bağı arasındaki açı 109.5° dir. 6. karbon atomuna göre dihedral açısı -120° dir.
- 14. Atom :** Hidrojen atomudur. Sembolü 17. satır 1. sütunda yer alır. 3. atoma bağlıdır. 3. atom ile aralarındaki uzaklık $1.12 \text{ \AA}$ dur. C(3) atomu ile yaptığı bağ ile C(3)-C(4) bağı arasındaki açı 109.5° dir. 2. karbon atomuna göre dihedral açısı 120° dir.
- 15. Atom :** Hidrojen atomudur. Sembolü 18. satır 1. sütunda yer alır. 3. atoma bağlıdır. 3. atom ile aralarındaki uzaklık $1.12 \text{ \AA}$ dur. C(3) atomu ile yaptığı bağ ile C(3)-C(4) bağı arasındaki açı 109.5° dir. 2. karbon atomuna göre dihedral açısı -120° dir.
- 16. Atom :** Hidrojen atomudur. Sembolü 19. satır 1. sütunda yer alır. 2. atoma bağlıdır ve aralarındaki uzaklık $1.12 \text{ \AA}$ dur. C(2) atomu ile yaptığı bağ ile C(2)-C(3) bağı arasındaki açı 109.5° dir. 6. atoma göre dihedral açısı 120° dir.
- 17. Atom :** Hidrojen atomudur. Sembolü 20. satır 1. sütunda yer alır. 2. atoma bağlıdır ve aralarındaki uzaklık $1.12 \text{ \AA}$ dur. C(2) atomu ile yaptığı bağ ile C(2)-C(3) bağı arasındaki açı 109.5° dir. 6. atoma göre dihedral açısı -120° dir.

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

5.2.2 Geçiş konumu teorisi

Bu çalışmada incelenen reaksiyonların hız sabitleri Geçiş Konumu Teorisi ile bulunmuştur. Bu teori istatistik mekanik yöntemlere dayanan bir kinetik teoridir. Teorinin esası 1935



yılında Eyring tarafından öne sürülmüş ve daha sonraları geliştirilmiştir (Moore, 1983).

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



reaksiyonu için bu dengeye ait olan denge sabiti;

$$K_{\dagger} = \frac{C^{\dagger}}{C_A \cdot C_B} \quad (5.2)$$

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.

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

$$\text{Hız} = \nu \cdot C^{\dagger} \quad (5.3)$$

şeklinde yazılabilir. (5.2) eşitliğinden geçiş konumu kompleksinin konsantrasyonu;

$$C^{\dagger} = K_{\dagger} \cdot C_A \cdot C_B \quad (5.4)$$

çözülür ve (5.3) eşitliğinde yerine konulursa ürünlerin oluşum hızı;

$$\text{Hız} = \nu \cdot K_{\dagger} \cdot C_A \cdot C_B \quad (5.5)$$

olarak bulunur. Diğer taraftan, reaksiyon denklemi;





olarak yazıldığında reaksiyon hızı;

$$\text{Hız} = k \cdot C_A \cdot C_B \quad (5.7)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikte, k reaksiyon hız sabitini göstermektedir. (5.5) ve (5.7) eşitliklerinin karşılaştırılması sonucu,

$$k = \sqrt{\cdot} \cdot K_{\ddagger} \quad (5.8)$$

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

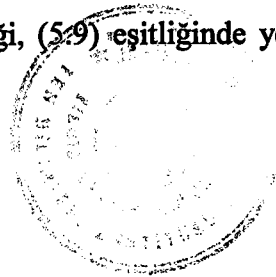
Denge sabiti istatistik mekanik yöntemlere göre partiyon fraksiyonlarının kullanımı ile hesaplanır (Levine, 1988). (5.2) eşitliğindeki $K_{\ddagger}$ denge sabiti partiyon fonksiyonları cinsinden;

$$K_{\ddagger} = \frac{q'_{\ddagger}}{q'_A \cdot q'_B} \quad (5.9)$$

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

$$q' = q \cdot e^{-E_a/kT} \quad (5.10)$$

eşitliği ile tanımlanır. Bu eşitlikte, E_a , aktivasyon enerjisini, geçiş konumu kompleksi ile reaktanların sıfır noktası enerjileri arasındaki farkı, q ise sıfır noktası enerjisine göre moleküler partiyon fonksiyonunu göstermektedir. (5.10) eşitliği, (5.9) eşitliğinde yerine konulursa denge sabiti;



$$K_{\ddagger} = \frac{q_{\ddagger}}{q_A \cdot q_B} \cdot e^{-E_a/RT} \quad (5.11)$$

olarak elde edilir.

Partisyon fonksiyonları moleküler hareketlere göre çarpanlara ayrılırlar. Buna göre geçiş konumu kompleksinin partisyon fonksiyonu;

$$q_{\ddagger} = q_{\text{tit}} \cdot q^{\ddagger} \quad (5.12)$$

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

$$q_{\text{tit}} = \frac{k.T}{h \cdot \nu} e^{-h\nu / 2kT} \quad (5.13)$$

şeklinde yazılabilir. ν çok küçük olduğunda $h \nu / k T \ll 1$ dir. Bu durumda e'li terim bire indirgendiğinden,

$$q_{\text{tit}} = \frac{k.T}{h \cdot \nu} \quad (5.14)$$

olur ve (5.12) eşitliği

$$q_{\ddagger} = \frac{k.T}{h \cdot \nu} q^{\ddagger} \quad (5.15)$$

şeklini alır. $q_{\ddagger}$ 'ın bu karşılığının kullanılması ile,



$$K^\ddagger = \frac{k.T}{h \cdot \sqrt{q_A \cdot q_B}} \cdot e^{-E_a/RT} \quad (5.16)$$

olduğu elde edilir. $K^\ddagger$;

$$K^\ddagger = \frac{q^\ddagger}{q_A \cdot q_B} \cdot e^{-E_a/RT} \quad (5.17)$$

olarak tanımlanırsa,

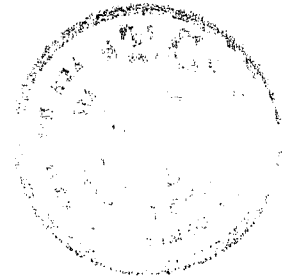
$$k = \frac{k.T}{h} \cdot K^\ddagger \quad (5.18)$$

olduğu bulunur. Bu eşitlik Eyring eşitliği olarak bilinir (Alberty ve Silbey, 1992). Denge sabiti, $K^\ddagger$, reaktanların ve aktifleşmiş kompleksin partiyon fonksiyonları yardımıyla hesaplanır. (5.17) eşitliği (5.18) eşitliğinde yerine konulursa,

$$k = \frac{k.T}{h} \cdot \frac{q^\ddagger}{q_A \cdot q_B} \cdot e^{-E_a/RT} \quad (5.19)$$

olduğu bulunur.

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



5.2.3 QSAR çalışmaları

Bu çalışmada ; OH radikalleri ile 8 adet alifatik alkolün yaptığı reaksiyonların hızları teorik olarak incelenmiştir. Hesaplamalar sonucu elde edilen farklı hız sabitlerini alkollerin moleküler özellikleri cinsinden açıklayabilmek amacı ile iki ayrı QSAR çalışması yapılmıştır.

QSAR (kantitatif yapı-aktivite bağıntısı) çalışmaları, Hammett ve Taft'ın geliştirdiği modeller üzerinde yapılan çalışmaların bir uzantısıdır (Nirmalakhandan ve Speece, 1988). Bu çalışmalar, bilgisayarların gelişimi ile, özellikle 1965 yılında IBM 360 serisinin hizmete girmesi ile büyük bir hız kazanmıştır. QSAR adı çalışmaların başlangıcı olan 1962 yıllarında, sadece biyolojik uygulamalar için kullanılırken bugün organik kimya, ilaç kimyası, polimer kimyası ve çevre kimyası gibi pek çok bilim alanında yapılan çalışmaları kapsamaktadır. İlk olarak biyokimyada enzim reaksiyonlarının mekanizmalarını açıklamak için Hammett eşitliğinden yararlanılmıştır (Hansch, 1994). QSAR çalışmalarının esas amacı, değişik organik bileşiklerin büyük 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 olur. Sübstitüentin özelliklerine göre organik bileşik belirli reaksiyonlara ya daha yavaş ya da daha hızlı olarak girer. Bunun nedeni, sübstitüentin aromatik halkadaki karbon atomlarını ve bulunan diğer sübstitüentleri elektriksel olarak etkilemesidir. Bu etki, endüktif, rezonans ve polarizasyon etkileri gibi bileşenlerin bir toplamıdır. Belirli bir sübstitüente ait her etkiden gelen katkıyı belirlemek için sübstitüe benzen türevlerinin fizikokimyasal özellikleri ölçülmüştür. Bu katkı Hammett katsayısı ile gösterilir. 1968 yılına kadar σ 'nın 43 değişik şekli tanımlanmıştır (Hansch, 1994). Bugün artık σ , σ^0 , σ^- ve σ^+ olmak üzere dört Hammett katsayısına ihtiyaç olduğu kesindir. Fakat σ 'nın endüktif ve rezonans

bileşenlerine nasıl ayrılacağı henüz bir kesinlik kazanmamıştır. Ayrıca, σ 'nın gelişimi sırasında ileri bilgisayar yöntemleri de henüz gelişmemiştir.

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

Bu çalışmada, incelenen 8 adet alifatik alkolün OH radikalleri ile yaptıkları reaksiyonların hızlarına ilişkin iki ayrı QSAR eşitliği türetilmiştir. Bu eşitliklerin birinde, dolu olan en yüksek enerjili orbitalin enerjisi, E_{HOMO} , ve yük yoğunluğu σ diğerinde ise karbon-hidrojen bağının dissosiasyon enerjisi DH ve titreşim frekansları ν moleküler indis olarak kullanılmıştır.

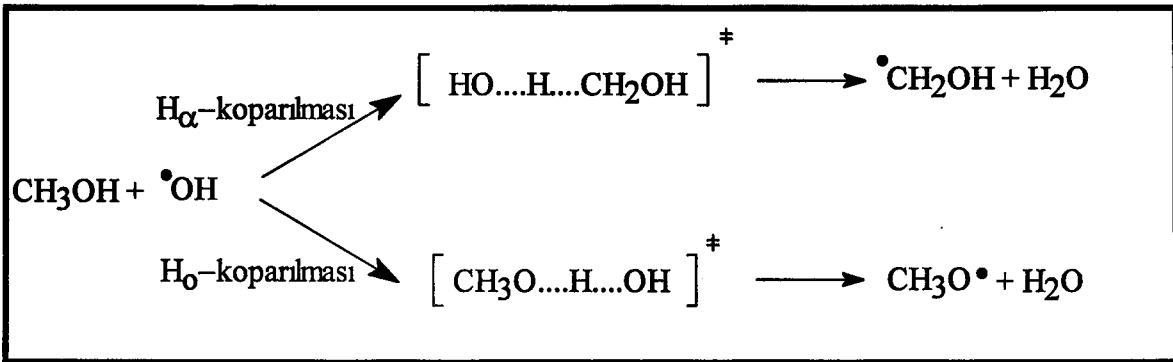
5.3 Hesaplamalar

Bu çalışmada daha önceki bölümlerde de belirtildiği gibi DNA’nın şeker kısmına benzer model molekül olarak seçilen alifatik alkollerin hidroksil radikalleri ile yapmış oldukları reaksiyonların kinetiği teorik olarak incelenmiştir. Kinetik hesaplamaları yapabilmek için önce aynen deneysel bir kinetik çalışmada olduğu gibi reaktan molekülleri hazırlanmıştır. Bu hazırlık aşaması deneysel çalışmalarda bir saflaştırma işlemidir. Teorik çalışmalarda ise moleküllerin kuantum mekaniksel moleküler orbital hesapları yapılarak en düşük enerjili konumlarının bulunması işlemidir. Aynı şekilde çalışmanın ikinci aşamasında reaksiyon ürünleri için moleküler orbital hesaplamaları 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.

5.3.1 İncelenen reaksiyonlar

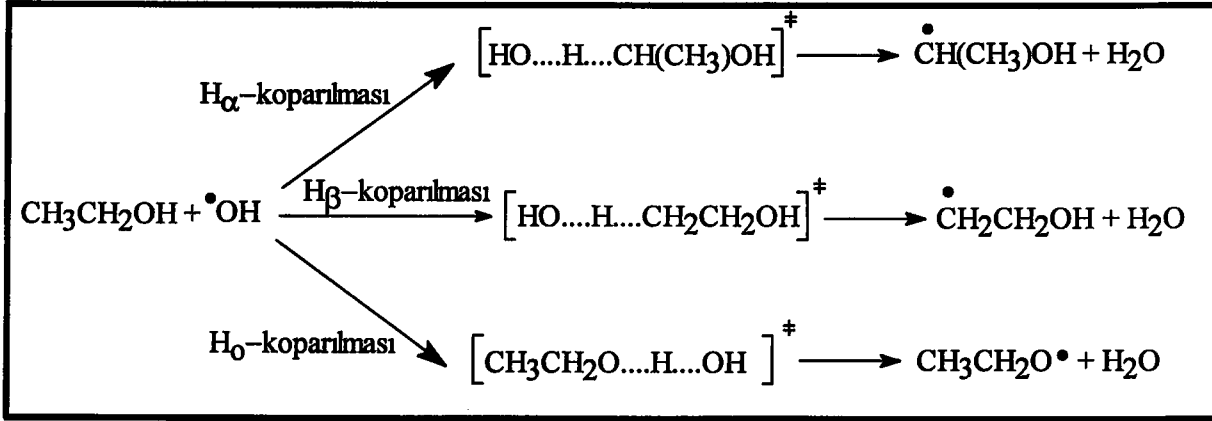
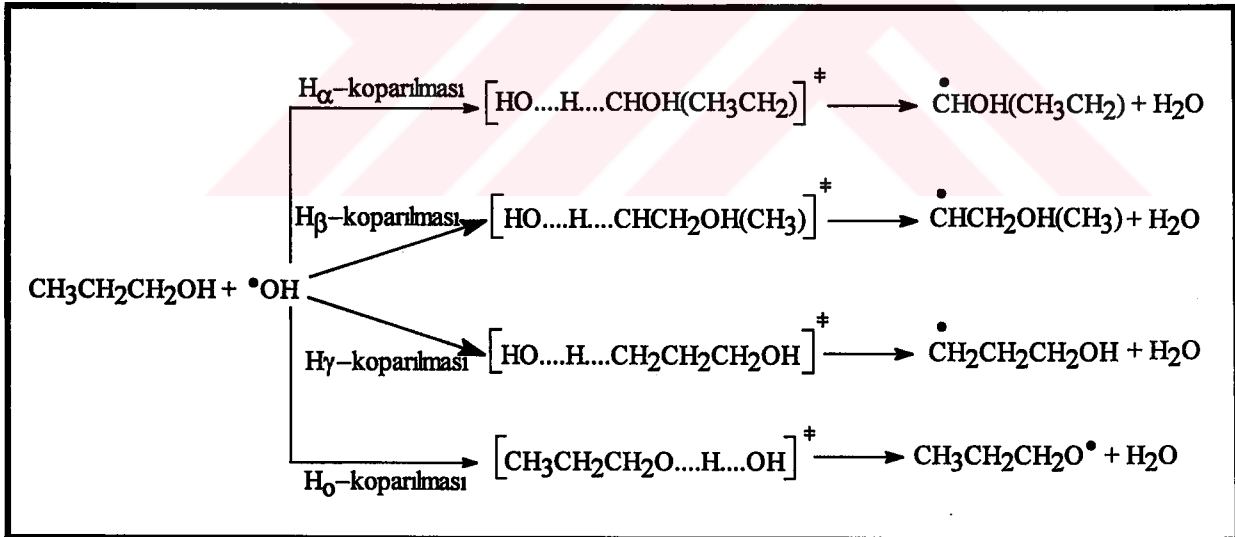
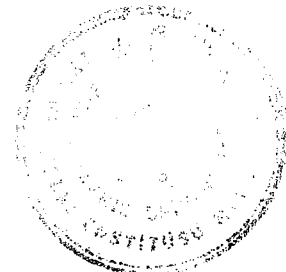
Bu çalışmada teorik olarak alifatik düz zincirli alkollerden metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol ve 1-pentanol'ün alifatik siklik alkollerden de siklopropanol, siklobutanol ve siklopentanol'ün OH radikalleri ile yaptıkları reaksiyonların kinetiği incelenmiştir.

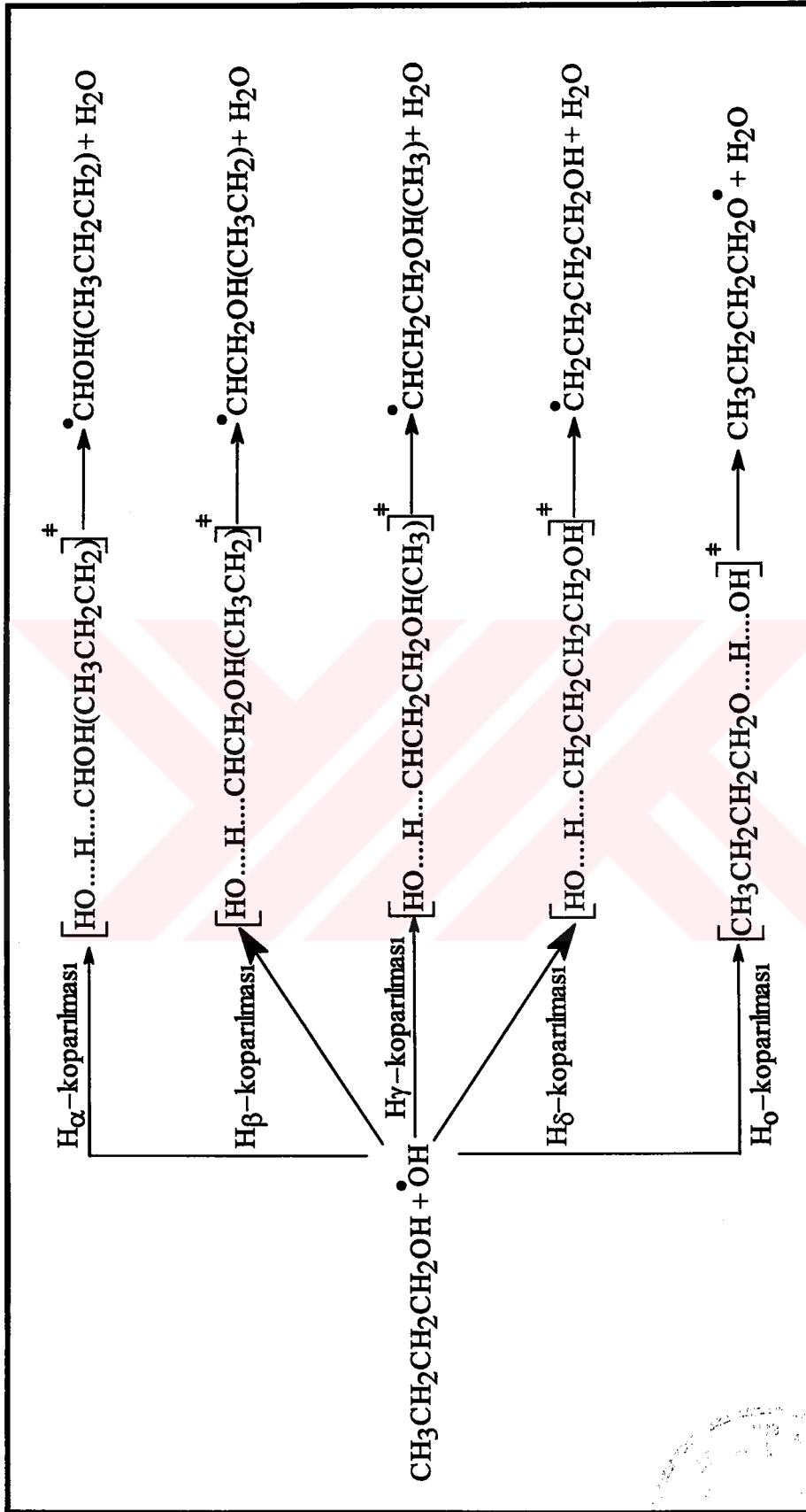
Metanol, CH_3OH , molekülünde OH radikalleri tarafından koparılması olası iki farklı hidrojen atomu bulunmaktadır. Bu nedenle reaksiyon için iki farklı olası reaksiyon yolu mevcuttur. Bunlardan biri karbon atomuna bağlı olan hidrojen, H_α nın koparılması diğeri ise alkol, OH grubundaki hidrojen atomu, H_0 nun koparılması reaksiyonudur. Etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ve siklopropanol, $\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$ moleküllerinde ise metanolden farklı olarak koparılması olası üç farklı hidrojen atomu vardır. Bunlar α -karbon atomuna bağlı olan hidrojen H_α , β -karbon atomuna bağlı olan hidrojen H_β ve OH grubundaki hidrojen H_0 dur. Özellikleri farklı dört hidrojen atomu içeren alkol molekülleri 1-propanol, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, siklobutanol, $\text{C}_4\text{H}_7\text{OH}$ ve siklopentanol, $\text{C}_5\text{H}_9\text{OH}$ dür. İncelenen moleküllerden 1-butanol molekülünde H_α , H_β , H_γ , H_δ ve H_0 olmak üzere OH radikalleri tarafından koparılması olası beş, 1-pentanol molekülünde ise altı farklı hidrojen atomu bulunmaktadır. Bunlar sırası ile H_α , H_β , H_γ , H_δ , H_ϵ ve H_0 dur. İncelenmiş olan tüm moleküller için olası reaksiyon yolları geçiş konumu kompleksleri ile birlikte Şekil 5.2-5.11 de gösterilmiştir.



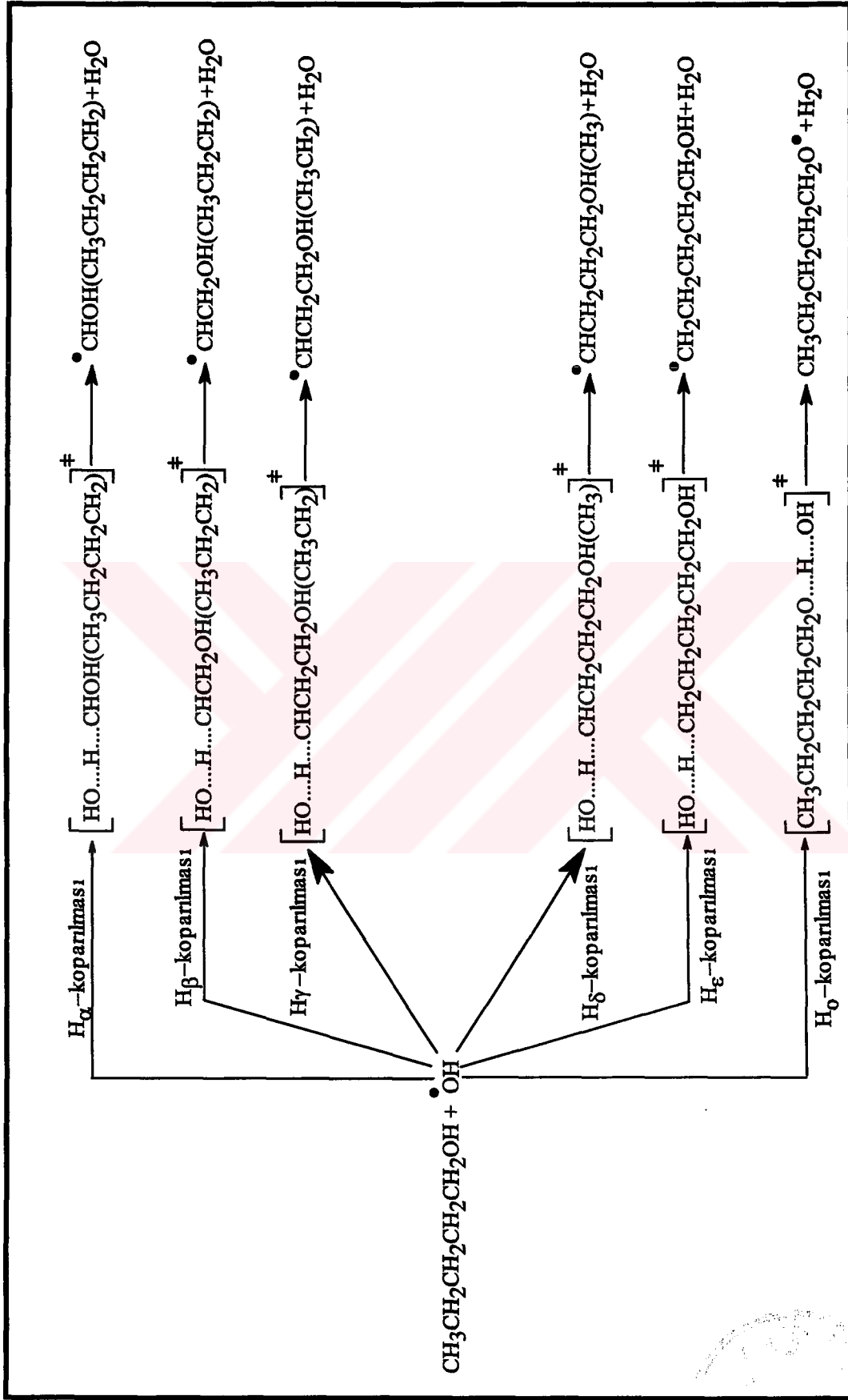
Şekil 5.2 Metanol + $\bullet\text{OH}$ için olası reaksiyon yolları



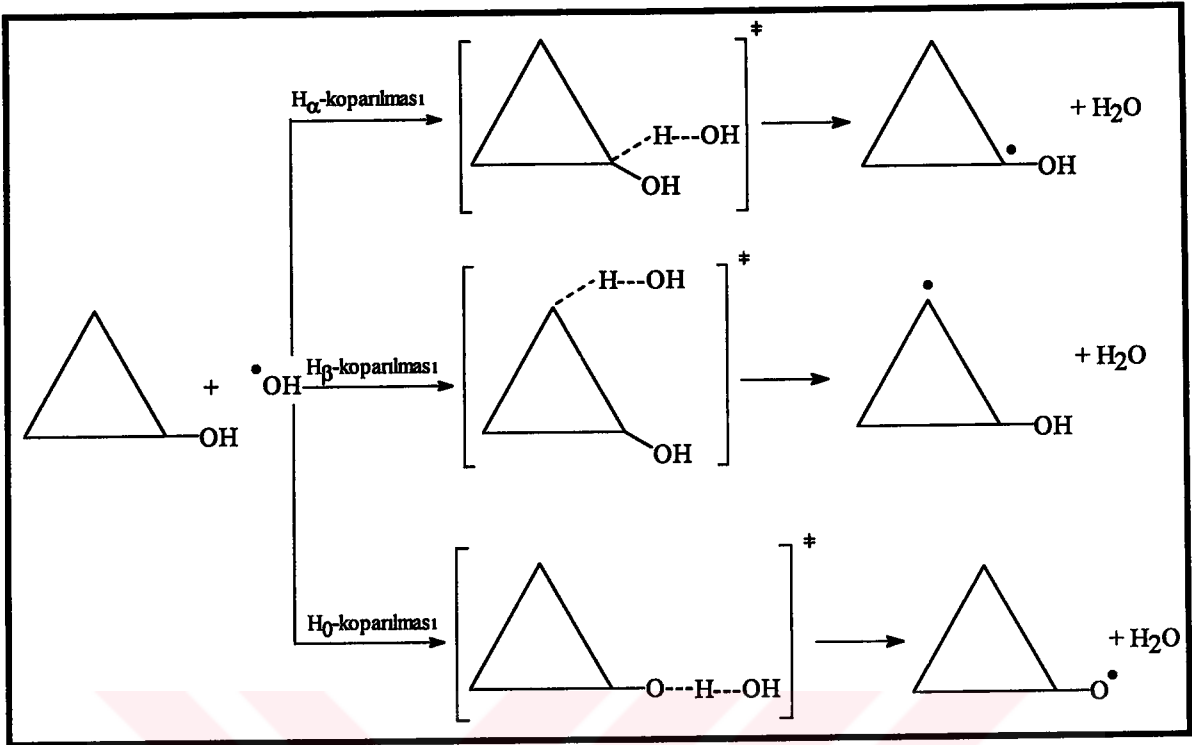
Şekil 5.3 Etanol + $\cdot\text{OH}$ için olası reaksiyon yollarıŞekil 5.4 1-Propanol + $\cdot\text{OH}$ için olası reaksiyon yolları



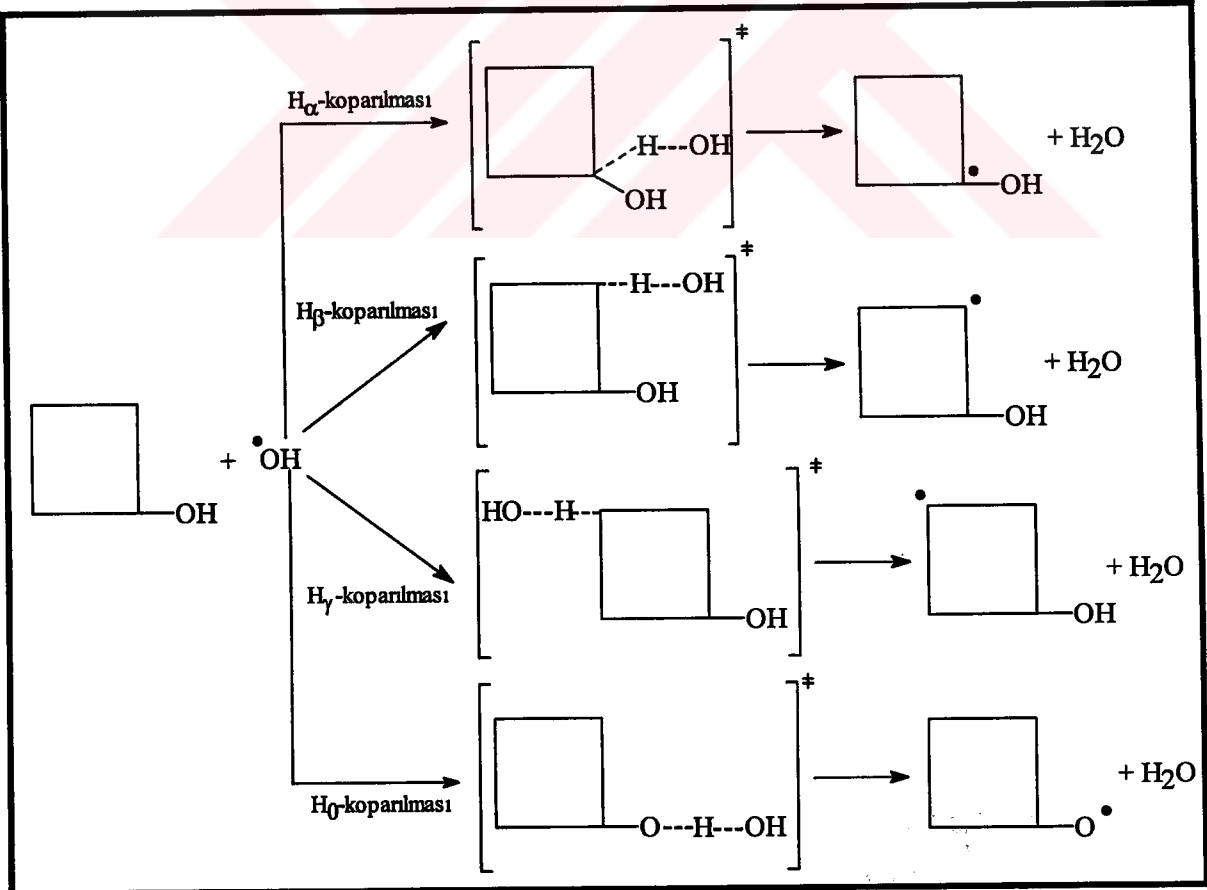
Şekil 5.5 1-Butanol + $\bullet\text{OH}$ için olası reaksiyon yolları



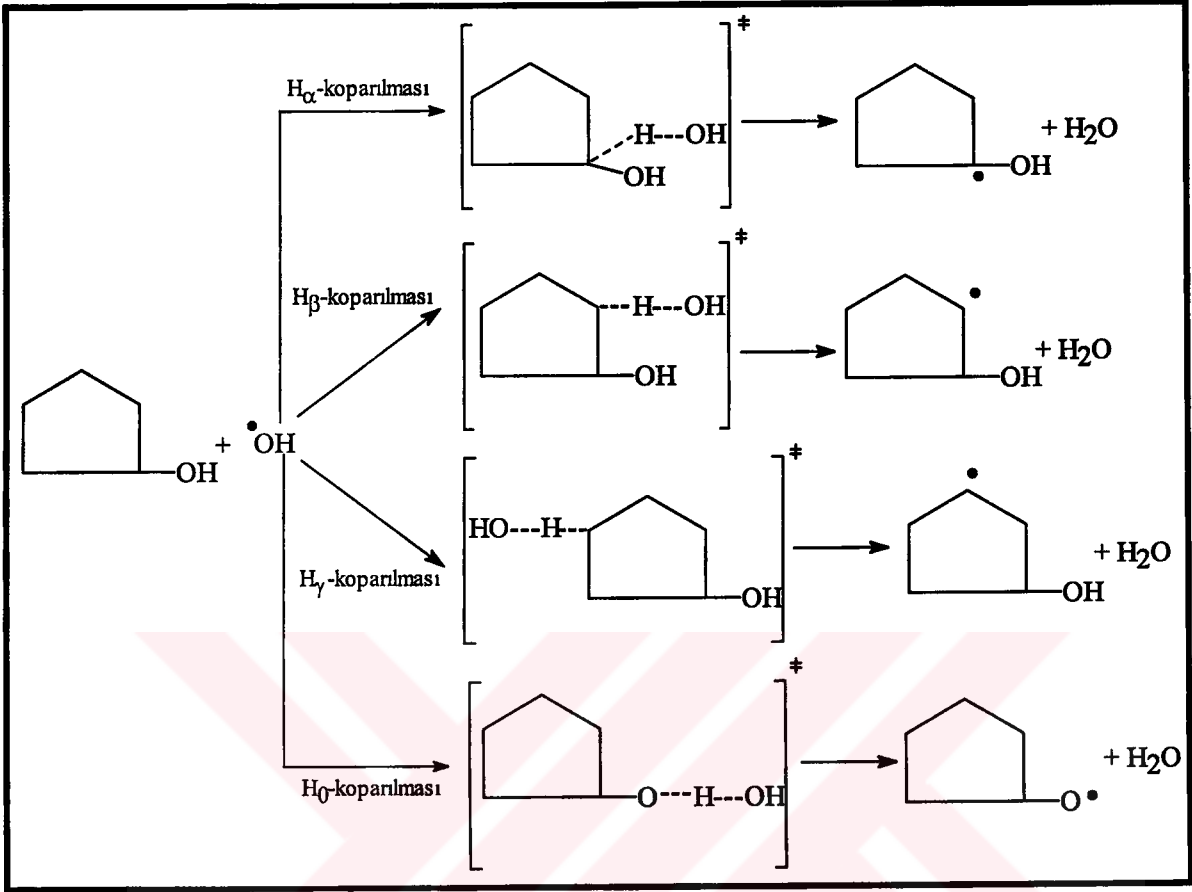
Şekil 5.6 1-Pentanol + $\cdot\text{OH}$ için olası reaksiyon yolları



Şekil 5.7 Siklopropanol + $\bullet\text{OH}$ için olası reaksiyon yolları



Şekil 5.8 Siklobutanol + $\bullet\text{OH}$ için olası reaksiyon yolları



Şekil 5.9 Siklopentanol + $\cdot\text{OH}$ için olası reaksiyon yolları

5.3.2 Reaktanlar

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

Bu amaçla, Bölüm 5.2.1.2 de açıklandığı şekilde alkol molekülleri için Tablo 5.2 deki değerler kullanılarak Z-matrisleri yazılmıştır.

Tablo 5.2 Z-Matrislerinde kullanılan geometrik parametreler

C-C	1.540 Å ^{0*}
C-O	1.400 Å ^{0**}
C-H	1.090 Å ^{0**}
O-H	0.960 Å ^{0*}
H-C-H	109.5° ^{0***}
H-C-C	109.5° ^{0***}
C-C-C	109.5° ^{0***}
C-O-H	109.5° ^{0***}
H-O-H	104.0° ^{0***}

(*) Benson, 1976

(**) Clark, 1985

(***) Sverdlov, 1974

Reaktanlar için bu çalışmada kullanılan anahtar kelimeler sırası ile AM1 veya PM3, GNORM=0,1 ve PRECISE dir. AM1 ve PM3 hesaplamanın hangi yöntem ile yapılacağını, GNORM=0,1 SCF iterasyonları sonunda elde edilen elektronik enerjiler arasındaki farkın en büyük değerinin 0.1 olması gerektiğini, PRECISE ise mümkün olduğunca hassas bir hesaplamanın yapılmasını sağlamak üzere kullanılmıştır. Enerji hesaplamaları için ayrıca bu anahtar kelimelere ilave olarak FORCE kullanılmıştır. Moleküller normal hallerinde oldukları için elde edilen tüm titreşim frekanslarının pozitif olmasına dikkat edilmiştir.

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

Aynı hesaplamalar ikinci reaktan olan OH radikali için de yapılmıştır. Ancak bu reaktanın bir radikal olması nedeni ile UHF kelimesi anahtar kelimelere ek olarak kullanılmış ve hesaplamalar kısıtlanmamış Hartree-Fock yöntemine göre yapılmıştır.

Reaktanlara ait yapılan tüm hesaplamalarda kullanılan moleküllerin en dayanıklı konformasyonuna ait olan geometrik modeller DRAW (QCPE NO:031) programı ile çizilmiş ve modele ait olan Z-matrisi ile birlikte Ek-1 de gösterilmiştir.

5.3.3 Geçiş konumu kompleksleri

İncelenmiş olan her reaksiyonda meydana gelen geçiş konumu kompleksinin bulunması için reaktantlardan yararlanılmıştır. Reaktanların optimum geometrik parametreleri kullanılarak reaksiyon yolunun cinsine göre uygun bir başlangıç geometri tahmini yapılmıştır. Tüm geçiş konumu komplekslerinde reaksiyon koordinatı olarak O-H bağı seçilmiş hesaplamalar sırasında bu bağı uzunluğu 0.9-1.2 Å arasında değiştirilmiştir. Ayrıca H-O-H açısının geçiş konumunda su molekülündeki gerçek değeri 104° den daha büyük olması gerektiği düşünülerek tahmini değeri 109.5° olarak alınmıştır.

Reaksiyonda kopmakta olan hidrojen atomunun geçiş konumu komplekslerindeki geometrik konumlarını tam olarak belirleyebilmek amacı ile tüm geçiş konumu modellerinde bu hidrojen atomlarına hayali bir X atomu takılmıştır. Yaklaşan OH radikalının moleküle göre yerini belirleyebilmek için de bu gruba ait olan dihedral açılar hesaplamalar sırasında değiştirilmiştir. Bu başlangıç geometrik modellere ait Z-matrisleri Bölüm 5.2.1.2 de açıklandığı şekilde yazılmıştır. Geçiş konumu komplekslerine ait olan matrislerde moleküller için kullanılan anahtar kelimelere ek olarak NLLSQ eklenmiştir. NLLSQ doğrusal olmayan en küçük kareler yöntemiyle minimizasyon yapılacağını belirten anahtar kelimedir.

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

Hesaplamalarda kullanılan geçiş konumu komplekslerinin geometrik modelleri DRAW (QCPE NO:031) programı ile çizilmiş ve ait olan Z-matrisleri ile birlikte Ek 2 de gösterilmiştir.

5.3.4 Ürünler

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

5.4 Kinetik Hesaplamalar

Bu çalışmada incelenen alkol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonlarındaki tüm reaktan, geçiş konumu kompleksi ve ürünlerin moleküler orbital hesaplamaları yapıldıktan sonra Geçiş Konumu Teorisi kullanılarak her reaksiyonun hız sabiti ve aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Hesaplamalarda gerekli olan termodinamik parametreler aynı Z-matrisleri kullanılarak AM1 ve PM3 sonuçlarına göre belirlenmiştir. Termodinamik parametrelerin hesaplanması için Z-matrislerine THERMO, ROT= n ve TRANS anahtar kelimeleri eklenmiştir. THERMO, termodinamik parametreleri moleküler hareketlere bağlı olarak hesaplamak için kullanılmıştır. Bu anahtar kelimenin kullanılması ile iç enerji, ısı kapasitesi, partiyon fonksiyonu ve entropi gibi termodinamik parametreler beş farklı sıcaklık için hesaplanmıştır. Seçilen sıcaklıklar 200, 250, 298, 350 ve 400 K dir. Dönme hareketi katkısının hesaplanabilmesi için simetri numarasının verilmesi gereklidir, simetri numarası ROT= n anahtar kelimesi ile verilmiştir. TRANS ise geçiş konumu kompleksi için hesaplama yapılırken THERMO anahtar kelimesinin yanında kullanılması gereken bir kelimedir. Bu anahtar kelimenin kullanılması ile reaksiyon koordinatına ait olan imajiner frekans, termodinamik hesaplamalara katılmaz. Bu şekilde, termodinamik hesaplamalara katılan titreşim hareketlerinin sayısı;

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

olur.

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

$$E_a = \Delta H_f^\ddagger - \sum_R \Delta H_f \quad (5.20)$$

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

Hız sabitleri, Bölüm 5.2.2 de açıklanmış olan Geçiş Konumu Teorisinin temel eşitliği ;

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{q^\ddagger}{q_A \cdot q_B} \cdot e^{-E_a / RT} \quad (5.19)$$

ile hesaplanmıştır. Bu eşitlikte k Boltzman sabiti, h Planck sabiti, T mutlak sıcaklık, $q^\ddagger$, q_A ve q_B ise sırasıyla geçiş konumu kompleksi ve reaktanlara ait olan partiyon fonksiyonlarını göstermektedir. Aşağıda metanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için 298 K sıcaklıkta PM3 yöntemi sonuçlarına göre hız sabitinin hesaplanması örnek olarak gösterilmiştir.



Bu reaksiyon için yapılan termodinamik hesaplamalar sonucunda metanol molekülü için partiyon fonksiyonu $q_{\text{metanol}} = 3.350.10^{32}$, OH radikali için $q_{\cdot\text{OH}} = 7.054.10^{27}$, geçiş konumu kompleksi için ise $q^\ddagger = 6.903.10^{37}$ olarak bulunmuştur.

Reaksiyon için aktivasyon enerjisi ise eşitlik (5.20) nin kullanımı ile,

$$E_a = -43.616 + 51.877 - 2.841 = 5.42 \text{ kcal/mol}$$

olarak hesaplanmıştır. Tüm bu değerler eşitlik (5.19) da yerine konularak, hız sabiti

$$k = \frac{1.38 \cdot 10^{-16} \cdot 298}{6.63 \cdot 10^{-27}} \cdot \frac{6.903 \cdot 10^{37}}{3.350 \cdot 10^{32} \cdot 7.054 \cdot 10^{27}} \cdot e^{-5420 / 1.987 \cdot 298}$$

$$k = 1.918 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{molekül.s}$$

olarak bulunmuştur.

Olası reaksiyon yolunu belirleyebilmek için her reaksiyonda OH radikalleri tarafından koparılan hidrojen atomlarına ait C-H dissosiasyon enerjisi de hesaplanmıştır. Dissosiasyon enerjisi, bu bağın koparılması için gerekli olan enerjiyi gösterdiğinden reaktan ve ürünlerin oluşum ısılarının kullanılması ile hesaplanmıştır. Örneğin metanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için $\text{DH}(\text{C-H})$;



$$\text{DH}(\text{C-H}) = \Delta H_f(\cdot\text{CH}_2\text{OH}) + \Delta H_f(\text{H}) - \Delta H_f(\text{CH}_3\text{OH}) \quad (5.23)$$

eşitliğinin kullanımı ile hesaplanmıştır. Tüm hesaplamalarda kullanılan $\Delta H_f(\text{H}) = 52.1 \text{ kcal/mol}$ (Benson, 1976) olarak alınmıştır.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1 Giriş

Bu çalışmada ; DNA'nın deoksiriboz ünitesine benzerlikleri, yakıt kimyası ve atmosfer kimyasındaki reaktivlikleri nedeni ile günümüzde çok önemli bir yer tutan alkol moleküllerinin OH radikali ile yapmış oldukları reaksiyonların kinetiği Bölüm 5'de açıklandığı şekilde teorik olarak incelenmiştir. İncelenen alkol molekülleri metanol (Me), etanol (Et), 1-propanol (Pr), 1-butanol (Bu), 1-pentanol (Pe), siklopropanol (sPr), siklobutanol (sBu) ve siklopentanol (sPe) dir. Bu moleküllerin OH radikalleri ile reaksiyonlarının mekanizmalarının ve kinetiğinin belirlenmesi amacı ile öncelikle reaktan moleküllerinin, geçiş konumu komplekslerinin ve reaksiyonlarda oluşan radikallerin AM1 ve PM3 yöntemleri ile moleküler orbital hesaplamaları yapılarak geometrileri optimize edilmiş, optimum geometrik parametreler kullanılarak elektronik ve termodinamik özellikleri belirlenmiştir. Daha sonra, kuantum mekaniksel hesaplama sonuçları ve Geçiş Konumu Teorisi kullanımı ile reaksiyonların kinetik parametreleri bulunmuştur.

Çalışmada, incelenmiş olan her reaksiyon için mümkün olan tüm reaksiyon yollarına ilişkin hesaplama yapılmış, elde edilen kinetik parametrelere termodinamik ve elektronik özelliklere dayanılarak en olası reaksiyon yolu belirlenmiştir. Değişik reaksiyonların hızları arasındaki farklılıklar C-H bağ dissosiasyon enerjileri ve alkol moleküllerinin yük dağılımına dayanılarak açıklanmıştır. Ayrıca, en olası alkol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonlarının hız sabitleri, yük yoğunluğu σ , dolu olan en yüksek enerjili orbitalin enerjisi E_{HOMO} , C-H bağ dissosiasyon enerjisi DH ve bu bağa ait gerilme frekansı ν cinsinden ifade eden iki ayrı QSAR eşitliği türetilmiştir.

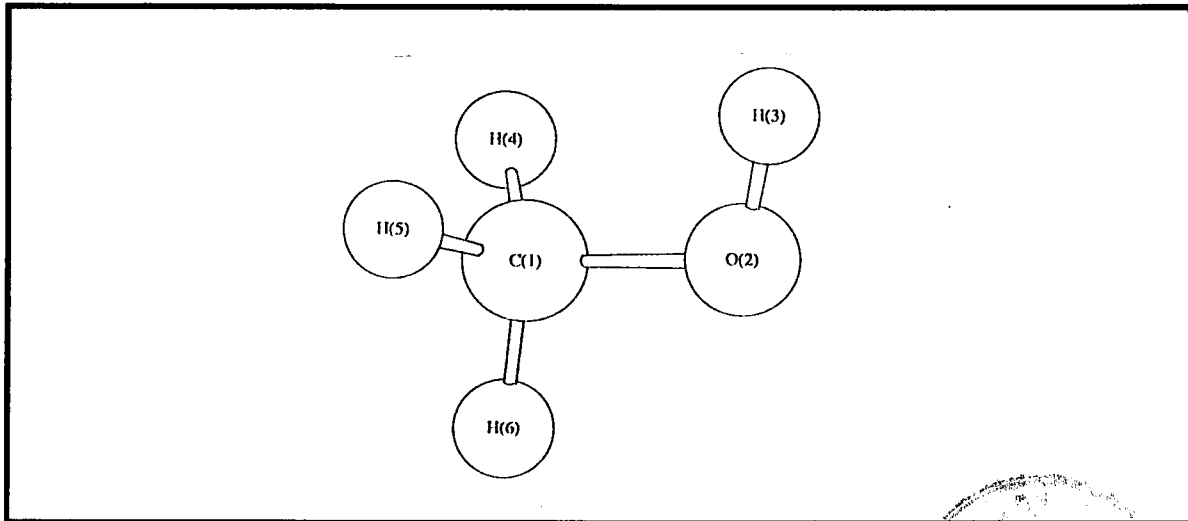


6.2 Reaktanlar

İncelenen reaksiyonlarda reaktan konumunda bulunan alkol moleküllerinin Ek 1'deki model ve Z-matrisleri kullanılarak, AM1 ve PM3 yöntemleri ile geometrileri optimize edilmiştir. Her molekülün en dayanıklı konformasyonuna ait optimum geometrik parametreleri ve bu parametrelere dayanılarak hesaplanmış olan oluşum ısıları, ΔH_f ve toplam enerjileri, Tablo 6.1-6.8 de listelenmiş, geometrik yapıları ise, moleküllerdeki her atomun optimum konuma ait kartezyen koordinatları kullanılarak Chem 3D Plus (Cambridge Soft Corporation) paket programı ile çizilmiş ve Şekil 6.1-6.8 de gösterilmiştir.

Tablo 6.1 Metanol molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

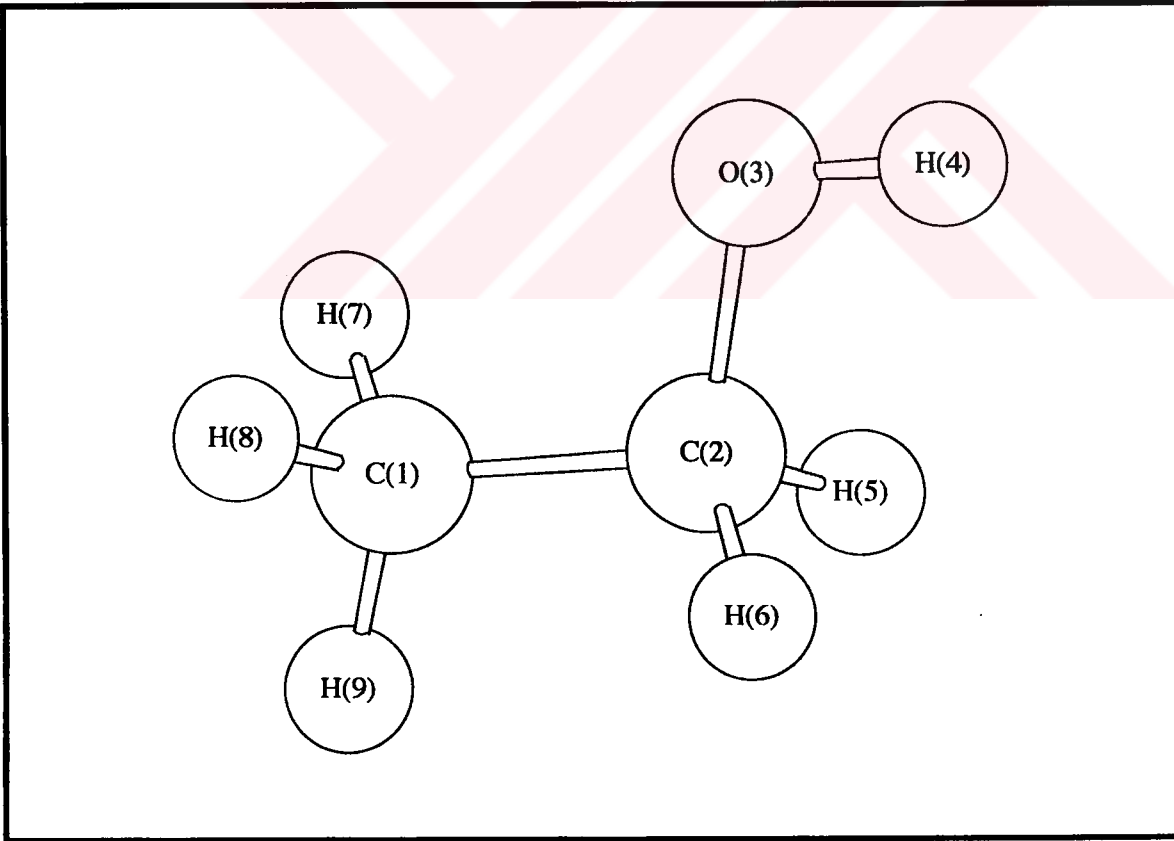
AM1				PM3		
Bağ Uzunlukları (Å)						
C ₁ H	1.119	1.119	1.119	1.097	1.097	1.094
C ₁ O ₂	1.410			1.395		
O ₂ H ₃	0.964			0.949		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	109.6	110.0	110.0	109.0	109.4	109.4
HC ₁ O ₂	110.9	110.9	105.1	112.1	112.1	104.4
C ₁ O ₂ H ₃	107.1			107.4		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)	-57.028			-51.877		
E (eV)	-504.00			-474.15		



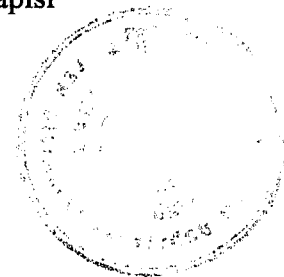
Şekil 6.1 Metanol molekülünün optimum geometrik yapısı

Tablo 6.2 Etanol molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

	AM1			PM3		
Bağ Uzunlukları (Å ⁰)						
C ₁ H	1.116	1.116	1.115	1.098	1.098	1.097
C ₂ H	1.124	1.124		1.108	1.108	
C ₁ C ₂	1.512			1.518		
C ₂ O ₃	1.419			1.409		
O ₃ H ₄	0.964			0.947		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.2	109.2	109.2	107.1	107.6	107.6
HC ₁ C ₂	110.3	110.3	109.5	111.8	111.8	110.4
C ₁ C ₂ H	110.6	110.6		110.8	110.8	
HC ₂ H	108.6			107.1		
HC ₂ O ₃	109.7	109.7		110.1	110.1	
C ₁ C ₂ O ₃	107.3			107.8		
C ₂ O ₃ H ₄	106.6			106.5		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)		-62.663			-56.855	
E (eV)		-659.79			-623.67	

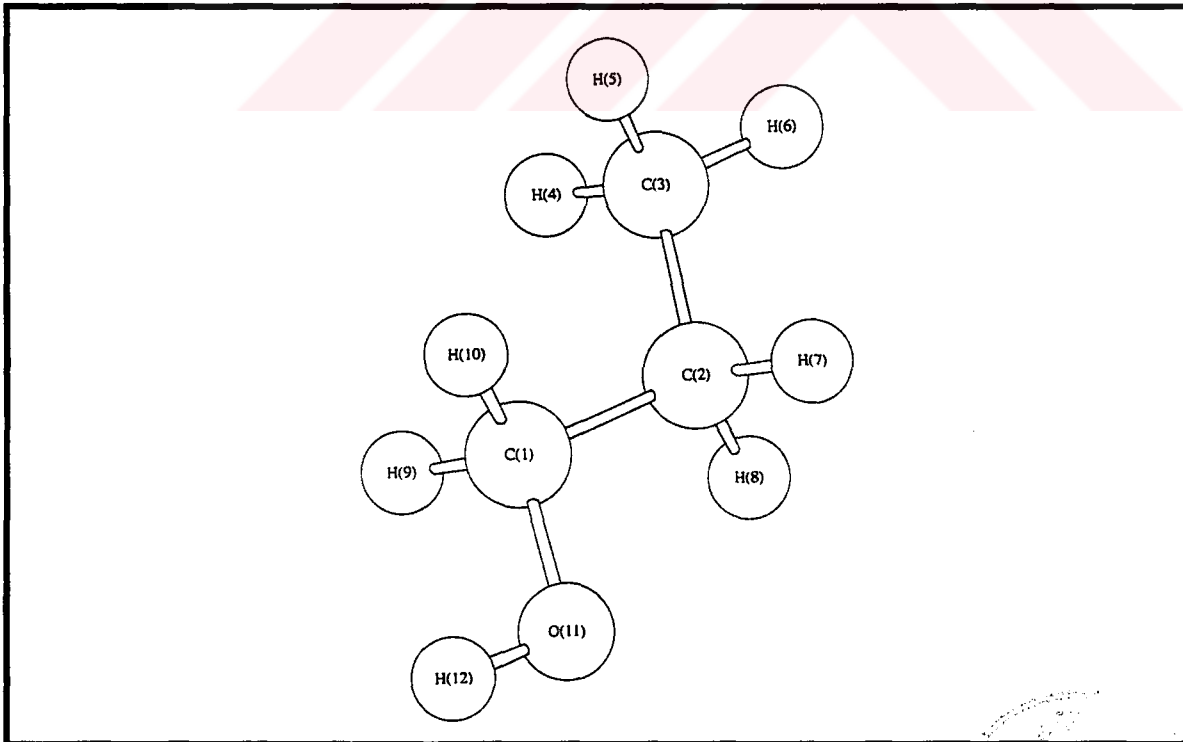


Şekil 6.2 Etanol molekülünün optimum geometrik yapısı



Tablo 6.3 1-Propanol molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

AM1				PM3		
Bağ Uzunlukları (Å)						
C ₁ H	1.123	1.123		1.108	1.108	
C ₂ H	1.121	1.121		1.108	1.108	
C ₃ H	1.117	1.117	1.117	1.098	1.098	1.097
C ₁ C ₂	1.519			1.527		
C ₂ C ₃	1.505			1.512		
C ₁ O ₁₁	1.419			1.409		
O ₁₁ H ₁₂	0.964			0.947		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.7			107.1		
HC ₁ C ₂	110.5	110.5		110.7	110.7	
HC ₂ H	107.1			105.4		
HC ₂ C ₁	109.0	109.0		110.1	110.1	
HC ₂ C ₃	110.3	110.3		110.1	110.1	
HC ₃ H	108.2	108.3	108.3	107.2	107.3	107.3
HC ₃ C ₂	110.8	110.8	110.1	111.7	111.7	111.1
HC ₁ O ₁₁	109.8	109.9		110.2	110.2	
C ₁ O ₁₁ H ₁₂	106.5			106.4		
C ₁ C ₂ C ₃	110.8			110.7		
C ₂ C ₁ O ₁₁	107.1			107.6		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)	-69.531			-62.198		
E (eV)	-815.62			-773.20		



Şekil 6.3 1-Propanol molekülünün optimum geometrik yapısı.

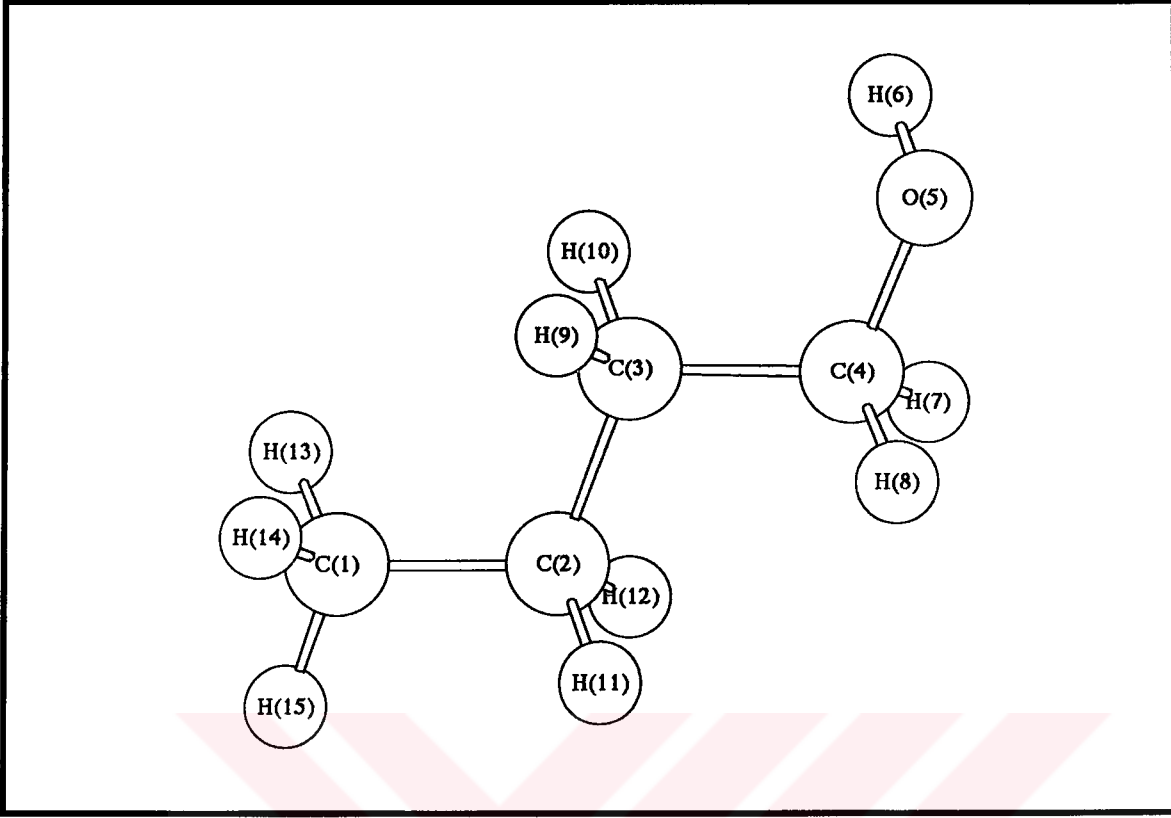
Tablo 6.4 1-Butanol molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

	AM1			PM3		
Bağ Uzunlukları (Å)						
C ₁ H	1.117	1.117	1.117	1.098	1.098	1.097
C ₂ H	1.122	1.122		1.108	1.108	
C ₃ H	1.122	1.122		1.108	1.109	
C ₄ H	1.123	1.123		1.108	1.104	
C ₁ C ₂	1.507			1.512		
C ₂ C ₃	1.512			1.519		
C ₃ C ₄	1.519			1.529		
C ₄ O ₅	1.415			1.402		
O ₅ H ₆	0.964			0.949		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.2	108.4	108.4	107.2	107.3	107.3
HC ₁ C ₂	110.6	110.6	110.3	111.6	111.6	111.2
HC ₂ H	107.1			105.5		
HC ₂ C ₁	109.6	109.6		109.9	109.9	
HC ₂ C ₃	109.5	109.4		109.8	109.8	
HC ₃ H	107.1			105.4		
HC ₃ C ₂	109.8	110.0		110.0	109.9	
HC ₃ C ₄	109.5	109.2		110.2	110.2	
HC ₄ H	109.1			107.6		
HC ₄ C ₃	110.9	110.3		110.8	111.7	
HC ₄ O ₅	104.4	109.9		110.3	102.9	
C ₄ O ₅ H ₆	107.2			107.4		
C ₁ C ₂ C ₃	111.4			111.4		
C ₂ C ₃ C ₄	111.0			110.7		
C ₃ C ₄ O ₅	111.8			113.0		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)		-77.953			-69.459	
E (eV)		-971.52			-922.82	

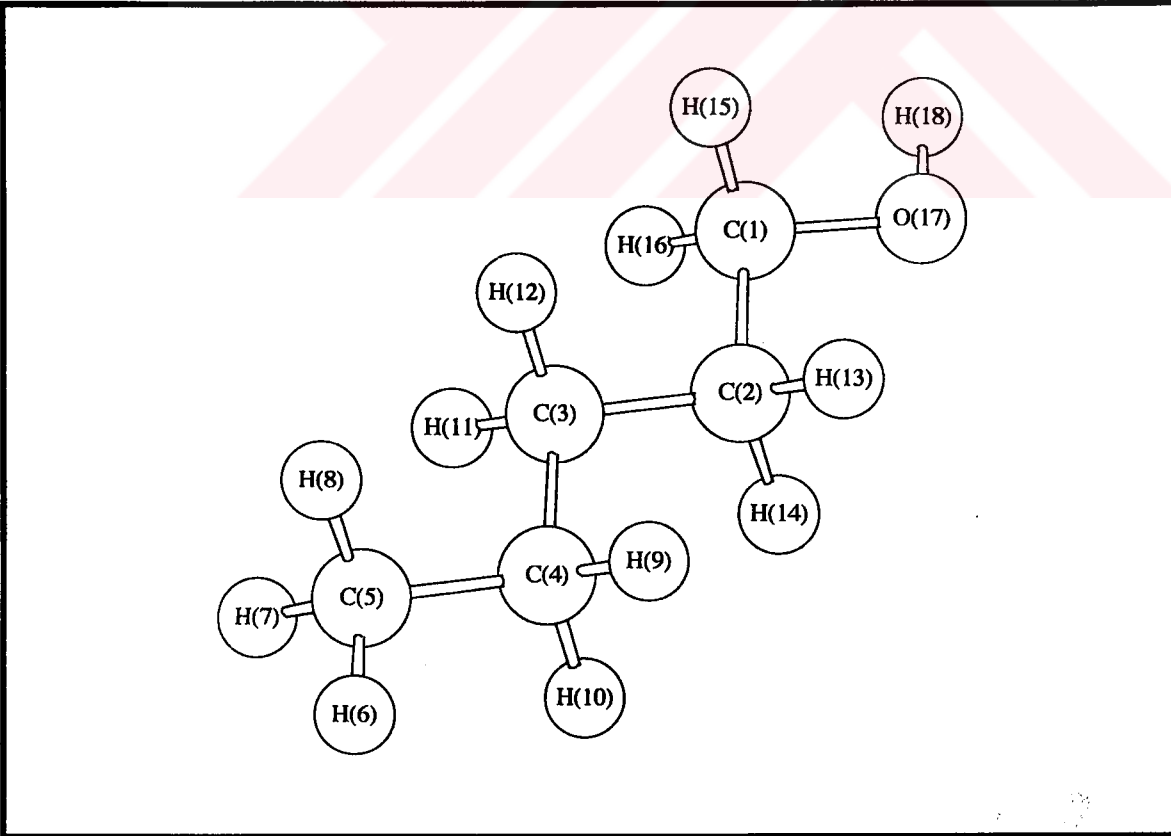
Tablo 6.5 1-Pentanol molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

	AM1			PM3		
Bağ Uzunlukları (Å)						
C ₁ H	1.123	1.123		1.108	1.108	
C ₂ H	1.121	1.121		1.109	1.109	
C ₃ H	1.122	1.122		1.109	1.109	
C ₄ H	1.122	1.122		1.108	1.108	
C ₅ H	1.117	1.117	1.117	1.097	1.098	1.098
C ₁ C ₂	1.519			1.527		
C ₂ C ₃	1.512			1.520		
C ₃ C ₄	1.514			1.520		
C ₄ C ₅	1.507			1.512		
C ₁ O ₁₇	1.419			1.409		
O ₁₇ H ₁₈	0.964			0.947		
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	108.4			107.3		
HC ₁ C ₂	110.6	110.6		110.8	110.8	
HC ₂ H	107.1			105.4		
HC ₂ C ₁	109.2	109.2		110.2	110.2	
HC ₂ C ₃	110.2	110.2		110.1	110.1	
HC ₃ H	107.1			105.5		
HC ₃ C ₂	109.7	109.7		110.0	110.0	
HC ₃ C ₄	109.5	109.5		109.8	109.8	
HC ₄ H	107.0			105.5		
HC ₄ C ₃	109.4	109.4		109.8	109.8	
HC ₄ C ₅	109.6	109.6		109.9	109.9	
HC ₅ H	108.4	108.4	108.2	107.3	107.3	107.2
HC ₅ C ₄	110.3	110.6	110.7	111.2	111.6	111.6
HC ₁ O ₁₇	109.9	109.8		110.2	110.2	
C ₁ O ₁₇ H ₁₈	106.5			106.4		
C ₁ C ₂ C ₃	106.5			110.5		
C ₂ C ₃ C ₄	110.6			111.3		
C ₃ C ₄ O ₅	111.1			111.4		
C ₂ C ₁ O ₁₇	107.0			107.6		
Enerji						
ΔH _f (kcal/mol)	-83.171			-72.999		
E (eV)	-1127.29			-1072.28		





Şekil 6.4 1-Butanol molekülünün optimum geometrik yapısı

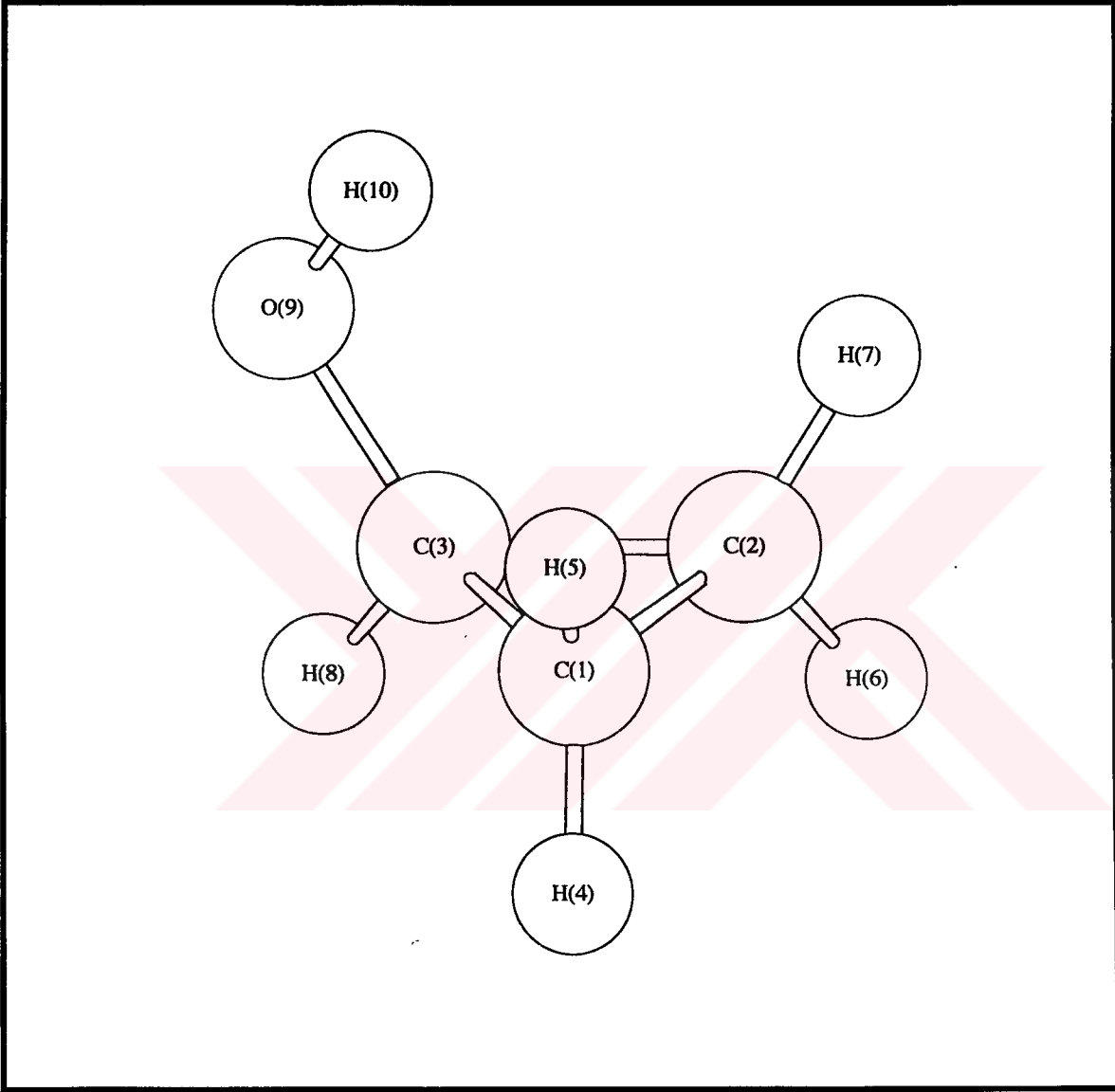


Şekil 6.5 1-Pentanol molekülünün optimum geometrik yapısı

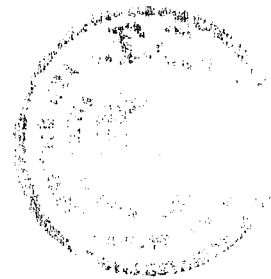
Tablo 6.6 Siklopropanol molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

	AM1		PM3	
Bağ Uzunlukları (Å ⁰)				
C ₁ H	1.103	1.104	1.109	1.110
C ₂ H	1.103	1.104	1.095	1.096
C ₃ H	1.108		1.101	
C ₁ C ₂	1.504		1.502	
C ₁ C ₃	1.507		1.508	
C ₂ C ₃	1.507		1.508	
C ₃ O ₉	1.392		1.383	
O ₉ H ₁₀	0.966		0.949	
Bağ Açıları (°)				
HC ₁ H	111.8		109.4	
HC ₁ C ₂	119.2	118.7	120.0	119.5
HC ₁ C ₃	118.9	119.1	119.7	120.5
HC ₂ H	111.8		109.4	
HC ₂ C ₁	119.2	118.7	120.0	119.5
HC ₂ C ₃	118.9	119.1	119.7	120.5
HC ₃ C ₁	121.1		121.8	
HC ₃ C ₂	121.1		121.8	
HC ₃ O ₉	107.2		104.9	
C ₃ O ₉ H ₁₀	108.0		108.2	
C ₁ C ₃ O ₉	120.7		121.9	
C ₂ C ₃ O ₉	120.7		121.9	
C ₁ C ₂ C ₃	60.0		60.1	
C ₂ C ₃ C ₁				
C ₃ C ₁ C ₂	60.0		60.1	
Enerji				
ΔH _f (kcal/mol)		-27.306		-26.914
E (eV)		-786.48		-741.01





Şekil 6.6 Siklopropanol molekülünün optimum geometrik yapısı



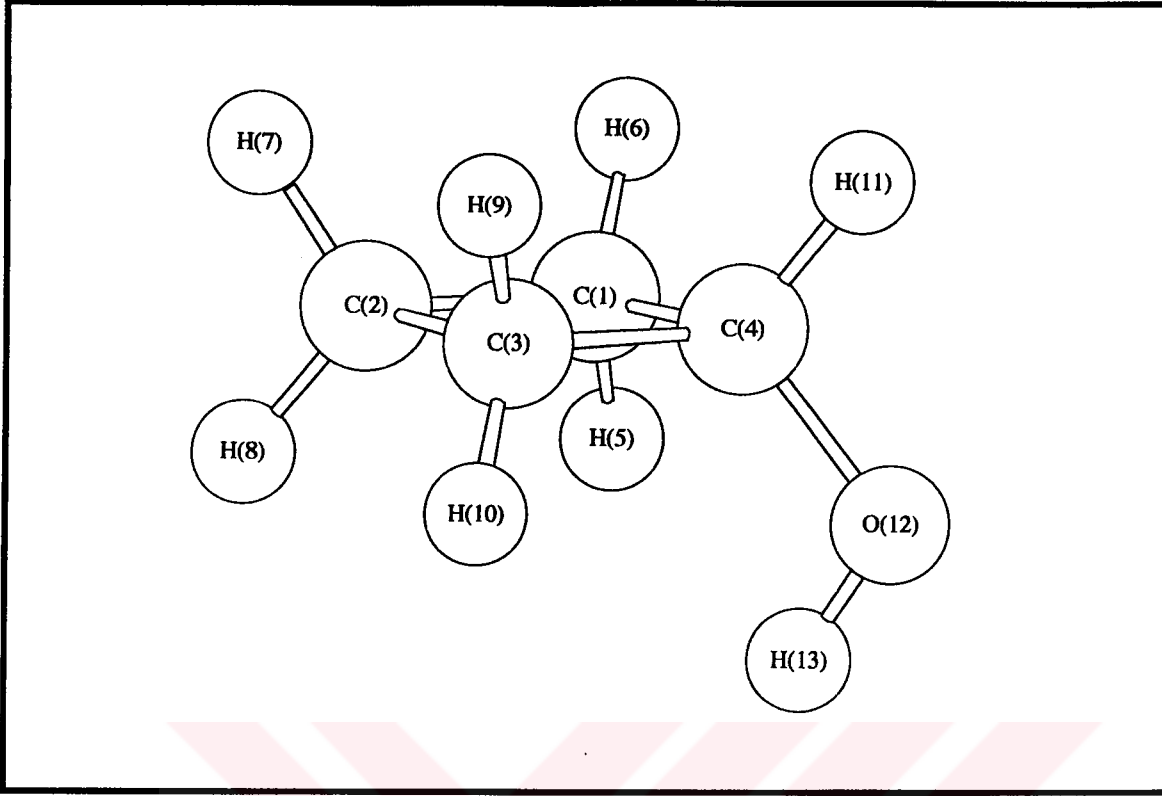
Tablo 6.7 Siklobutanol molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

	AM1		PM3	
Bağ Uzunlukları (Å ⁰)				
C ₁ H	1.110	1.109	1.101	1.099
C ₂ H	1.110	1.110	1.100	1.100
C ₃ H	1.109	1.110	1.099	1.101
C ₄ H	1.115		1.106	
C ₁ C ₂	1.542		1.540	
C ₂ C ₃	1.542		1.540	
C ₃ C ₄	1.554		1.557	
C ₄ C ₁	1.554		1.557	
C ₄ O ₁₂	1.400		1.392	
O ₁₂ H ₁₃	0.965		0.950	
Bağ Açıları (°)				
HC ₁ H	109.7		107.0	
HC ₁ C ₂	114.2	114.3	114.9	114.9
HC ₁ C ₄	113.6	113.7	115.1	114.3
HC ₂ H	109.4		107.0	
HC ₂ C ₁	113.9	114.0	114.7	114.7
HC ₂ C ₃	113.9	114.0	114.6	114.7
HC ₃ H	109.7		107.0	
HC ₃ C ₂	114.3	114.2	114.9	114.9
HC ₃ C ₄	113.7	113.6	114.3	115.1
HC ₄ C ₁	115.1		115.7	
HC ₄ C ₃	115.1		115.7	
HC ₄ O ₁₂	105.5		102.8	
C ₄ O ₁₂ H ₁₃	107.5		107.6	
C ₁ C ₂ C ₃	90.4		90.6	
C ₂ C ₃ C ₄	90.0		90.0	
C ₃ C ₄ C ₁	89.5		89.3	
C ₄ C ₁ C ₂	90.0		90.0	
C ₁ C ₄ O ₁₂	115.7		116.9	
C ₃ C ₄ O ₁₂	115.7		116.9	
Enerji				
ΔH _f (kcal/mol)	-47.660		-47.844	
E (eV)	-942.90		-891.22	

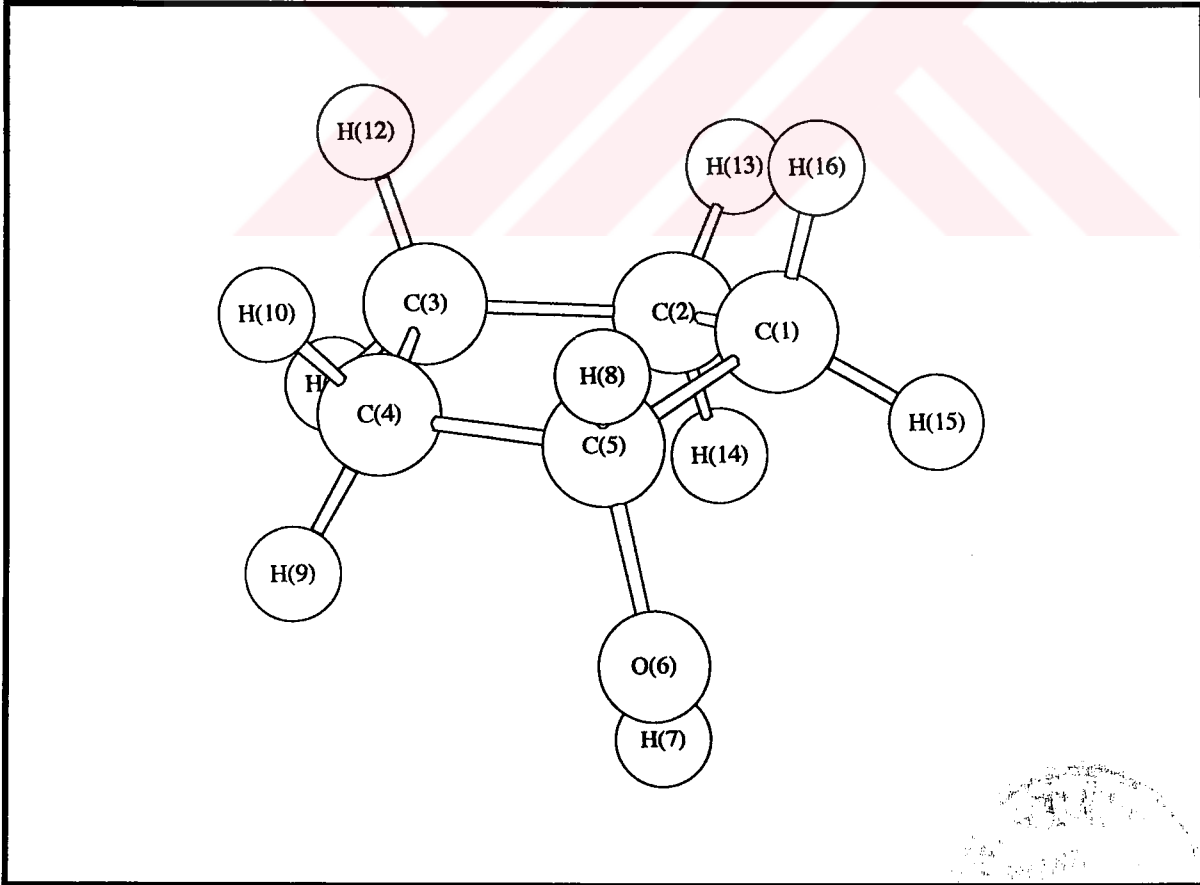


Tablo 6.8 Siklopentanol molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

	AM1		PM3	
Bağ Uzunlukları (Å ⁰)				
C ₁ H	1.119	1.117	1.106	1.106
C ₂ H	1.120	1.118	1.105	1.107
C ₃ H	1.120	1.117	1.105	1.106
C ₄ H	1.118	1.118	1.107	1.105
C ₅ H	1.125		1.112	
C ₁ C ₂	1.520		1.522	
C ₂ C ₃	1.523		1.525	
C ₃ C ₄	1.520		1.526	
C ₄ C ₅	1.534		1.544	
C ₅ C ₁	1.535		1.541	
C ₅ O ₆	1.416		1.407	
O ₆ H ₇	0.965		0.950	
Bağ Açıları (°)				
HC ₁ H	107.3		105.6	
HC ₁ C ₂	110.9	110.8	112.0	110.7
HC ₁ C ₅	109.8	110.1	112.3	109.8
HC ₂ H	107.2		105.6	
HC ₂ C ₁	110.2	110.9	111.9	110.6
HC ₂ C ₃	110.1	110.8	111.9	110.7
HC ₃ H	107.2		105.4	
HC ₃ C ₂	110.2	110.8	111.5	110.5
HC ₃ C ₄	110.2	110.9	111.7	110.6
HC ₄ H	107.5		105.2	
HC ₄ C ₃	111.2	110.4	111.2	110.9
HC ₄ C ₅	110.3	109.5	111.4	110.4
HC ₅ C ₁	111.2		111.9	
HC ₅ C ₄	111.1		112.0	
HC ₅ O ₆	103.4		101.1	
C ₅ O ₆ H ₇	107.5		107.4	
C ₁ C ₂ C ₃	107.5		106.0	
C ₂ C ₃ C ₄	107.3		106.8	
C ₃ C ₄ O ₅	107.5		107.5	
C ₄ C ₅ C ₁	107.1		106.1	
C ₅ C ₁ C ₂	107.7		106.3	
C ₁ C ₅ O ₆	111.9		112.9	
C ₄ C ₅ O ₆	112.0		112.8	
Enerji				
ΔH _f (kcal/mol)	-74.672		-66.765	
E (eV)	-1099.61		-1041.35	



Şekil 6.7 Siklobutanol molekülünün optimum geometrik yapısı



Şekil 6.8 Siklopentanol molekülünün optimum geometrik yapısı

Elde edilen geometrik parametre sonuçları metanol molekülü için Tablo 6.9 da, literatürden bulunan deneysel değerler ile karşılaştırılmıştır. Tablo değerlerinden görüldüğü gibi C₁-H bağının uzunluğu için elde edilen PM3 sonucu deneysel değere daha yakındır. PM3 yöntemindeki hata bu bağ uzunluğu için 0.003 Å⁰ iken, AM1 yönteminde 0.025 Å⁰ a yükselmektedir. Bu beklenen bir sonuçtur, ancak C₁-O₂ ve O₂-H₃ bağ uzunluklarında iki yöntem sonucundaki hata miktarı daha büyüktür. PM3 yöntemi bu iki bağı gerçek değerlerinden 0.026-0.014 Å⁰ daha kısa olarak hesaplarken, AM1 sonuçlarındaki hata 0.011-0.001 Å⁰ dur. Bunun nedeni oksijen atomundaki iki adet paylaşılmamış elektron çiftinin varlığıdır. Bölüm 4 de belirtildiği gibi iki yöntemde de elektron çiftleri arasındaki itmeler hesaba katıldığı halde bu atomların yer aldığı moleküllerde geometrik parametreler gerçek değerlerinden farklı olarak bulunabilmektedir (Zerner, 1990). Bağ açıları bakımından iki yöntemde gerçek değerlerle uyum içinde olan sonuçlar vermiştir. Sadece HC₁O₂ açısının AM1 sonucu PM3 sonuçlarından daha doğrudur. Diğer iki açı için ise PM3 yöntemi AM1 yönteminden daha doğru sonuç vermektedir.

Tablo 6.9 Metanol molekülünün teorik ve deneysel geometrik parametrelerinin karşılaştırılması

	AM1*	PM3*	Deneysel**
C ₁ H (Å ⁰)	1.119 1.119 1.119	1.094 1.097 1.097	1.094
C ₁ O ₂ (Å ⁰)	1.410	1.395	1.421
O ₂ H ₃ (Å ⁰)	0.964	0.949	0.963
HC ₁ H (°)	109.6 110.0 110.0	109.0 109.4 109.4	109.3***
HC ₁ O ₂ (°)	105.1 110.9 110.9	104.4 112.1 112.1	107.2
C ₁ O ₂ H ₃ (°)	107.1	107.4	108.0

(*) Bu çalışma

(**) Hehre vd., 1986

(***) Sverdlov vd., 1974

HC₁O₂ sonuçlarındaki ortalama hata AM1 yöntemi için 2.1⁰, PM3 yöntemi için ise 2.8⁰ dir. Aynı şekilde HC₁H açısı içinde ortalama hatalar hesaplandığında AM1 yöntemi için 0.3-0.7⁰, PM3 yöntemi için ise 0.1-0.3⁰ olarak bulunmuştur.

İki ve daha fazla sayıda karbon atomu içeren alkol molekülleri için elde edilen geometri sonuçları Tablo 6.10 da literatür bulguları ile birlikte listelenmiştir. Tablo değerleri kıyaslandığında, bu moleküller içinde metanol molekülünde olduğu gibi bağ uzunlukları açısından PM3, bağ açıları bakımından da AM1 yöntemi daha iyi sonuç vermektedir. Bağ açılarında iki yöntem sonuçları arasında çok az bir farklılık vardır. Tablo değerlerinden de görüldüğü gibi oksijen atomunun yer aldığı bağların uzunlukları AM1 yöntemi ile gerçek değerlerine daha yakın olarak bulunmaktadır.

Tablo 6.10 Alkol molekülleri için deneysel ve teorik geometrik parametrelerin kıyaslanması (†).

	Etanol	1-Propanol	1-Butanol
Bağ Uzunlukları (Å)^a			
C-H	1.098 (1.116) <i>1.090</i>	1.098 (1.117) <i>1.090</i>	1.098 (1.117) <i>1.090</i>
C-C	1.518 (1.512) <i>1.550</i>	1.527 (1.519) <i>1.540</i>	1.529 (1.519) <i>1.540</i>
C-O	1.409 (1.419) <i>1.430</i>	1.409 (1.419) <i>1.450</i>	1.402 (1.415) <i>1.440</i>
O-H	0.947 (0.964) <i>0.960</i>	0.947 (0.964) <i>0.960</i>	0.949 (0.964) <i>0.960</i>
Bağ Açıları (°)^{b,c}			
HCH	107.4 (108.8) <i>109.3</i>	107.2 (108.4) <i>109.3</i>	107.4 (108.5) <i>109.3</i>
CCH	111.2 (110.3) <i>109.6</i>	110.7 (110.1) <i>109.6</i>	110.5 (109.9) <i>109.6</i>
CCC	---	110.7 (110.8) <i>112.0</i>	111.1 (111.2) <i>112.0</i>
COH	106.5 (106.6) <i>108.9</i>	106.4 (106.5) <i>108.9</i>	107.4 (107.2) <i>108.9</i>
CCO	107.8 (107.3) <i>107.0</i>	107.6 (107.1) <i>107.0</i>	113.0 (111.8) <i>107.0</i>

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

(a) Sanderson, 1976.

(b) Sverdlov vd., 1974.

(c) Hehre vd., 1986.

Tablo 6.11 de alkol moleküllerinin teorik ve deneysel ΔH_f oluşum ısıları listelenmiştir. Teorik sonuçlar deneysel değerler ile karşılaştırıldığında beklenildiği gibi PM3 sonuçlarının AM1 sonuçlarından daha iyi olduğu görülmektedir. PM3 sonuçlarındaki ortalama hata 2.826 kcal/mol, AM1 sonuçlarındaki ortalama hata ise 10.303 kcal/mol dür.

Tablo 6.11 Teorik ve deneysel oluşum ısıları(kcal/mol) değerlerinin karşılaştırılması

Molekül	AM1	PM3	Deneysel
Metanol	-57.028	-51.877	-48.100*
Etanol	-62.663	-56.855	-56.000*
1-Propanol	-69.531	-62.198	-61.200*
1-Butanol	-77.953	-69.459	-68.000*
1-Pentanol	-83.171	-72.999	-71.9**
Siklopropanol	-27.306	-26.914	---
Siklobutanol	-47.660	-47.844	---
Siklopentanol	-74.672	-66.765	-58.0**

(*) Sanderson, 1976.

(**) Benson, 1976.

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

6.3 Radikaller

Bu çalışmada incelenmiş olan tüm alkol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonlarında, alkol moleküllerinden OH radikalleri tarafından bir hidrojen atomu koparılarak değişik radikaller ve su molekülü meydana gelmektedir (Atkinson, 1985). Alkol moleküllerinde koparılması olası farklı hidrojenler bulunduğundan, bir alkol molekülünün OH radikali ile reaksiyonu sonucunda birden fazla değişik radikal oluşabilmektedir (Pardo vd., 1992). Bu radikalleri başlıca iki grup altında toplayabiliriz. Birinci grup karbon atomlarına bağlı hidrojen atomlarının koparılması sonucu oluşan karbon merkezli radikaller, ikinci grup ise alkol, $-\text{OH}$ grubundaki hidrojen atomunun koparılması sonucu oluşan alkoksil radikalleridir.

Bölüm 5.3 te de açıklandığı gibi metanol molekülündeki iki farklı hidrojen atomu-nun koparılması sonucu α -hidroksimetil radikali, $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ ve metoksil radikali, $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ meydana gelir. İki radikalinde Ek 3.1-3.2 de bulunan geometrik model ve Z-matrisleri

kullanılarak AM1 ve PM3 yöntemleri ile moleküler orbital hesaplamaları yapılmış, geometrileri optimize edilmiş ve optimum özellikleri hesaplanmıştır. Hesaplama sonuçları Tablo 6.12 de listelenmiştir.

Tablo 6.12 α -Hidroksimetil ve metoksil radikallerinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri (†).

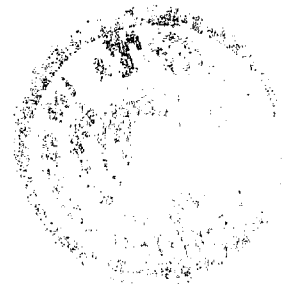
	α -Me Radikali*	o-Me Radikali**
Bağ uzunlukları (Å)		
C ₁ H	1.081 1.079 (1.087) (1.090)	1.096 1.097 1.106 (1.124) (1.113) (1.223)
C ₁ O ₂	1.332 (1.350)	1.324 (1.352)
O ₂ H ₃	0.950 (0.968)	---
Bağ Açıları (°)		
HC ₁ H	123.8 (125.0)	111.1 108.7 108.7 (110.5) (108.4) (107.9)
HC ₁ O ₂	123.3 112.7 (121.6) (113.3)	112.1 112.1 103.5 (111.9) (111.2) (106.4)
C ₁ O ₂ H ₃	108.5 (108.4)	---
Enerji		
ΔH_f (kcal/mol)	-24.936 (-27.728)	-10.473 (-9.269)
E (eV)	-457.64 (-489.08)	-457.02 (-488.28)

(†) Parantez içindeki değerler AM1, diğerleri PM3 sonuçlarıdır.

(*) α -Me : α -hidroksimetil radikali

(**) o-Me : Metoksil radikali

Etanol molekülünde, metanolden farklı olarak koparılması olası üç farklı hidrojen atomu olduğundan Şekil 5.3 de gösterildiği gibi bu molekülün OH radikalleri ile reaksiyonu sonucu α -hidroksietil, $\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$, β -hidroksietil, $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ve etoksil, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}\cdot$ radikalleri meydana gelir. Bu üç radikalın Ek 3.3-3.5 de bulunan geometrik model ve Z-matrisleri kullanılarak AM1 ve PM3 yöntemleri ile geometrileri optimize edilmiş ve hesaplama sonucu elde edilen, optimum özellikleri Tablo 6.13 te gösterilmiştir.



Tablo 6.13 α -Hidroksietil, β -hidroksietil ve etoksil radikallerinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri (†).

	α -Et Radikali*			β -Et Radikali**		o-Et Radikali***		
Bağ uzunlukları (Å⁰)								
C ₁ H	1.099 (1.120)	1.099 (1.120)	1.097 (1.117)	1.083 (1.090)	1.082 (1.089)	1.097 (1.116)	1.097 (1.116)	1.097 (1.115)
C ₂ H	1.091 (1.089)			1.110 (1.128)	1.110 (1.128)	1.113 (1.135)	1.113 (1.135)	
C ₁ C ₂	1.472 (1.465)			1.468 (1.465)		1.523 (1.515)		
C ₂ O ₃	1.347 (1.359)			1.410 (1.422)		1.330 (1.355)		
O ₃ H ₄	0.948 (0.967)			0.947 (0.964)		---		
Bağ Açıları (°)								
HC ₁ H	107.3 (107.8)	107.9 (109.0)	107.8 (109.0)	117.2 (120.4)		107.1 (108.2)	107.6 (108.9)	107.6 (108.9)
HC ₁ C ₂	111.6 (110.4)	111.4 (110.4)	110.5 (110.0)	122.1 (120.3)	120.0 (119.2)	111.8 (110.3)	111.8 (110.3)	110.5 (110.0)
C ₁ C ₂ H	123.5 (124.1)			109.7 (110.2)	109.7 (110.2)	112.1 (110.5)	112.1 (110.5)	
HC ₂ H	---			107.2 (108.2)		105.8 (106.2)		
HC ₂ O ₃	120.9 (120.3)			110.5 (109.7)	110.5 (109.7)	105.2 (107.6)		
C ₁ C ₂ O ₃	115.4 (115.4)			109.0 (108.7)		105.2 (107.5)		
C ₂ O ₃ H ₄	107.2 (107.6)			106.5 (106.4)		---		
Enerji								
ΔH_f (kcal/mol)	-35.554 (-37.235)			-23.809 (-28.704)		-16.473 (-15.918)		
E (eV)	-607.41 (-645.03)			-606.90 (-644.66)		-606.59 (-644.10)		

(†) Parantez içindeki değerler AM1, diğerleri PM3 sonuçlarıdır.

(*) α -Et : α -hidroksietil radikali

(**) β -Et : β -hidroksietil radikali

(***) o-Et : Etoksil radikali

1-Propanol molekülünün OH radikalleri ile yapmış olduğu reaksiyon sonucu Şekil 5.4 te de gösterildiği gibi dört ayrı radikal oluşabilir. Bu radikaller sırası ile, α -hidroksipropil, $^{\bullet}\text{CHOH}(\text{CH}_3\text{CH}_2)$, β -hidroksipropil, $^{\bullet}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}(\text{CH}_3)$, γ -hidroksipropil, $^{\bullet}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ve propoksil, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^{\bullet}$ radikalleridir. Bu radikallerin Ek 3.6-3.9 da gösterilmiş olan geometrik modelleri ve Z-matrisleri kullanılarak yapılmış olan moleküler orbital hesaplama sonuçları Tablo 6.14 de gösterilmiştir.

Tablo 6.14 α -Hidroksipropil, β -hidroksipropil, γ -hidroksipropil ve propoksil radikallerinin optimum geometrik parametreleri ve enerjii değerleri (*).

	α -Pr**		β -Pr**		γ -Pr***		o-Pr****	
Bağ Uzunlukları (Å^o)								
C ₁ H	1.092 (1.089)	1.110 (1.127)	1.110 (1.127)	1.110 (1.127)	1.108 (1.123)	1.108 (1.123)	1.113 (1.134)	1.113 (1.134)
C ₂ H	1.109 (1.125)	1.110 (1.125)	1.093 (1.093)	1.093 (1.093)	1.108 (1.123)	1.108 (1.123)	1.108 (1.121)	1.108 (1.121)
C ₃ H	1.098 (1.117)	1.098 (1.117)	1.110 (1.118)	1.110 (1.121)	1.082 (1.090)	1.082 (1.090)	1.098 (1.117)	1.097 (1.117)
C ₁ C ₂	1.480 (1.471)	1.477 (1.471)	1.477 (1.471)	1.477 (1.471)	1.531 (1.525)	1.531 (1.525)	1.533 (1.522)	1.533 (1.522)
C ₂ C ₃	1.513 (1.508)	1.464 (1.458)	1.464 (1.458)	1.464 (1.458)	1.468 (1.462)	1.468 (1.462)	1.510 (1.505)	1.510 (1.505)
C ₁ O	1.347 (1.359)	1.410 (1.422)	1.410 (1.422)	1.410 (1.422)	1.409 (1.419)	1.409 (1.419)	1.329 (1.354)	1.329 (1.354)
OH	0.948 (0.967)	0.947 (0.964)	0.947 (0.964)	0.947 (0.964)	0.947 (0.964)	0.947 (0.964)	—	—
Bağ Açıları (°)								
HC ₁ H	—	107.2 (108.3)	107.2 (108.3)	107.2 (108.3)	107.3 (109.0)	107.3 (109.0)	105.8 (106.2)	105.8 (106.2)
HC ₁ C ₂	123.0 (124.0)	109.9 (110.2)	109.9 (110.2)	109.9 (110.2)	110.7 (110.5)	110.7 (110.5)	112.0 (110.4)	112.0 (110.4)
HC ₂ H	105.5 (106.7)	—	—	—	105.6 (107.0)	105.6 (107.0)	105.4 (107.0)	105.4 (107.0)
HC ₂ C ₁	111.0 (109.3)	120.1 (118.9)	120.1 (118.9)	120.1 (118.9)	110.3 (108.7)	110.3 (108.7)	110.0 (109.1)	110.0 (109.1)
HC ₂ C ₃	110.3 (110.1)	110.3 (110.0)	120.6 (120.5)	120.6 (120.5)	110.3 (110.8)	110.3 (110.8)	110.2 (110.1)	110.2 (110.1)
HC ₃ H	107.2 (108.3)	107.4 (108.4)	107.3 (108.3)	107.3 (108.3)	117.1 (118.8)	117.1 (118.8)	107.2 (108.2)	107.3 (108.3)
HC ₃ C ₂	111.8 (110.7)	111.6 (110.7)	111.0 (112.2)	111.0 (112.2)	121.3 (120.5)	121.3 (120.5)	111.6 (110.7)	111.2 (110.7)

Tablo 6.14 ün devamı

	α -pr*	β -pr**	γ -pr***	o-pr****
HC ₁ O	121.2 (120.6)	110.5 (109.7) (109.7)	110.3 (109.9) (110.0)	105.6 (107.8)
C ₁ OH	107.1 (107.5)	106.4 (106.3)	106.5 (106.5)	---
C ₁ C ₂ C ₃	111.2 (111.5)	119.2 (120.4)	109.7 (110.5)	110.6 (111.1)
C ₂ C ₁ O	115.5 (115.2)	108.6 (108.4)	107.4 (106.7)	115.0 (113.6)
Enerji				
ΔH_f (kcal/mol)	-40.683 (-43.839)	-35.872 (-40.747)	-28.240 (-35.534)	-22.172 (-23.030)
E (eV)	-756.94 (-800.85)	-756.73 (-800.72)	-756.40 (-800.49)	-756.14 (-799.95)

(†) Parantez içindeki değerler AM1 ve diğerleri PM3 sonuçlarıdır.

(*) α -pr : α -hidroksipropil radikali(**) β -pr : β -hidroksipropil radikali(***) γ -pr : γ -hidroksipropil radikali

(****) o-pr : propoksil radikali

1-Butanol molekülünün OH radikali ile reaksiyonu sonucu Şekil 5.5 deki denklemlerden de görüldüğü gibi oluşabilecek beş ayrı radikal α -hidroksibutil, $^{\bullet}\text{CHOH}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)$, β -hidroksibutil, $^{\bullet}\text{CHCH}_2\text{OH}(\text{CH}_3\text{CH}_2)$, γ -hidroksibutil, $^{\bullet}\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}(\text{CH}_3)$, δ -hidroksibutil $^{\bullet}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ve butoksil, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^{\bullet}$ radikalleridir. Bu radikallerin geometrik modelleri ve Z-matrisleri Ek 3.10-3.14 de, hesaplamalar sonucu elde edilmiş olan optimum özellikleri ise Tablo 6.15 de sunulmuştur.

1-Pentanol molekülünde incelenmiş olan diğer moleküllerden farklı olarak OH radikalleri tarafından koparılması olası altı farklı hidrojen atomu bulunmaktadır. Bu nedenle reaksiyon sonucu α -hidroksipentil, $^{\bullet}\text{CHOH}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)$, β -hidroksipentil, $^{\bullet}\text{CHCH}_2\text{OH}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)$, γ -hidroksipentil, $^{\bullet}\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}(\text{CH}_3\text{CH}_2)$, δ -hidroksipentil $^{\bullet}\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}(\text{CH}_3)$, ε -hidroksipentil $^{\bullet}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ve pentoksil, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^{\bullet}$ olmak üzere altı farklı radikal meydana gelebilir. Bu radikallerin Ek 3.15-3.20 de gösterilmiş olan geometrik modellerinin ve Z-matrislerinin kullanımı ile yapılmış olan hesaplama sonuçları Tablo 6.16 da listelenmiştir.

Bu çalışmada incelenmiş olan siklik alkollerden siklopropanol molekülünün OH radikalleri ile reaksiyonu sonucu α -hidroksisiklopropil, $^{\bullet}\text{COH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)$, β -hidroksisiklopropil, $^{\bullet}\text{CHCH}_2\text{CHOH}$, ve siklopropoksil $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}^{\bullet}$ olmak üzere üç radikal meydana gelir. Bu üç radikalin Ek 3.21-3.23 deki Z-matrisleri kullanılarak elde edilen optimum özellikleri Tablo 6.17 de sunulmuştur. Tablo 6.18 de siklobutanol molekülünün OH radikali ile reaksiyonu sonucu meydana gelebilecek dört radikalin optimum özellikleri görülmektedir. Bu radikaller sırası ile α -hidroksisiklobutil, $^{\bullet}\text{COH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)$, β -hidroksisiklobutil, $^{\bullet}\text{CHCHOH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)$, γ -hidroksisiklobutil, $^{\bullet}\text{CHCH}_2\text{CHOH}(\text{CH}_2)$ ve siklobutoksil, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}^{\bullet}$ radikalleridir. Adı geçen radikallerin hesaplamalarda kullanılan Z-matrisleri Ek 3.24-3.27 de verilmiştir. OH radikalleri ile reaksiyonu incelenen son siklik yapıdaki alkol molekülü siklopentanol'dür. Bu molekülün OH radikalleri ile reaksiyonu sonucu meydana gelebilecek beş olası radikalin optimum özellikleri Tablo 6.19 da, hesaplamalarda kullanılan giriş bilgileri ise Ek 3.28-3.31 de gösterilmiştir.

Tablo 6.15 α -Hidroksibutil, β -hidroksibutil, γ -hidroksibutil, δ -hidroksibutil ve butoksil radikallerinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri (†).

	α -Bu*		β -Bu**		γ -Bu***		δ -Bu****		o-Bu*****	
Bağ Uzunlukları (Å)										
C ₁ H	1.098 (1.117)	1.098 (1.117)	1.097 (1.117)	1.098 (1.117)	1.097 (1.117)	1.100 (1.121)	1.099 (1.118)	1.097 (1.121)	1.082 (1.090)	1.098 (1.117)
C ₂ H	1.108 (1.122)	1.108 (1.122)	1.110 (1.126)	1.110 (1.126)	1.111 (1.126)	1.092 (1.094)	1.111 (1.127)	1.111 (1.127)	1.108 (1.123)	1.108 (1.123)
C ₃ H	1.111 (1.126)	1.111 (1.126)	1.093 (1.093)	1.093 (1.093)	1.110 (1.126)	1.110 (1.126)	1.109 (1.121)	1.109 (1.121)	1.108 (1.121)	1.108 (1.121)
C ₄ H	1.088 (1.091)	1.088 (1.091)	1.110 (1.127)	1.110 (1.127)	1.104 (1.123)	1.108 (1.123)	1.104 (1.123)	1.104 (1.123)	1.113 (1.134)	1.113 (1.134)
C ₁ C ₂	1.512 (1.507)	1.512 (1.507)	1.513 (1.509)	1.513 (1.509)	1.465 (1.460)	1.465 (1.460)	1.462 (1.460)	1.462 (1.460)	1.512 (1.507)	1.512 (1.507)
C ₂ C ₃	1.520 (1.515)	1.520 (1.515)	1.470 (1.465)	1.470 (1.465)	1.470 (1.464)	1.470 (1.464)	1.520 (1.514)	1.520 (1.514)	1.519 (1.512)	1.519 (1.512)
C ₃ C ₄	1.479 (1.469)	1.479 (1.469)	1.479 (1.471)	1.479 (1.471)	1.530 (1.521)	1.530 (1.521)	1.529 (1.519)	1.529 (1.519)	1.532 (1.522)	1.532 (1.522)
C ₄ O ₅	1.341 (1.355)	1.341 (1.355)	1.403 (1.416)	1.403 (1.416)	1.402 (1.415)	1.402 (1.415)	1.402 (1.415)	1.402 (1.415)	1.329 (1.354)	1.329 (1.354)
O ₅ H ₆	0.951 (0.969)	0.951 (0.969)	0.949 (0.964)	0.949 (0.964)	0.949 (0.964)	0.949 (0.964)	0.949 (0.964)	0.949 (0.964)	---	---
Bağ Açılırları (°)										
HC ₁ H	107.2 (108.2)	107.3 (108.4)	107.3 (108.4)	107.2 (108.2)	107.4 (108.4)	107.3 (108.3)	107.6 (107.6)	107.7 (108.3)	117.2 (118.9)	107.2 (108.2)
HC ₁ C ₂	111.6 (110.7)	111.6 (110.7)	111.2 (110.2)	111.6 (110.6)	111.1 (110.1)	110.4 (110.0)	111.2 (112.0)	112.1 (110.1)	122.0 (121.2)	111.6 (110.6)
HC ₂ H	105.5 (107.1)	105.5 (107.1)	105.5 (106.5)	105.5 (106.5)	105.5 (106.5)	---	---	---	105.4 (106.4)	105.5 (107.0)
HC ₂ C ₃	111.0 (109.7)	111.0 (109.7)	110.0 (109.7)	110.3 (109.5)	110.3 (109.5)	120.1 (119.1)	108.8 (106.4)	108.8 (106.4)	109.9 (109.5)	109.9 (109.5)
HC ₂ C ₄	109.8 (109.7)	109.8 (109.7)	109.8 (109.4)	108.6 (109.2)	109.2 (109.2)	119.9 (119.7)	110.3 (109.2)	110.3 (109.2)	109.8 (109.5)	109.8 (109.5)

Tablo 6.15 in devamı

	α -Bu*	β -Bu**	γ -Bu***	δ -Bu****	o -Bu*****
HC ₃ H	105.5 (106.7)	---	105.4 (106.5)	105.4 (107.1)	105.4 (107.2)
HC ₃ C ₂	110.1 110.1 (109.6) (109.6)	120.1 (120.4)	109.2 109.0 (109.6) (109.7)	109.9 110.0 (109.8) (110.0)	110.1 110.1 (110.0) (110.0)
HC ₃ C ₄	109.8 109.7 (109.5) (109.4)	120.5 (119.4)	110.5 110.5 (109.1) (109.4)	110.3 110.2 (109.5) (109.2)	110.1 110.1 (109.3) (109.2)
HC ₄ H	---	107.7 (108.6)	107.6 (109.2)	107.6 (109.1)	105.8 (106.2)
HC ₄ H ₃	125.3 (125.1)	110.0 111.1 (110.2) (110.6)	110.8 111.6 (110.3) (110.9)	111.7 110.3 (110.9) (109.9)	112.1 112.1 (110.5) (110.5)
HC ₄ O ₅	111.6 (112.8)	110.4 103.1 (109.6) (104.2)	110.4 102.9 (110.0) (104.4)	102.9 110.3 (104.3) (109.9)	105.5 105.5 (107.8) (107.7)
C ₄ O ₃ H ₆	108.8 (108.6)	107.5 (107.3)	107.4 (107.3)	107.4 (107.3)	---
C ₁ C ₂ C ₃	111.3 (111.3)	112.5 (112.7)	119.8 (121.0)	112.7 (112.8)	111.4 (111.4)
C ₂ C ₃ C ₄	111.1 (111.6)	119.2 (120.0)	111.7 (112.2)	110.6 (110.9)	110.6 (110.9)
C ₃ C ₄ O ₅	123.0 (121.9)	114.1 (113.1)	112.9 (111.6)	113.0 (111.8)	115.0 (113.5)
Enerji					
ΔH_f (kcal/mol)	-47.761 (-52.322)	-43.159 (-49.278)	-43.396 (-50.105)	-36.660 (-44.851)	-27.551 (-29.830)
E (eV)	-906.07 (-956.43)	-906.36 (-956.66)	-906.35 (-956.63)	-906.55 (-956.76)	-905.67 (-955.78)

(†) Parantez içindeki değerler AM1 ve diğerleri PM3 sonuçlarıdır.

(*) α -Bu : α -hidroksibutil radikalı(**) β -Bu : β -hidroksibutil radikalı(***) γ -Bu : γ -hidroksibutil radikalı(****) δ -Bu : δ -hidroksibutil radikalı(*****) o -Bu : o -hidroksibutil radikalı

Tablo 6.16 α -Hidroksipentil, β -hidroksipentil, γ -hidroksipentil, δ -hidroksipentil, ε -hidroksipentil ve o-hidroksipentil radikallerinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri ($^{\circ}$).

Bağ	α -Pe*	β -Pe**	γ -Pe***	δ -Pe****	ε -Pe*****	o-Pe*****
Bağ Uzunlukları ($\text{\AA}$)						
C ₁ H	1.092 (1.089)	1.110 1.110 (1.127) (1.127)	1.108 1.108 (1.123) (1.123)	1.108 1.108 (1.123) (1.123)	1.108 1.108 (1.123) (1.123)	1.113 1.113 (1.134) (1.134)
C ₂ H	1.111 1.110 (1.126) (1.124)	1.093 (1.093)	1.110 1.110 (1.125) (1.125)	1.108 1.108 (1.121) (1.121)	1.109 1.109 (1.121) (1.121)	1.108 1.108 (1.121) (1.121)
C ₃ H	1.108 1.109 (1.122) (1.122)	1.111 1.111 (1.126) (1.126)	1.093 (1.093)	1.111 1.111 (1.126) (1.126)	1.109 1.109 (1.122) (1.122)	1.109 1.109 (1.122) (1.122)
C ₄ H	1.108 1.108 (1.122) (1.122)	1.108 1.108 (1.122) (1.122)	1.110 1.110 (1.126) (1.126)	1.092 (1.093)	1.111 1.111 (1.127) (1.127)	1.108 1.108 (1.122) (1.122)
C ₅ H	1.097 1.098 1.098 (1.117) (1.117) (1.117)	1.097 1.098 1.098 (1.117) (1.117) (1.117)	1.097 1.098 1.098 (1.117) (1.117) (1.117)	1.097 1.100 1.100 (1.118) (1.121) (1.121)	1.082 1.082 (1.090) (1.090)	1.097 1.098 1.098 (1.117) (1.117) (1.117)
C ₁ C ₂	1.480 (1.471)	1.477 (1.471)	1.528 (1.521)	1.527 (1.519)	1.527 (1.519)	1.532 (1.522)
C ₂ C ₃	1.522 (1.516)	1.471 (1.464)	1.471 (1.464)	1.520 (1.514)	1.520 (1.512)	1.518 (1.512)
C ₃ C ₄	1.520 (1.514)	1.521 (1.516)	1.472 (1.466)	1.471 (1.466)	1.521 (1.516)	1.520 (1.514)
C ₄ C ₅	1.512 (1.567)	1.512 (1.507)	1.513 (1.509)	1.465 (1.460)	1.462 (1.459)	1.512 (1.507)
C ₁ O	1.347 (1.359)	1.410 (1.422)	1.409 (1.419)	1.409 (1.419)	1.409 (1.419)	1.329 (1.354)
OH	0.948 (0.967)	0.947 (0.964)	0.947 (0.964)	0.947 (0.964)	0.947 (0.964)	---
Bağ Açıları ($^{\circ}$)						
HC ₁ H	---	107.3 (108.3)	107.2 (108.8)	107.1 (108.7)	107.1 (108.7)	105.8 (106.2)
HC ₁ C ₂	122.9 (123.9)	110.0 110.0 (110.4) (110.2)	110.8 110.8 (110.6) (110.6)	110.8 110.8 (110.6) (110.6)	110.8 110.8 (110.6) (110.6)	112.1 112.1 (110.5) (110.5)

Tablo 6.16 nin devamı

	α -Pe*	β -Pe**	γ -Pe***	δ -Pe****	ε -Pe*****	θ -Pe*****
HC ₂ H	105.6 (106.9)	---	105.3 (106.5)	105.4 (107.2)	105.4 (107.1)	105.4 (107.1)
HC ₂ C ₁	107.9 111.4 (108.6) (109.9)	120.3 (119.1)	110.5 110.5 (109.0) (109.0)	110.2 110.2 (109.2) (109.2)	110.2 110.2 (109.2) (109.2)	110.1 110.1 (109.2) (109.2)
HC ₂ C ₃	110.2 110.2 (110.7) (110.1)	120.5 (121.3)	109.3 109.2 (110.0) (110.0)	110.1 110.1 (110.2) (110.2)	110.1 110.1 (110.3) (110.3)	110.2 110.2 (110.1) (110.1)
HC ₃ H	105.5 (107.2)	105.5 (106.5)	---	105.5 (106.5)	105.5 (107.2)	105.5 (107.1)
HC ₃ C ₂	109.9 110.1 (109.5) (109.7)	109.2 109.1 (109.4) (109.3)	120.3 (120.1)	110.3 110.3 (109.5) (109.5)	110.1 110.1 (109.7) (109.7)	110.0 110.0 (109.6) (109.6)
HC ₃ C ₄	109.9 109.8 (109.6) (109.5)	110.2 110.2 (109.4) (109.4)	119.9 (119.8)	109.0 108.9 (109.2) (109.2)	109.8 109.8 (109.5) (109.5)	109.8 109.8 (109.4) (109.4)
HC ₄ H	105.5 (107.0)	105.5 (107.1)	105.5 (106.5)	---	105.4 (106.4)	105.5 (107.0)
HC ₄ C ₃	109.8 109.8 (109.4) (109.4)	109.8 109.8 (109.3) (109.3)	108.9 108.9 (106.5) (109.1)	119.9 (119.6)	110.3 110.3 (109.4) (109.4)	109.8 109.8 (109.4) (109.4)
HC ₄ C ₅	109.9 109.9 (109.6) (109.6)	110.0 110.0 (109.7) (109.7)	110.3 110.3 (109.5) (109.5)	120.2 (120.0)	108.8 108.8 (109.2) (109.2)	109.9 109.9 (109.6) (109.6)
HC ₅ H	107.2 107.3 107.3 (108.2) (108.4) (108.4)	107.2 107.3 107.3 (108.2) (108.3) (108.4)	107.2 107.4 107.4 (108.2) (108.4) (108.4)	107.2 107.7 107.7 (107.6) (108.3) (108.3)	117.2 (118.9)	107.2 107.3 107.3 (108.2) (108.4) (108.4)
HC ₅ C ₄	111.2 111.6 111.6 (110.3) (110.6) (110.6)	111.2 111.6 111.6 (110.2) (110.7) (110.7)	111.1 111.6 111.6 (110.2) (110.6) (110.6)	110.8 110.9 112.1 (110.4) (110.4) (111.4)	120.7 122.0 (119.8) (121.2)	111.2 111.6 111.6 (110.3) (110.7) (110.7)
HC ₁ O	121.1 (120.6)	110.4 110.5 (109.7) (109.7)	110.2 110.2 (109.9) (109.9)	110.2 110.2 (109.8) (109.9)	110.2 110.2 (109.9) (109.9)	105.4 105.5 (107.7) (107.8)
C ₁ OH	107.2 (107.6)	106.4 (106.3)	106.4 (106.5)	106.5 (106.5)	106.4 (106.5)	---
C ₁ C ₂ C ₃	111.0 (111.2)	109.0 (119.5)	111.5 (111.8)	110.4 (110.4)	110.5 (110.5)	110.5 (110.8)
C ₂ C ₃ C ₄	111.2 (111.0)	112.3 (112.4)	119.6 (119.9)	112.3 (112.4)	111.1 (111.0)	111.3 (111.2)
C ₃ C ₄ C ₅	111.4 (111.4)	111.3 (111.3)	112.5 (112.8)	119.8 (120.3)	112.7 (112.9)	111.4 (111.5)
C ₂ C ₁ O	115.5 (115.3)	108.5 (108.3)	107.4 (106.9)	107.5 (107.0)	107.5 (107.0)	114.9 (113.5)

Tablo 6.16 nin devamı

Enerji	α -Pe*	β -Pe**	γ -Pe***	δ -Pe****	ε -Pe*****	o-Pe*****
ΔH_f (kcal/mol)	-51.502	-46.578	-46.888	-46.892	-40.252	-32.976
E (eV)	(-57.474)	(-54.040)	(-55.049)	(-55.069)	(-50.135)	(-36.685)
	-1056.02	-1055.80	-1055.82	-1055.82	-1055.53	-1055.22
	(-1112.52)	(-1112.37)	(-1112.41)	(-1112.41)	(-1112.20)	(-1111.62)

(†) Parantez içindeki değerler AM1 ve diğerleri PM3 sonuçlarıdır.

(*) α -Pe : α -hidroksipentil radikali(**) β -Pe : β -hidroksipentil radikali(***) γ -Pe : γ -hidroksipentil radikali(****) δ -Pe : δ -hidroksipentil radikali(*****) ε -Pe : ε -hidroksipentil radikali

(*****) o-Pe : o-hidroksipentil radikali



Tablo 6.17 α -Hidroksisiklopropil, β -hidroksisiklopropil ve o-hidroksisiklopropil radikallerinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri ($\dagger$).

	α -siklopr *		β -siklopr **		o-siklopr ***	
Bağ uzunlukları (Å)						
C ₁ H	1.096	1.096	1.097	1.098	1.095	1.096
	(1.105)	(1.105)	(1.106)	(1.107)	(1.104)	(1.105)
C ₂ H	1.096	1.096	1.070		1.095	1.096
	(1.105)	(1.106)	(1.065)		(1.104)	(1.105)
C ₃ H	---		1.102		1.105	
			(1.110)		(1.111)	
C ₁ C ₂	1.520		1.452		1.473	
	(1.523)		(1.455)		(1.471)	
C ₁ C ₃	1.469		1.525		1.558	
	(1.466)		(1.525)		(1.561)	
C ₂ C ₃	1.464		1.467		1.558	
	(1.463)		(1.466)		(1.561)	
C ₃ O	1.326		1.384		1.298	
	(1.332)		(1.392)		(1.305)	
OH	0.951		0.950		---	
	(0.972)		(0.966)			
Bağ Açıları (°)						
HC ₁ H	109.8		109.4		110.4	
	(111.9)		(111.5)		(113.2)	
HC ₁ C ₂	119.6	119.9	120.4	119.4	120.2	120.7
	(118.8)	(118.9)	(119.9)	(118.9)	(119.4)	(120.1)
HC ₁ C ₃	118.8	121.7	119.8	120.9	116.9	118.9
	(118.5)	(120.4)	(118.9)	(119.4)	(115.7)	(116.7)
HC ₂ H	109.8		---		110.5	
	(112.0)				(113.2)	
HC ₂ C ₁	119.6	120.0	147.5		120.7	120.2
	(118.9)	(119.1)	(147.9)		(120.1)	(119.4)
HC ₂ C ₃	118.6	121.6	149.5		116.9	118.9
	(118.2)	(120.2)	(149.0)		(115.7)	(116.7)
HC ₃ C ₁	---		121.5		118.3	
			(120.6)		(116.8)	
HC ₃ C ₂	---		122.0		118.3	
			(121.3)		(116.8)	
HC ₃ O	---		105.3		114.7	
			(107.2)		(116.8)	
C ₃ OH	105.3		108.1		---	
	(106.9)		(108.0)			
C ₁ C ₃ O	138.4		122.1		118.3	
	(139.3)		(120.9)		(118.1)	
C ₂ C ₃ O	133.3		122.4		118.3	
	(133.8)		(121.8)		(118.1)	
C ₁ C ₂ C ₃	58.9		62.9		61.7	
	(58.7)		(62.9)		(61.9)	
C ₂ C ₃ C ₁	62.4		58.0		56.4	
	(58.5)		(58.1)		(56.2)	
C ₃ C ₁ C ₂	58.6		58.9		61.8	
	(58.5)		(58.8)		(61.9)	

Tablo 6.17 nin devamı

	α -siklopr *	β -siklopr **	o-siklopr ***
Enerji			
ΔH_f (kcal/mol)	7.086 (12.803)	12.676 (15.287)	16.894 (17.753)
E (eV)	-724.20 (-771.08)	-723.96 (-770.98)	-723.78 (-770.87)

(†) Parantez içindeki değerler AM1, diğerleri PM3 sonuçlarıdır.

(*) α -Siklopr : α -hidroksisiklopropil radikali

(**) β -Siklopr : β -hidroksi siklopropil radikali

(***) o-Siklopr : o- siklopropil radikali



Tablo 6.18 α -Hidroksisiklobutil, β -hidroksisiklobutil, γ -hidroksisiklobutil ve siklobutoksil radikallerinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri (†).

	α -Siklobu*		β -Siklobu**		γ -Siklobu***		δ -Siklobu****	
Bağ Uzunlukları (Å ^o)								
C ₁ H	1.101	1.101	1.078		1.102	1.101	1.100	1.100
	(1.112)	(1.112)	(1.075)		(1.113)	(1.112)	(1.110)	(1.109)
C ₂ H	1.099	1.099	1.102	1.102	1.078		1.100	1.100
	(1.109)	(1.109)	(1.113)	(1.113)	(1.075)		(1.111)	(1.111)
C ₃ H	1.101	1.101	1.098	1.100	1.101	1.102	1.100	1.100
	(1.111)	(1.111)	(1.108)	(1.109)	(1.112)	(1.113)	(1.109)	(1.110)
C ₄ H	---		1.107		1.105		1.119	
			(1.118)		(1.114)		(1.130)	
C ₁ C ₂	1.553		1.488		1.489		1.540	
	(1.555)		(1.492)		(1.493)		(1.541)	
C ₂ C ₃	1.553		1.550		1.489		1.540	
	(1.555)		(1.552)		(1.493)		(1.541)	
C ₃ C ₄	1.503		1.569		1.570		1.560	
	(1.501)		(1.565)		(1.576)		(1.559)	
C ₄ C ₁	1.507		1.511		1.570		1.560	
	(1.502)		(1.510)		(1.566)		(1.559)	
C ₄ O	1.336		1.392		1.390		1.327	
	(1.342)		(1.401)		(1.398)		(1.344)	
OH	0.950		0.949		0.950		---	
	(0.970)		(0.965)		(0.966)			
Bağ Açıları (°)								
HC ₁ H	107.6		---		107.4		107.3	
	(109.8)				(109.6)		(110.0)	
HC ₁ C ₂	115.3	115.1	133.1		114.7	114.8	115.0	115.0
	(114.4)	(114.2)	(133.5)		(114.6)	(114.7)	(114.3)	(114.5)

devami

α -Siklobu*	β -Siklobu**	γ -Siklobu***	δ -Siklobu****
116.2 113.7	133.2	115.6 114.9	114.8 114.5
(115.1)(113.8)	(133.0)	(113.9)(114.0)	(113.2)(113.8)
107.6	107.3	---	107.1
(110.2)	(109.3)		(109.5)
114.7 114.5	114.4 114.5	132.8	114.5 114.5
(113.8)(113.7)	(114.3)(114.2)	(132.9)	(113.8)(113.8)
114.7 114.6	115.2 115.3	132.8	114.5 114.5
(113.9)(113.8)	(114.3)(114.3)	(132.9)	(113.8)(113.8)
113.5 116.2	114.5 115.1	114.9 115.6	114.5 114.8
(113.5)(114.9)	(113.8)(113.6)	(114.0)(113.9)	(113.7)(113.2)
---	115.2	115.9	115.2
	(115.0)	(115.3)	(113.4)
---	115.5	115.9	115.2
	(114.8)	(115.3)	(113.3)
---	103.4	103.4	100.7
	(105.5)	(105.9)	(106.5)
---	107.5	107.5	---
	(107.4)	(107.6)	
89.9	89.5	94.3	91.1
(89.9)	(89.2)	(94.0)	(91.0)
88.2	88.9	88.7	89.5
(87.9)	(89.0)	(88.7)	(89.6)
93.6	87.9	88.1	89.6
(94.1)	(88.1)	(88.4)	(89.6)
88.1	93.5	88.7	89.5
(87.9)	(93.4)	(88.7)	(89.6)
131.4	117.6	116.9	118.4
(132.4)	(115.0)	(115.7)	(116.7)
125.4	117.6	116.9	118.4
(125.9)	(117.0)	(115.7)	(116.7)

Tablo 6.18 in devamı

	α -Siklobu*	β -Siklobu**	γ -Siklobu***	δ -Siklobu****
Enerji				
ΔH_f (kcal/mol)	-20.692 (-14.469)	-14.063 (-10.676)	-15.984 (-12.580)	-3.560 (1.030)
E (eV)	-874.71 (-927.80)	-874.42 (-927.64)	-874.51 (-927.72)	-873.97 (-927.12)

(†) Parantez içindeki değerler AM1 ve diğerleri PM3 sonuçlarıdır.

(*) α -Siklobu : α -hidroksisiklobutil radikalı

(**) β -Siklobu : β -hidroksisiklobutil radikalı

(***) γ -Siklobu : γ -hidroksisiklobutil radikalı

(****) δ -Siklobu : Siklobutoksil radikalı



Tablo 6.19 α -Hidroksisiklopentil, β -hidroksisiklopentil, γ -hidroksisiklopentil ve siklopentoksil radikallerinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri ($^{\circ}$).

	α -Siklope*		β -Siklope**		γ -Siklope***		δ -Siklope****	
Bağ Uzunlukları ($\text{\AA}$)								
C_1H	1.107	1.107	1.100	1.100	1.105	1.106	1.106	1.106
	(1.120)	(1.120)	(1.117)	(1.119)	(1.117)	(1.118)	(1.117)	(1.119)
C_2H	1.105	1.106	1.105	1.106	1.107	1.108	1.105	1.107
	(1.118)	(1.118)	(1.118)	(1.118)	(1.122)	(1.122)	(1.118)	(1.120)
C_3H	1.105	1.106	1.107	1.108	1.087		1.106	1.107
	(1.118)	(1.118)	(1.122)	(1.122)	(1.086)		(1.118)	(1.120)
C_4H	1.107	1.107	1.087		1.107	1.108	1.105	1.106
	(1.121)	(1.121)	(1.085)		(1.121)	(1.122)	(1.118)	(1.118)
C_5H	---		1.114		1.111		1.125	
			(1.128)		(1.124)		(1.140)	
C_1C_2	1.530		1.528		1.529		1.520	
	(1.529)		(1.525)		(1.527)		(1.520)	
C_2C_3	1.532		1.531		1.472		1.526	
	(1.530)		(1.530)		(1.473)		(1.522)	
C_3C_4	1.529		1.470		1.471		1.526	
	(1.529)		(1.471)		(1.471)		(1.520)	
C_4C_5	1.486		1.491		1.546		1.542	
	(1.447)		(1.488)		(1.541)		(1.537)	
C_5C_1	1.484		1.546		1.546		1.544	
	(1.478)		(1.540)		(1.539)		(1.536)	
C_5O_6	1.348		1.406		1.406		1.340	
	(1.353)		(1.415)		(1.414)		(1.355)	
O_6H_7	0.949		0.949		0.950		---	
	(0.969)		(0.965)		(0.965)			
Bağ Açılırları ($^{\circ}$)								
$H-C_1-H$	105.8		105.5		105.5		105.9	
	(107.4)		(107.5)		(107.6)		(107.7)	
$H-C_2-C_3$	111.9	112.1	110.9	111.6	110.7	111.6	111.0	111.7
	(111.5)	(111.5)	(110.8)	(111.0)	(110.6)	(111.0)	(110.8)	(111.1)

Tablo 6.19 un devami

	α -Siklope*	β -Siklope**	γ -Siklope***	δ -Siklope****
HC ₁ C ₅	109.6 112.1 (110.6) (110.7)	111.1 111.3 (109.8) (110.3)	109.9 111.8 (109.9) (110.0)	110.1 112.1 (109.6) (110.3)
HC ₂ H	105.4 (107.4)	105.5 (107.4)	105.7 (107.0)	105.4 (107.2)
HC ₂ C ₁	110.8 110.8 (110.2) (110.2)	110.7 111.4 (110.3) (110.6)	112.0 112.1 (111.0) (111.1)	110.6 111.8 (110.2) (111.0)
HC ₂ C ₃	110.7 110.8 (110.3) (110.3)	110.6 111.5 (110.2) (110.6)	109.8 110.8 (110.5) (110.5)	110.4 111.7 (110.1) (110.9)
HC ₃ H	105.4 (107.5)	105.7 (107.0)	---	105.4 (107.1)
HC ₃ C ₂	110.8 110.9 (110.3) (110.4)	111.9 112.2 (111.0) (111.0)	123.7 (123.7)	110.8 111.0 (110.1) (111.0)
HC ₃ C ₄	110.7 110.8 (110.2) (110.2)	109.9 110.6 (110.5) (110.6)	123.7 (123.7)	110.3 111.5 (110.2) (111.0)
HC ₄ H	105.8 (107.4)	---	105.7 (107.3)	105.6 (107.8)
HC ₄ C ₃	111.9 112.0 (111.2) (111.2)	124.2 (124.6)	109.9 111.1 (110.7) (111.2)	111.0 111.4 (110.6) (111.1)
HC ₄ C ₅	109.7 112.1 (110.8) (110.9)	123.7 (123.3)	111.1 112.6 (110.4) (110.6)	110.1 111.5 (109.6) (110.2)
HC ₅ C ₁	---	111.9 (111.0)	111.9 (111.1)	112.4 (110.6)
HC ₅ C ₄	---	109.9 (110.4)	112.0 (111.1)	112.4 (110.3)
HC ₅ O ₆	---	101.9 (103.7)	101.2 (103.6)	97.1 (102.0)
C ₅ O ₆ H ₇	106.7 (107.2)	107.3 (107.4)	107.4 (107.5)	---
C ₇ C ₂ C ₃	108.1 (108.1)	106.9 (107.5)	106.3 (106.5)	106.6 (107.3)

Tablo 6.19 un devamı

	α -Siklope*	β -Siklope**	γ -Siklope***	o-Siklope****
$C_2C_3C_4$	108.0 (107.9)	106.3 (106.5)	112.5 (112.5)	107.6 (107.3)
$C_3C_4C_5$	105.2 (105.0)	112.0 (112.0)	106.2 (106.4)	107.0 (107.2)
$C_4C_5C_1$	113.4 (113.9)	104.9 (105.6)	106.1 (106.9)	106.4 (107.4)
$C_5C_1C_2$	105.1 (104.9)	106.3 (107.2)	107.1 (107.5)	105.9 (107.1)
$C_1C_5O_6$	118.8 (119.8)	114.0 (112.6)	112.9 (112.0)	113.9 (113.9)
$C_4C_5O_6$	125.3 (126.2)	114.0 (113.4)	112.8 (111.9)	114.2 (113.2)
Enerji				
ΔH_f (kcal/mol)	-46.502 (-49.097)	-39.622 (-44.508)	-41.566 (-46.626)	-17.544 (-18.122)
E (eV)	-1025.14 (-1084.84)	-1024.84 (-1084.65)	-1024.92 (-1084.74)	-1023.88 (-1083.50)

(†) Parantez içindeki değerler AM1 ve diğerleri PM3 sonuçlarıdır.

(*) α -Siklope : α -hidroksisiklopentil radikali(**) β -Siklope : β -hidroksisiklopentil radikali(***) γ -Siklope : γ -hidroksisiklopentil radikali

(****) o-Siklope : Siklopentoksil radikali

Tablo 6.12-6.16 daki değerlerden de görüldüğü gibi, düz zincirli radikallerin, meydana geldikleri alkol moleküllerinden olan geometrik farklılıkları, koparılan hidrojen atomunun bağlı olduğu merkezi atom etrafında gerçekleşmekte, merkezi atoma komşu olan atomdan çıkan bağların uzunluklarında bir değişim olmaktadır. Örneğin ; Tablo 6.12 deki hidroksimetil radikaline ait değerlerden de görüldüğü gibi, C_1H ve C_1O_2 bağları metanol molekülüne kıyasla kısalmıştır. PM3 sonuçlarına göre C_1H bağlarındaki kısalma miktarı 0.017 Å , C_1O_2 bağındaki ise 0.063 Å dur. Bu arada, radikaldeki O_2H_3 bağında 0.001 Å uzadığı saptanmıştır. Tablo 6.12 deki bağ açıları incelendiğinde, yine PM3 sonuçlarına göre HC_1H açılarının 14.4° , HC_1O_2 açısının da 13.9° büyüdüğü görülmektedir. Hidroksimetil radikalinde OH radikalinin yaklaştığı atom C_1 atomudur. O_2 ise C_1 e komşu olan atomdur. Aynı tabloda, metoksil radikalinin özellikleri incelendiğinde ise C_1O_2 bağının 0.071 Å kısaldığı, buna karşın C_1H bağlarının 0.009 Å uzadığı belirlenmiştir. Aynı tablodaki bağ açısı değerlerinden HC_1H açılarında 0.7° lik bir azalma olduğu, O_2C_1H açısının ise aynı kaldığı görülmektedir. Metoksil radikalinin oluşumunda, *OH diğer radikalın oluşumundan farklı olarak O_2 atomuna yaklaşmaktadır.

Tablo 6.13-6.16 daki değerlerden de görüldüğü gibi etanol, 1-propanol, 1-butanol ve 1-pentanolden meydana gelen tüm radikaller geometrik parametreler açısından karşı geldikleri alkol moleküllerine kıyasla aynı farklılıkları göstermektedirler. Sonuç olarak ; radikallerin oluşumunda *OH 'ın yaklaştığı merkezi atoma ait olan bağların kısaldığı, bu atoma komşu olan atomdan çıkan bağların ise uzadığı sonucuna varılabilir. Karbon merkezli radikallerde ortalama olarak, merkezi atomdan çıkan C-H bağlarında 0.016 Å , C-O bağlarında 0.062 Å ve C-C bağlarında da 0.049 Å luk bir kısalma olduğu saptanmıştır. Bu radikallerde merkezi atoma komşu olan O-H bağlarında 0.001 Å , C-H bağlarında 0.002 Å , C-C bağlarında 0.001 Å ve C-O bağlarında da 0.001 Å luk bir uzama olmaktadır. Alkoksil radikalleri için C-O bağlarındaki kısalma miktarı 0.078 Å , C-H ve C-C bağlarındaki uzama miktarları ise 0.005 Å olarak bulunmuştur.

Ayrıca, Tablo 6.13-6.16 daki karbon merkezli radikallere ait bağ açısı değerleri incelendiğinde merkezi atom etrafındaki açılarının büyüdüğü görülmektedir. Ortalama büyüme miktarları HCO açısı için 10.9° , HCC için 10.7° , CCO için 7.8° , HCH için 9.9° ve

CCC için ise 8.4° olarak bulunmuştur. Alkoksil radikallerinde ise merkezi atom -OH grubunun oksijen atomu olduğundan HCO açılarında 4.8° , CCO açılarında 2.3° ve HCH açısında ise 1.4° lik bir küçülme olmuştur.

Tablo 6.17-6.19 da siklik yapıdaki radikallere ait elde edilmiş olan geometrik parametreler incelendiğinde, bu radikallerin de düz zincirli radikaller ile benzer sonuçları gösterdikleri görülmektedir. Genel olarak, siklik yapıdaki radikallerde merkezi atomdan çıkan C-C bağlarında 0.051 Å° luk, C-O bağlarında 0.057 Å° luk ve C-H bağlarında da ortalama olarak 0.022 Å° luk bir kısalma olduğu görülmektedir. Buna karşın, düz zincirli radikallerden farklı olarak merkezi atoma komşu olan atomdan çıkan bağlardan sadece C-C bağlarında 0.011 Å° luk bir uzama olmakta, C-O bağlarında ise bir değişme olmamaktadır. Düz zincirli radikallerin tam tersine C-H bağlarında 0.002 Å° luk bir uzama olduğu görülmektedir. Ayrıca siklik yapıdaki radikallerde C-C bağlarındaki uzama ve kısalma miktarlarının halkadaki karbon sayısına bağlı olarak değiştiği de saptanmıştır. Karbon sayısı arttıkça merkezi atomdan çıkan C-C bağlarındaki kısalma miktarı artmakta, merkezi atoma komşu olan karbon atomuna ait C-C bağlarındaki uzama miktarı ise azalmaktadır.

Siklik yapıda olan oksijen merkezli radikallerde, tüm C-O bağlarında bir kısalma olmaktadır. En büyük kısalma 0.085 Å° ile α -hidroksisiklopropil radikalinde görülmekte, siklobutanol ve siklopentanolden meydana gelen radikallerde ise kısalma miktarı ortalama 0.066 Å° olmaktadır. Oksijen atomuna komşu olan C-C ve C-H bağları diğer radikallerde olduğu gibi uzamaktadır. Uzama miktarları sırası ile siklopropoksil radikali için 0.050 Å° ve 0.040 Å° , siklobutoksil ve siklopentoksil radikalleri için ise 0.003 Å° ve 0.013 Å° olarak hesaplanmıştır.

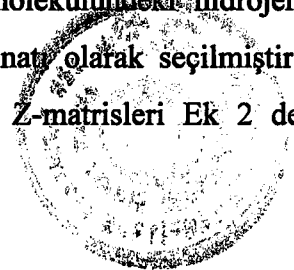
Yukarıda açıklanmış olan radikallerin, oluştukları alkol moleküllerine kıyasla gösterdikleri geometrik farklılıkların nedeni merkezi atomda çiftleşmemiş tek bir elektronun bulunması ile açıklanabilir. Merkezi atomdan OH radikalleri tarafından bir hidrojen atomunun koparılması bu atomun bağlayıcı kuvvetini artırır. Bunun sonucu olarak merkezi atoma ait olan tüm bağlar kısalır. Merkezi atoma komşu olan atomdan çıkan bağlar ise doğal olarak uzar. Ayrıca, merkezi atom etrafındaki açılarının büyümesi, oluşan radikallerde, alkol

moleküllerine kıyasla, bu atoma bağlı olan atomların daha düzlemsel bir yapı meydana getirdiklerini göstermektedir.

Tablo 6.12-6.16 daki enerji değerleri incelendiğinde, tüm alkol moleküllerinden H_{α} -koparılması sonucu oluşan radikallerin diğer radikallere kıyasla çok daha dayanıklı oldukları görülmektedir. Bir dayanıklılık sıralaması yapılacak olursa, elde edilen değerlere göre α -radikallerinin β -radikallerinden, β -radikallerinin γ -radikallerinden ve γ -radikallerinin de o-radikallerinden daha dayanıklı olduğu sonucuna varılabilir. Düz zincirli radikallerde, zincirdeki karbon sayısının artması ile birlikte aynı alkol molekülünden oluşan radikallerin dayanıklılıkları arasında fark azalmaktadır. Örneğin butanol molekülünden oluşan γ - ve β -radikallerinin dayanıklılıkları hemen hemen birbirinin aynıdır. Ayrıca, en dayanıklı radikal olan α -radikallerinin zincirdeki karbon sayısı ile birlikte dayanıklılıklarının arttığı da görülmektedir. Hidroksimetil radikalının oluşum ısısı PM3 sonuçlarına göre -24.936 kcal/mol ve toplam enerjisi -457.64 eV iken α -hidroksipentil radikali için bu değerler sırası ile -51.502 kcal/mol ve -1056.02 eV olmaktadır. Siklik yapıdaki radikaller için de Tablo 6.17-6.19 dan da görüldüğü gibi yine α -radikalleri en dayanıklı olan radikallerdir ve dayanıklılıkları halkadaki karbon sayısı ile birlikte artmaktadır. Ancak, özellikle siklopropil ve siklobutil radikallerine ait değerlerden de görüldüğü gibi siklik yapıdaki radikallerin düz zincirli radikallere kıyasla daha az dayanıklı oldukları sonucuna varılmıştır.

6.4. Geçiş Konumu Kompleksleri

Bu çalışmada incelenmiş olan alkol + $\cdot OH$ reaksiyonlarının Şekil 5.2-5.9 da gösterilmiş olan, olası reaksiyon yolları uyarınca, toplam 31 adet geçiş konumu kompleksinin varlığı saptanmıştır. Her geçiş konumu kompleksi için AM1 ve PM3 yöntemleri kullanılarak moleküler orbital hesaplamaları yapılmış, geometrileri optimize edilmiş ve optimum özellikleri belirlenmiştir. Hesaplamalarda, Bölüm 5.3.3 de açıklandığı şekilde alkol molekülüne yaklaşan OH radikalının oksijen atomu ile alkol molekülündeki hidrojen atomu arasında oluşmakta olan bağın uzunluğu reaksiyon koordinatı olarak seçilmiştir. Geçiş konumlarına ait hazırlanmış olan geometrik modeller ve Z-matrisleri Ek 2 de

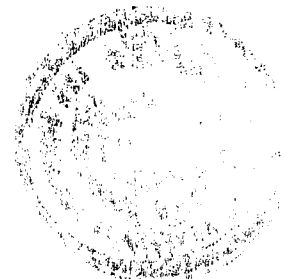


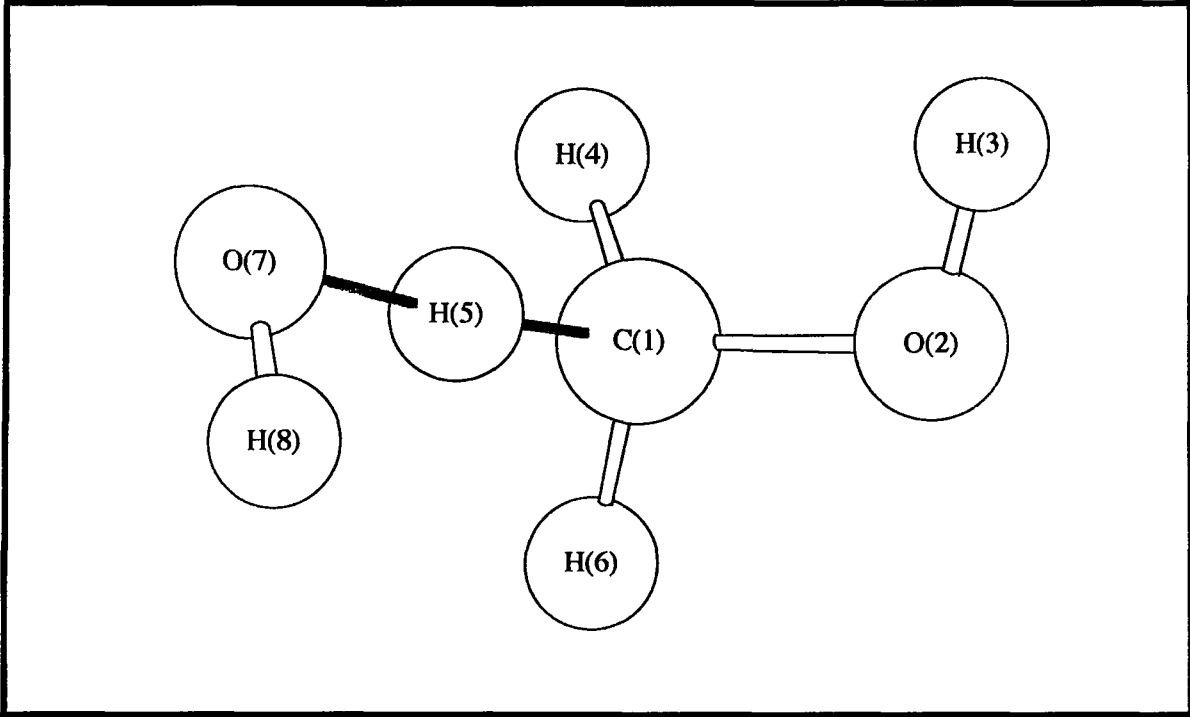
2 de gösterilmiştir. Hesaplama sonuçları Tablo 6.20-6.27 de ve bu sonuçlara göre Chem 3D Plus 3.0 (Cambridge Soft Corporation) programı kullanılarak çizilmiş olan geometrik yapılar ise Şekil 6.9-6.39 da sunulmuştur.

Tablo 6.20 Metanol + $^{\bullet}\text{OH}$ reaksiyonunun geçiş konumu komplekslerinin optimum özellikleri (†).

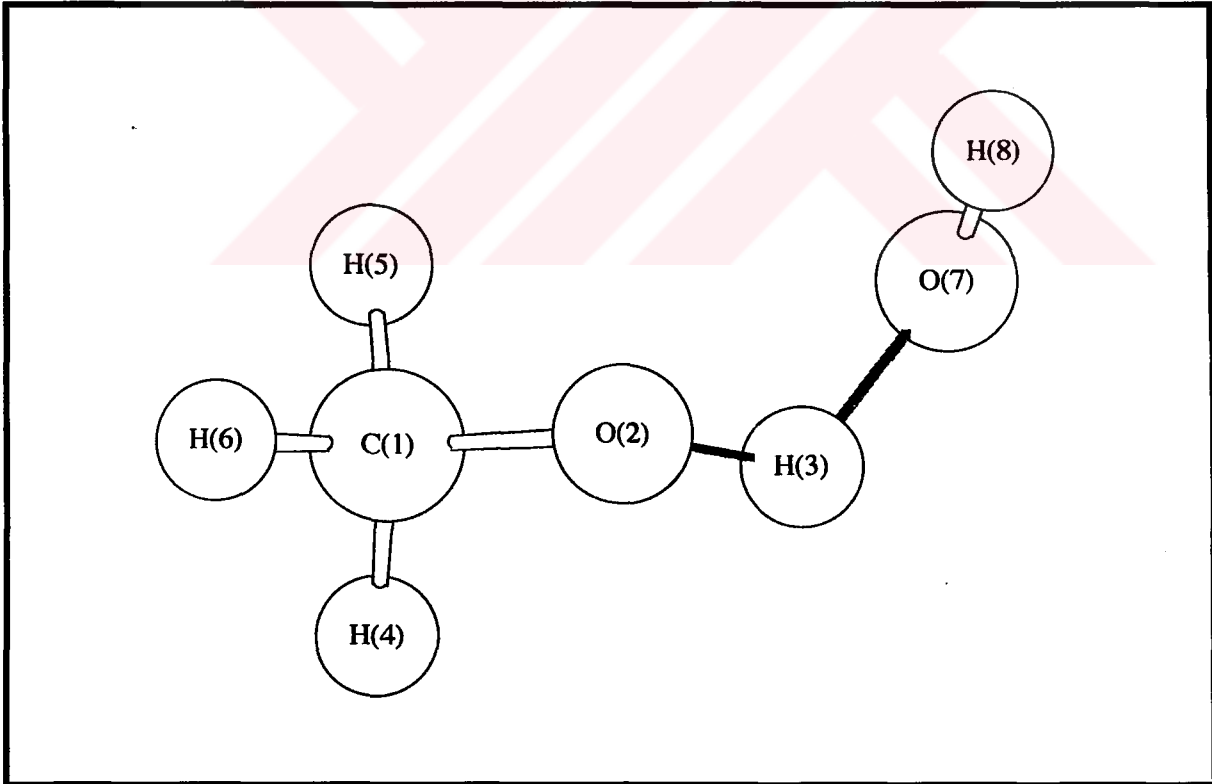
	H_a -Kompleksi			H_b -Kompleksi		
Bağ uzunlukları ($\text{\AA}$)						
C_1H	1.093 (1.113)	1.236 (1.215)	1.089 (1.113)	1.096 (1.119)	1.096 (1.120)	1.095 (1.124)
C_1O_2	1.369 (1.398)			1.369 (1.392)		
O_2H_3	0.950 (0.966)			1.024 (1.120)		
HO_7	1.371 (1.362)			1.223 (1.218)		
O_7H_8	0.939 (0.953)			0.941 (0.955)		
Bağ Açıları ($^\circ$)						
HCH	103.7 (113.5)	113.5 (106.6)	104.8 (106.6)	109.5 (109.9)	109.8 (109.8)	109.5 (109.7)
HC_1O_2	115.9 (112.7)	111.1 (112.7)	107.1 (103.5)	112.3 (111.2)	112.1 (110.9)	103.2 (104.9)
$\text{C}_1\text{O}_2\text{H}_3$	108.1 (107.7)			112.2 (109.8)		
C_1HO_7	175.5 (145.2)			---		
HO_7H_8	99.4 (104.5)			111.4 (105.9)		
$\text{O}_2\text{H}_3\text{O}_7$	---			123.6 (135.8)		
Enerji						
ΔH_f (kcal/mol)	-43.616 (-47.391)			-37.368 (-36.500)		
E_T (eV)	-781.05 (-835.92)			-780.77 (-835.45)		
ν (cm^{-1})	-2562.16 (-1848.80)			-1748.19 (-2597.73)		
μ (D)	1.12 (2.75)			0.60 (1.28)		

(†) Parantez içindeki değerler AM1, diğerleri PM3 sonuçlarıdır.





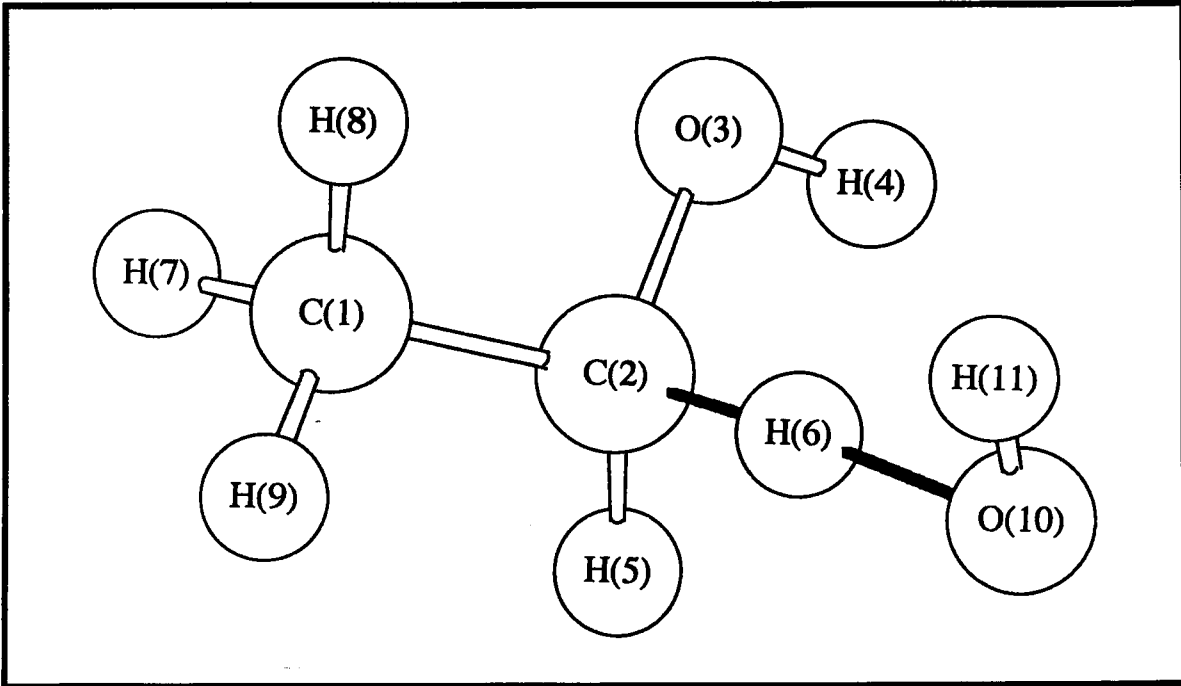
Şekil 6.9 Metanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_α -geçiş konumu kompleksi



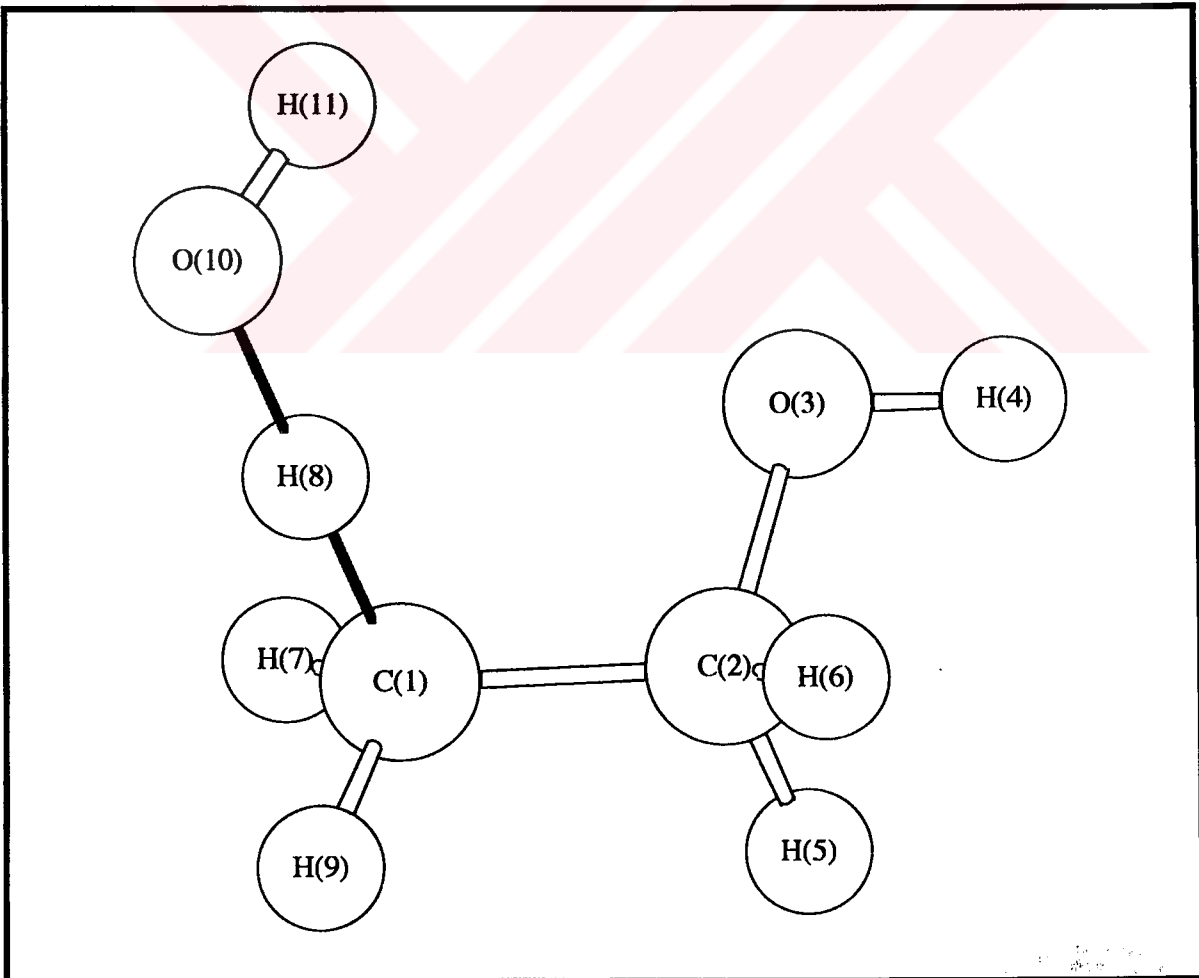
Şekil 6.10 Metanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_β -geçiş konumu kompleksi

Tablo 6.21 Etanol + $^{\circ}\text{OH}$ reaksiyonunun geçiş konumu komplekslerinin optimum özellikleri ($^{\circ}$).

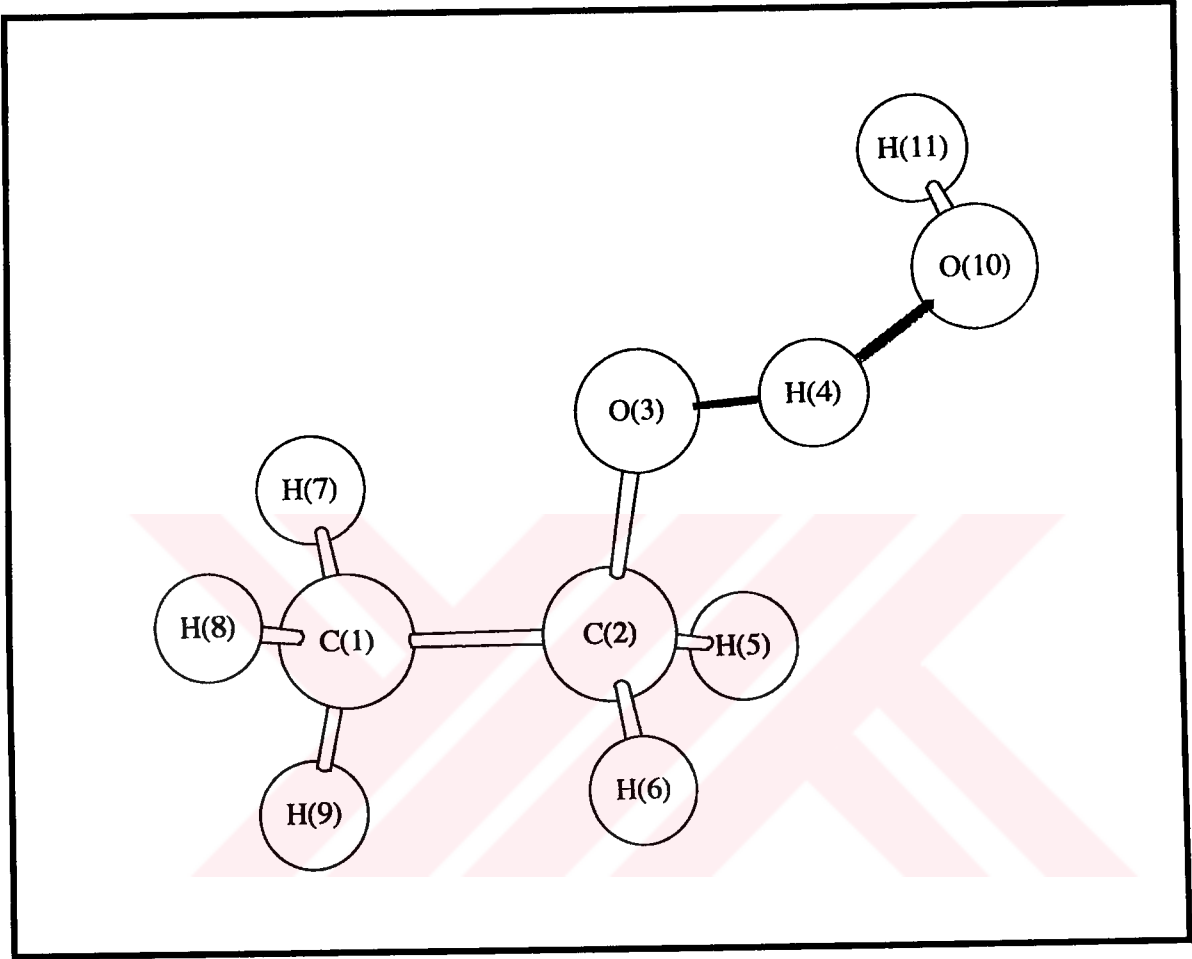
	H_c -Kompleksi			H_g -Kompleksi			H_o -Kompleksi		
Bağ uzunlukları ($\text{\AA}$)									
C_1H	1.099 (1.118)	1.098 (1.116)	1.097 (1.116)	1.093 (1.110)	1.228 (1.211)	1.092 (1.110)	1.098 (1.116)	1.098 (1.116)	1.097 (1.115)
C_2H	1.005 (1.118)	1.254 (1.218)		1.109 (1.124)	1.108 (1.124)		1.107 (1.125)	1.107 (1.124)	
C_1C_2	1.507 (1.503)			1.506 (1.503)			1.520 (1.516)		
C_2O_3	1.384 (1.400)			1.410 (1.422)			1.405 (1.403)		
O_3H_4	0.948 (0.967)			0.947 (0.963)			1.024 (1.125)		
HO_{10}	1.403 (1.429)			1.328 (1.363)			1.201 (1.210)		
$\text{O}_{10}\text{H}_{11}$	0.939 (0.950)			0.941 (0.953)			0.941 (0.955)		
Bağ Açılırları ($^\circ$)									
HC_1H	107.2 (108.2)	107.6 (109.1)	107.7 (109.2)	102.4 (104.3)	110.8 (112.3)	103.1 (105.6)	107.2 (108.4)	107.6 (109.2)	107.6 (109.1)
HC_1C_2	111.4	112.1	110.4	115.0	110.5	113.5	111.9	111.9	110.1



Şekil 6.11 Etanol + $^{\bullet}OH$ reaksiyonu için H_{α} - geçiş konumu kompleksi



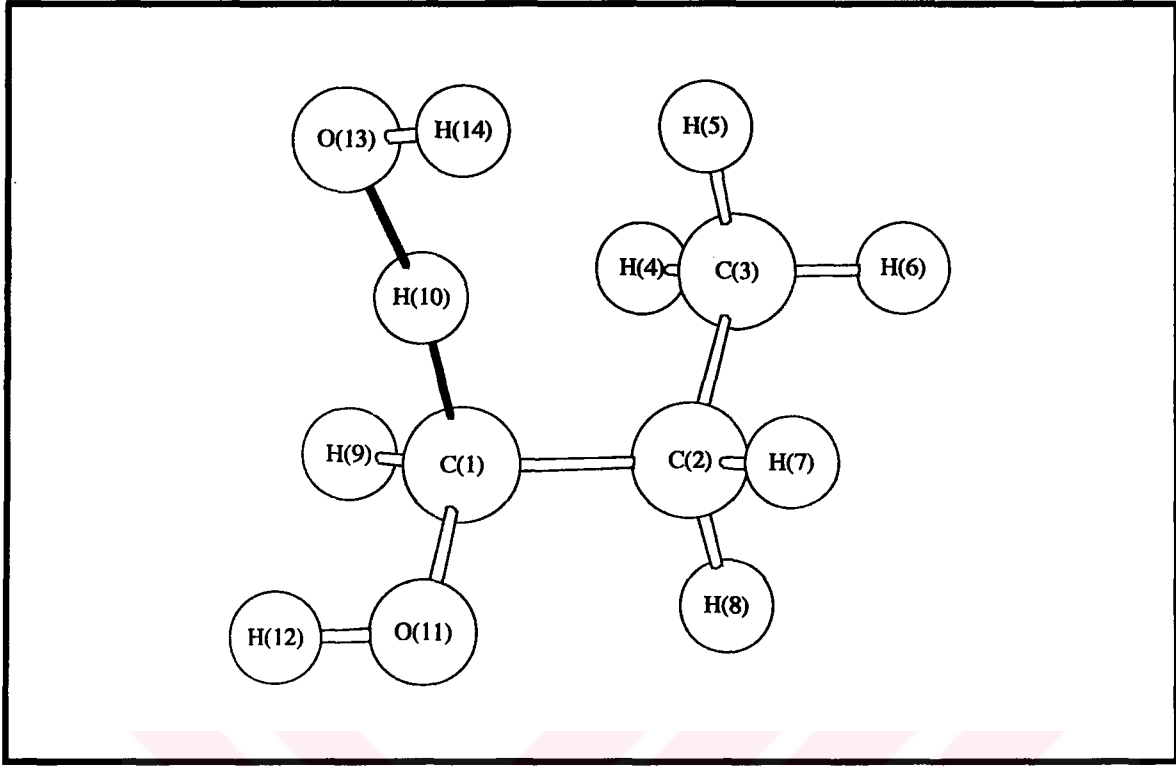
Şekil 6.12 Etanol + $^{\bullet}OH$ reaksiyonu için H_{β} - geçiş konumu kompleksi



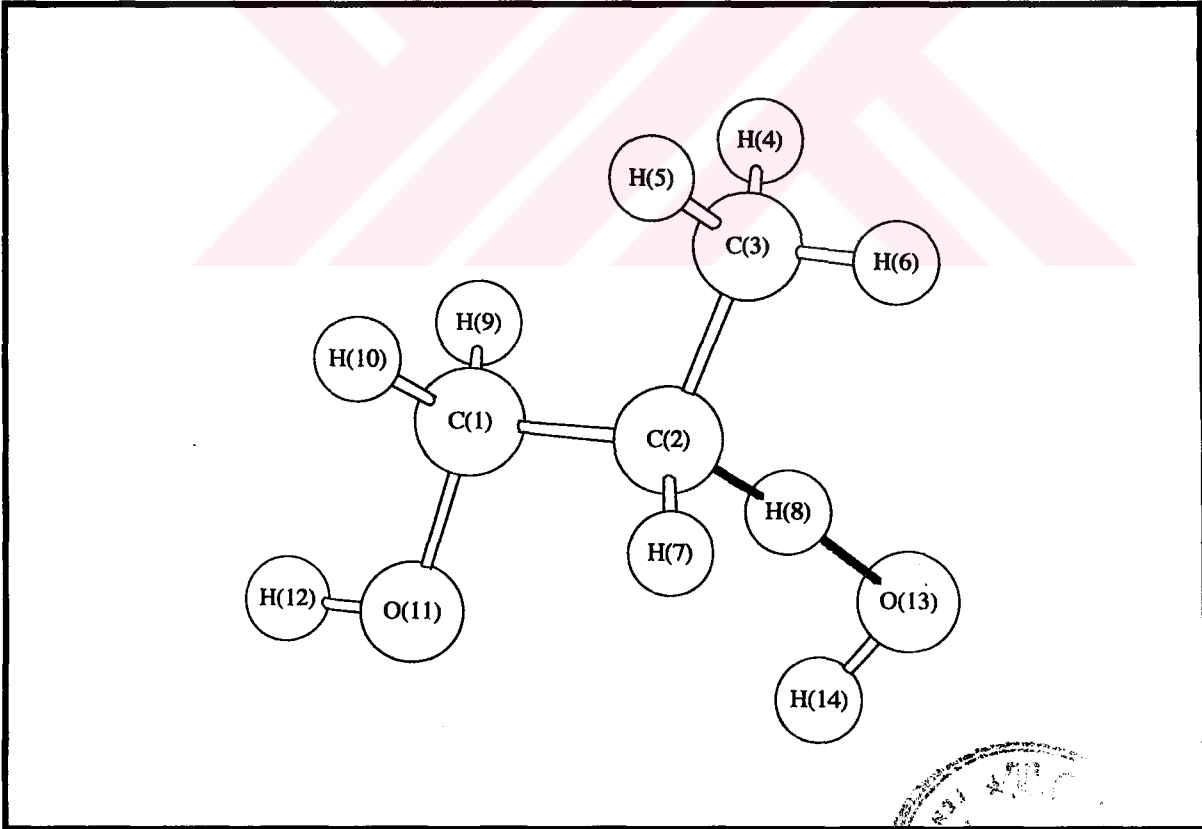
Şekil 6.13 Etanol + $\text{OH}^\bullet$ reaksiyonu için H_0 - geçiş konumu kompleksi

Tablo 6.22 1-Propanol + •OH reaksiyonunun geçiş konumu komplekslerinin optimum özellikleri (*).

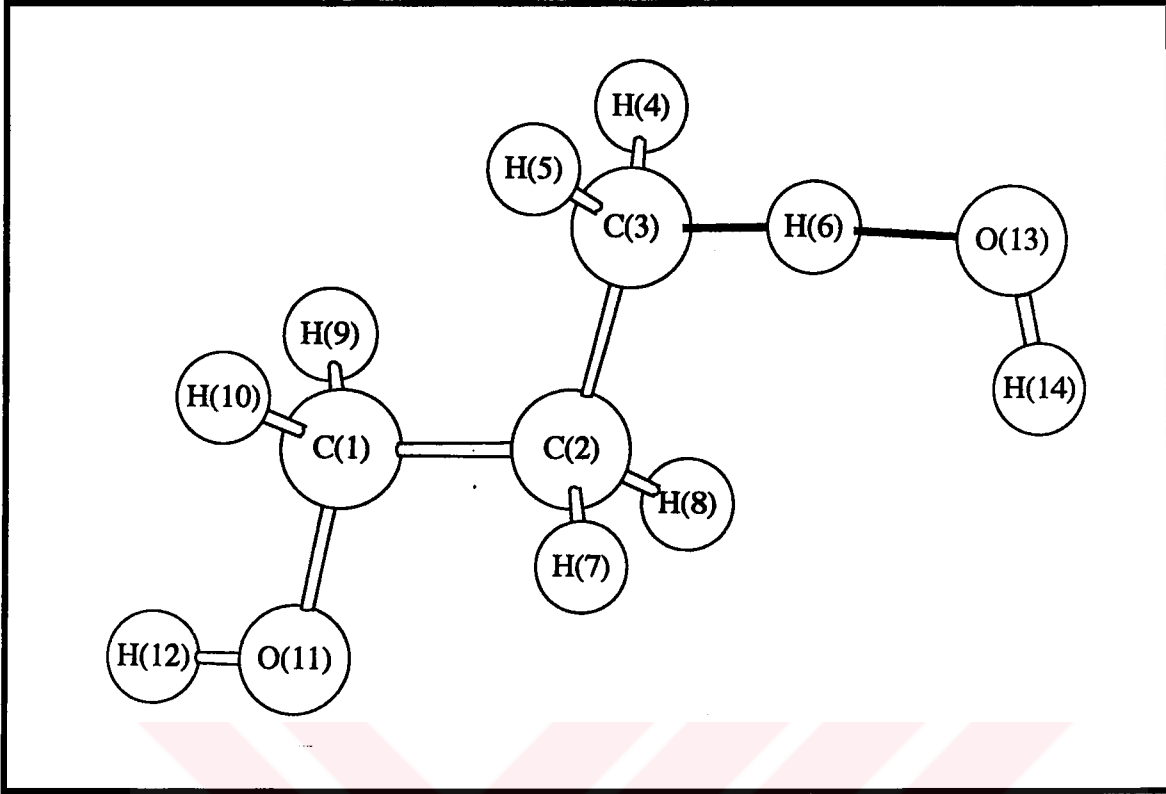
	H _a -Kompleksi		H _b -Kompleksi		H _r -Kompleksi		H _o -Kompleksi	
Bağ Uzunlukları (Å ^o)								
C ₁ H	1.105 (1.118)	1.257 (1.218)	1.109 (1.123)	1.109 (1.124)	1.108 (1.124)	1.108 (1.123)	1.108 (1.125)	1.108 (1.124)
C ₂ H	1.108 (1.122)	1.109 (1.123)	1.104 (1.116)	1.250 (1.214)	1.108 (1.122)	1.108 (1.123)	1.108 (1.121)	1.108 (1.121)
C ₃ H	1.098 (1.117)	1.099 (1.117)	1.098 (1.117)	1.099 (1.118)	1.098 (1.111)	1.228 (1.112)	1.098 (1.117)	1.097 (1.117)
C ₁ C ₂	1.516 (1.510)		1.515 (1.510)		1.529 (1.520)		1.529 (1.524)	
C ₂ C ₃	1.512 (1.506)		1.498 (1.496)		1.499 (1.496)		1.512 (1.505)	
C ₁ O ₁₁	1.383 (1.400)		1.410 (1.421)		1.409 (1.419)		1.405 (1.403)	
O ₁₁ H ₁₂	0.948 (0.967)		0.947 (0.963)		0.947 (0.964)		1.023 (1.125)	
HO ₁₃	1.404 (1.428)		1.361 (1.385)		1.329 (1.381)		1.196 (1.211)	
O ₁₃ H ₁₄	0.939 (0.950)		0.940 (0.953)		0.940 (0.951)		0.941 (0.955)	
Bağ Açılırları (°)								
HC ₁ H	100.5 (104.5)		107.3 (109.0)		107.2 (108.8)		107.2 (108.8)	
HC ₁ C ₂	114.3 (113.7)	108.3 (108.6)	110.9 (110.7)	110.1 (110.4)	110.7 (110.6)	110.7 (110.3)	110.9 (110.3)	110.7 (110.6)
HC ₂ H	105.4 (107.0)		99.8 (103.7)		105.6 (107.0)		105.5 (107.3)	
HC ₂ C ₁	110.3 (109.3)	109.5 (108.5)	113.3 (111.4)	108.2 (107.4)	110.1 (109.1)	110.1 (109.1)	110.2 (109.0)	110.1 (109.2)
HC ₂ C ₃	110.2 (110.3)	110.2 (110.3)	113.3 (112.8)	107.8 (107.6)	110.2 (110.5)	110.2 (109.7)	110.1 (110.3)	110.2 (110.3)



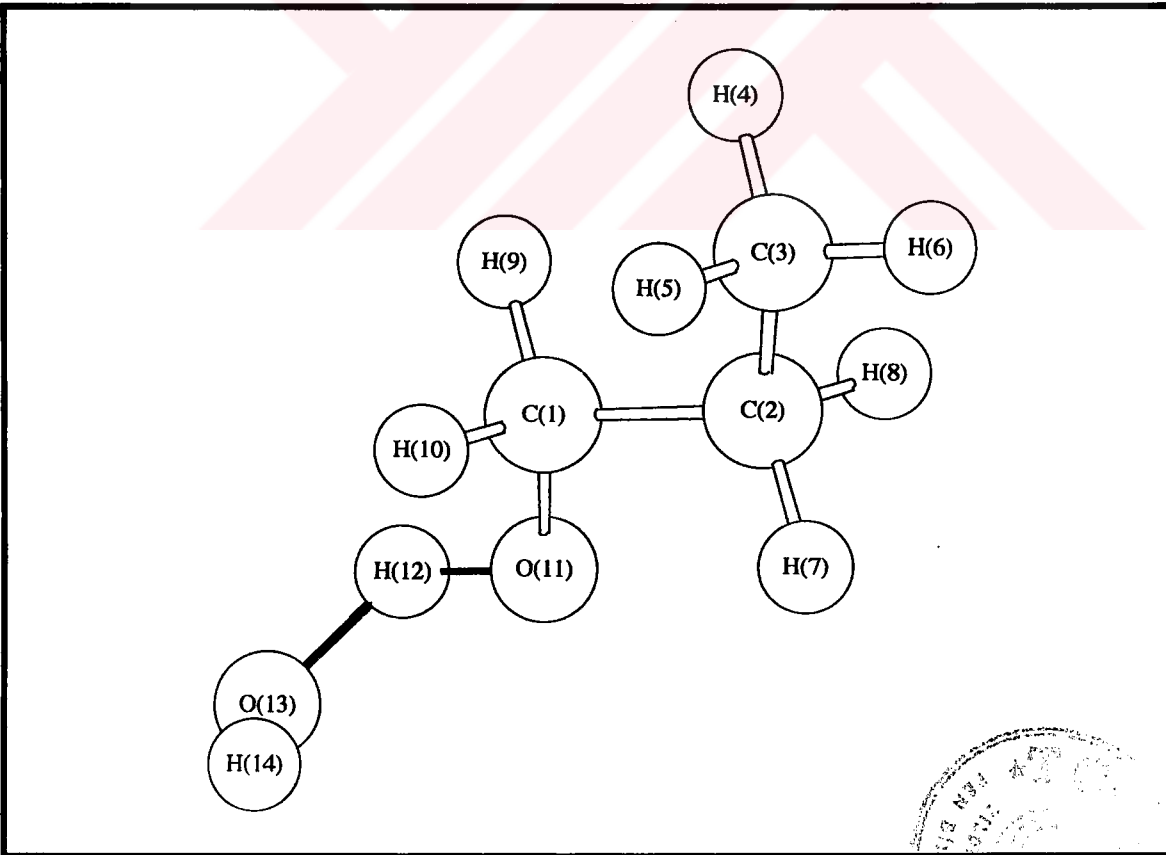
Şekil 6.14 1-Propanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_α-geçiş konumu kompleksi



Şekil 6.15 1-Propanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_β-geçiş konumu kompleksi



Şekil 6.16 1-Propanol + $^{\bullet}\text{OH}$ reaksiyonu için H_{γ} -geçiş konumu kompleksi



Şekil 6.17 1-Propanol + $^{\bullet}\text{OH}$ reaksiyonu için H_{δ} -geçiş konumu kompleksi

Tablo 6.23 1-Butanol + $^{\circ}\text{OH}$ reaksiyonunun geçiş konumu komplekslerinin optimum özellikleri ($^{\circ}$).

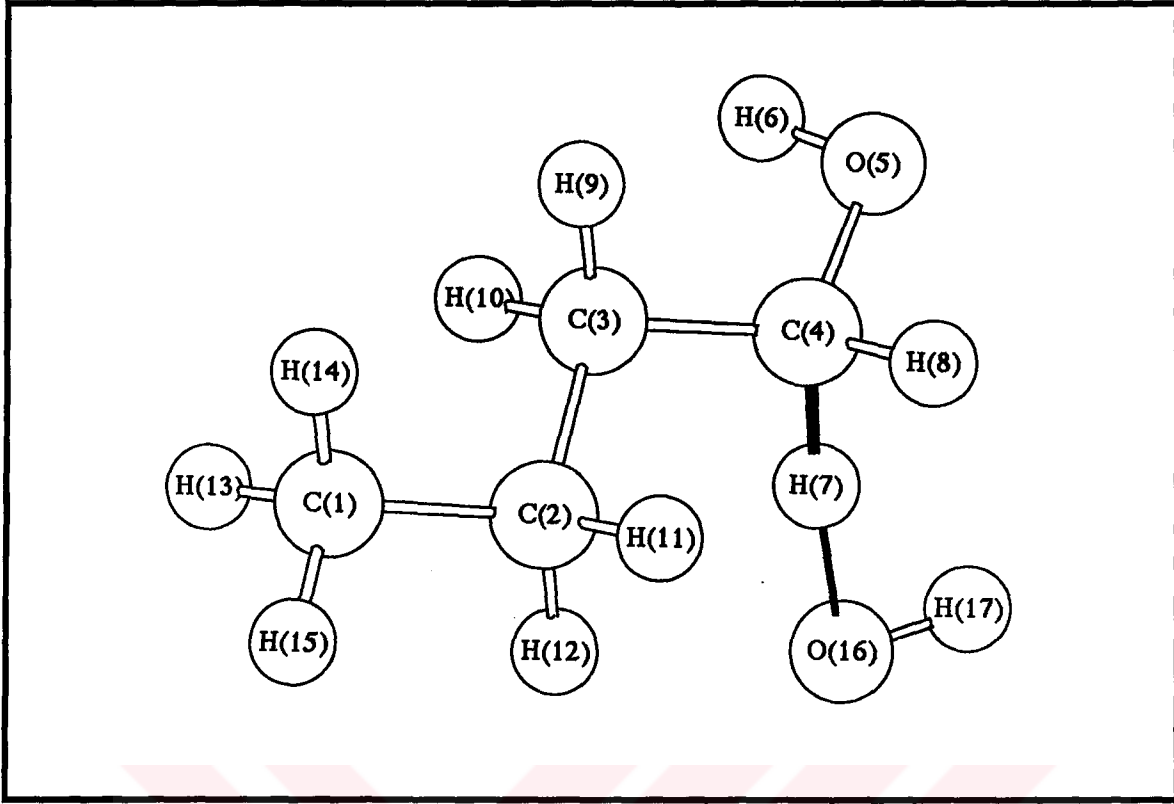
	H _c -Kompleksi			H _g -Kompleksi			H _r -Kompleksi			H _s -Kompleksi			H _o -Kompleksi		
Bağ Uzunlukları (Å ⁰)	1.098 (1.117)	1.098 (1.117)	1.097 (1.117)	1.098 (1.117)	1.098 (1.117)	1.097 (1.117)	1.098 (1.117)	1.099 (1.118)	1.098 (1.117)	1.093 (1.113)	1.234 (1.207)	1.093 (1.112)	1.098 (1.117)	1.098 (1.117)	1.097 (1.117)
C ₁ H	1.108 (1.122)	1.109 (1.123)	1.109 (1.123)	1.109 (1.124)	1.109 (1.123)	1.109 (1.123)	1.105 (1.118)	1.253 (1.208)	1.105 (1.118)	1.109 (1.123)	1.109 (1.124)	1.109 (1.124)	1.108 (1.122)	1.108 (1.122)	1.108 (1.122)
C ₂ H	1.109 (1.122)	1.110 (1.122)	1.110 (1.122)	1.105 (1.116)	1.105 (1.121)	1.105 (1.121)	1.109 (1.123)	1.109 (1.122)	1.109 (1.123)	1.114 (1.124)	1.109 (1.121)	1.114 (1.121)	1.108 (1.122)	1.108 (1.122)	1.109 (1.121)
C ₃ H	1.255 (1.216)	1.101 (1.119)	1.101 (1.119)	1.109 (1.124)	1.104 (1.124)	1.104 (1.124)	1.108 (1.124)	1.104 (1.123)	1.108 (1.124)	1.108 (1.123)	1.104 (1.123)	1.108 (1.123)	1.107 (1.129)	1.107 (1.125)	1.107 (1.125)
C ₄ H	1.512 (1.507)			1.512 (1.507)			1.499 (1.498)		1.499 (1.498)	1.499 (1.497)		1.499 (1.497)	1.512 (1.507)		
C ₁ C ₂	1.519 (1.513)			1.502 (1.502)			1.505 (1.503)		1.505 (1.503)	1.520 (1.513)		1.520 (1.513)	1.519 (1.512)		
C ₂ C ₃	1.516 (1.511)			1.519 (1.510)			1.530 (1.520)		1.530 (1.520)	1.529 (1.518)		1.529 (1.518)	1.528 (1.519)		
C ₃ C ₄	1.378 (1.394)			1.401 (1.416)			1.402 (1.414)		1.402 (1.414)	1.401 (1.414)		1.401 (1.414)	1.395 (1.396)		
C ₄ O ₅	0.950 (0.968)			0.963 (0.966)			0.949 (0.964)		0.949 (0.964)	0.949 (0.964)		0.949 (0.964)	1.020 (1.122)		
O ₃ H ₆	1.399 (1.428)			1.379 (1.385)			1.369 (1.402)		1.369 (1.402)	1.333 (1.380)		1.333 (1.380)	1.224 (1.216)		
HO ₁₆	0.939 (0.950)			0.940 (0.953)			0.940 (0.951)		0.940 (0.951)	0.945 (0.951)		0.945 (0.951)	0.941 (0.955)		
O ₁₆ H ₁₇															
Bağ Açılımları (°)															
HC ₁ H	107.2 (108.2)	107.3 (108.4)	107.4 (108.4)	107.2 (108.2)	107.4 (108.5)	107.4 (108.4)	107.2 (108.2)	107.6 (108.4)	107.3 (107.4)	102.5 (106.0)	110.6 (111.2)	102.0 (104.3)	107.2 (108.2)	107.4 (108.4)	107.4 (108.4)
HC ₁ C ₂	111.6 (110.6)	111.7 (110.7)	111.1 (110.2)	111.5 (110.5)	111.7 (110.7)	111.1 (110.2)	111.8 (110.8)	111.0 (110.3)	111.5 (110.4)	114.7 (113.0)	111.1 (108.5)	114.3 (112.9)	111.6 (110.6)	111.6 (110.6)	111.3 (110.2)
HC ₂ H	105.6 (107.1)			105.4 (107.1)			99.5 (103.4)		99.5 (103.4)	105.5 (107.1)		105.5 (107.1)	105.5 (107.1)		

Tablo 6.23 ün devamı

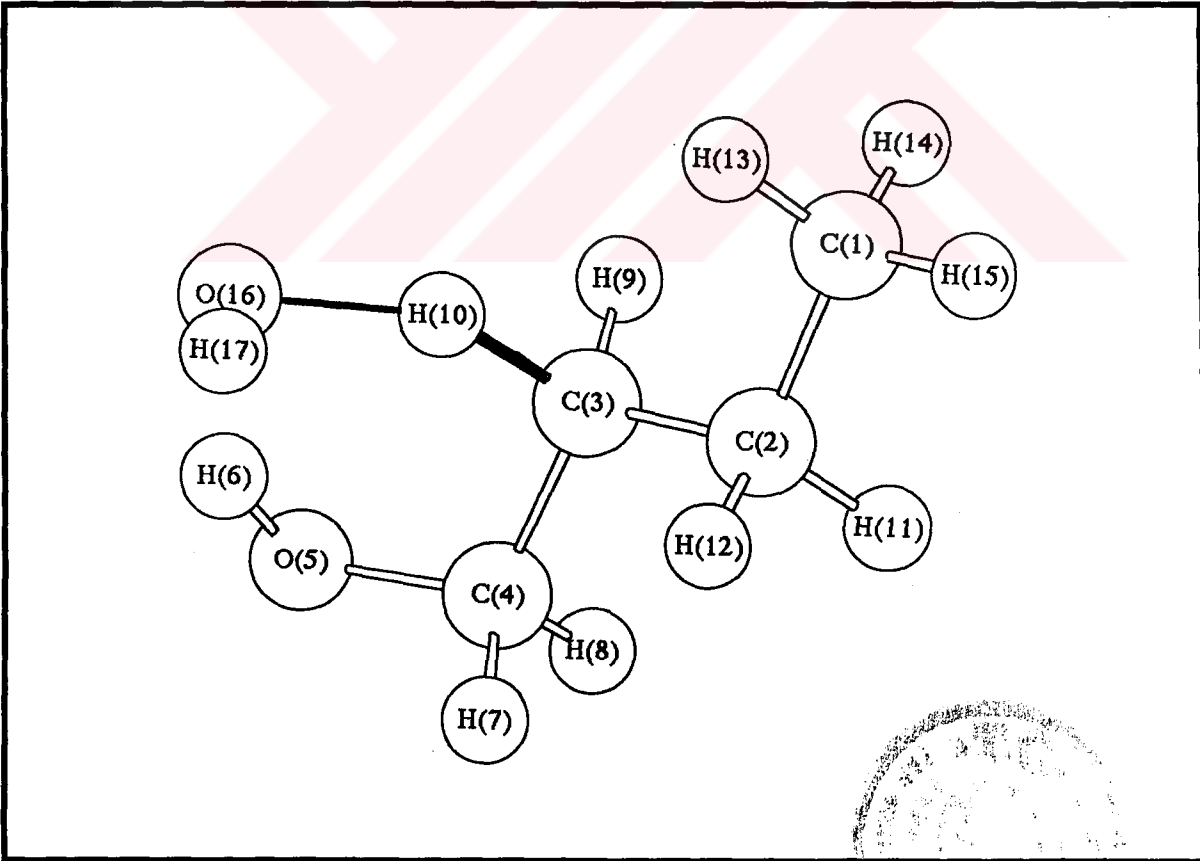
	H _g -Kompleksi	H _g -Kompleksi	H _g -Kompleksi	H _g -Kompleksi
Enerji				
ΔH_f (kcal/mol)	-62.751 (-69.462)	-59.625 (-69.116)	-60.410 (-67.592)	-54.090 (-57.195)
E (eV)	-1229.79 (-1303.49)	-1229.66 (-1303.48)	-1229.69 (-1303.41)	-1229.42 (-1302.96)
ν (cm ⁻¹)	-2549.52 (-1757.59)	-2542.25 (-1833.06)	-2565.26 (-1660.45)	-1706.32 (-2619.81)
μ (D)	1.66 (2.73)	3.22 (2.24)	2.61 (3.32)	0.86 (1.41)

(†) Parantez içindeki değerler AM1 ve diğerleri PM3 sonuçlarıdır

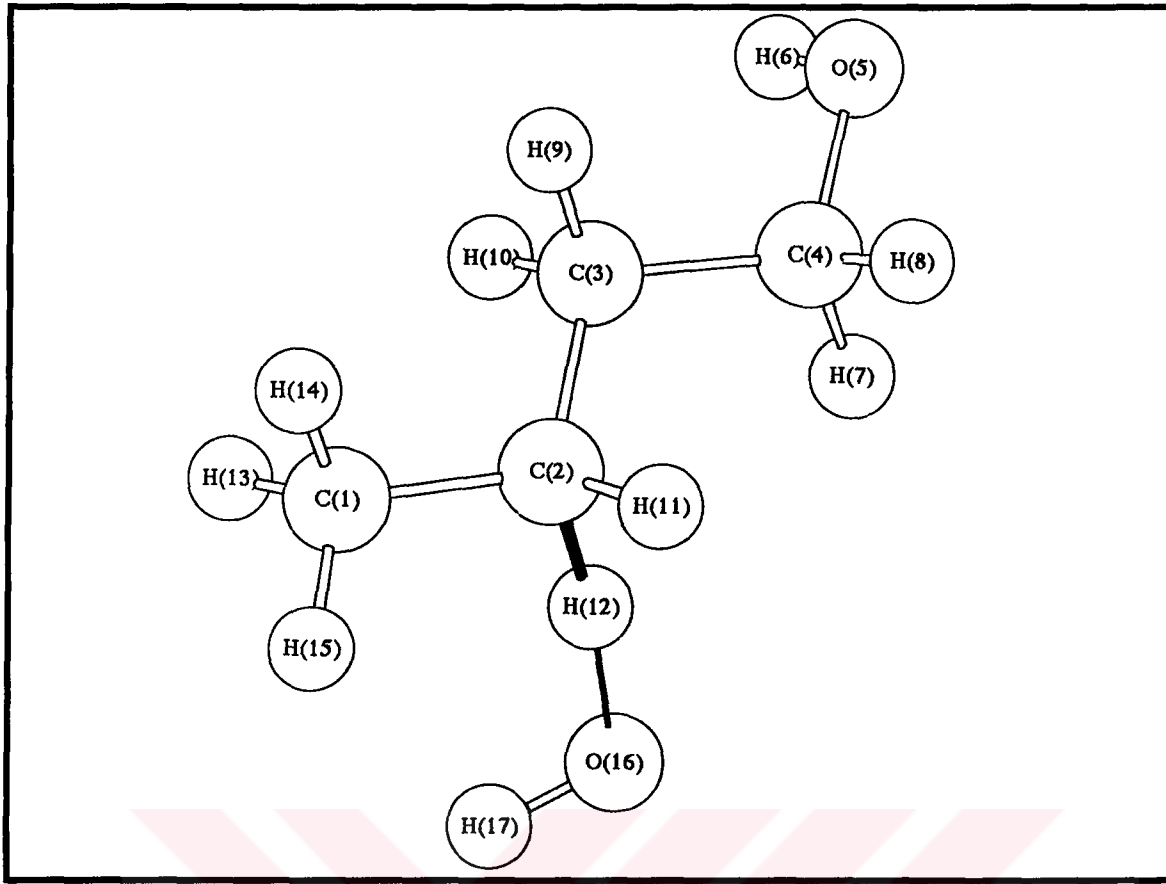




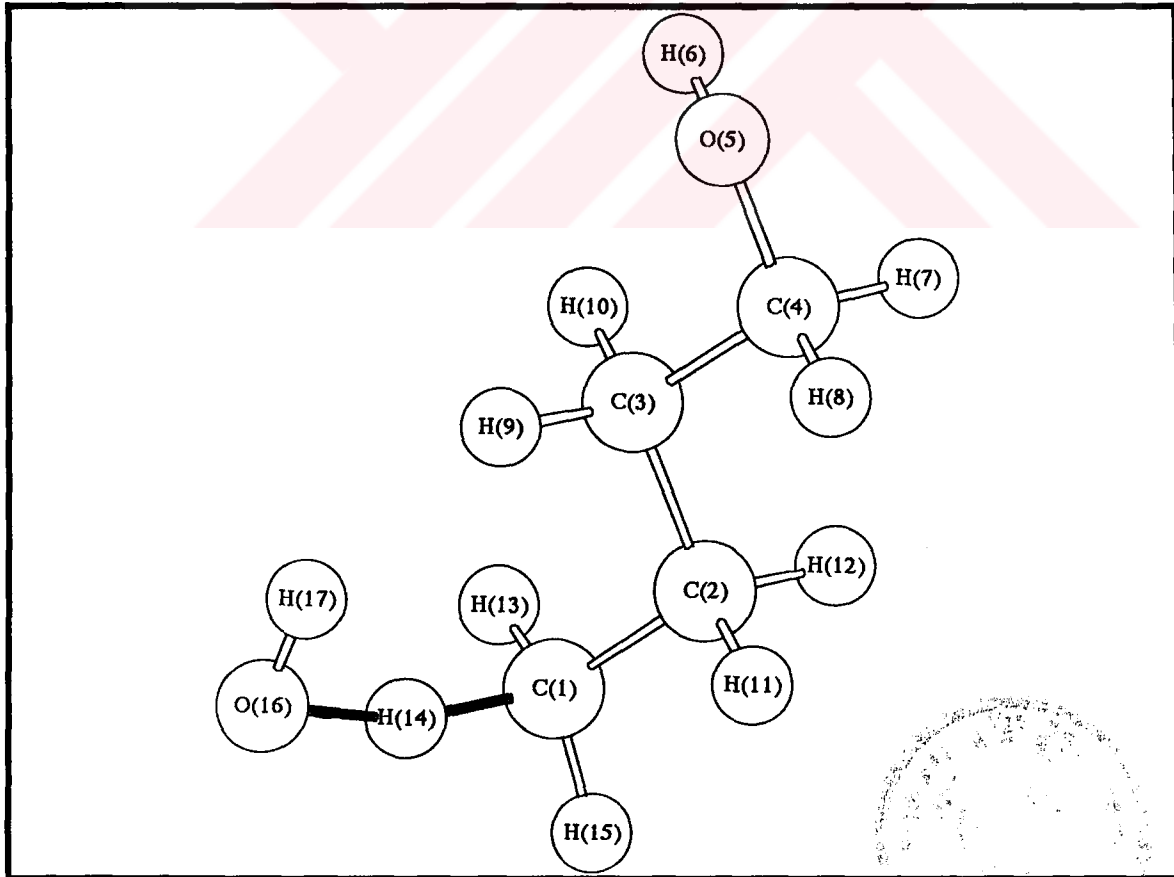
Şekil 6.18 1-Butanol + $^{\bullet}\text{OH}$ reaksiyonu için H_{α} -geçiş konumu kompleksi



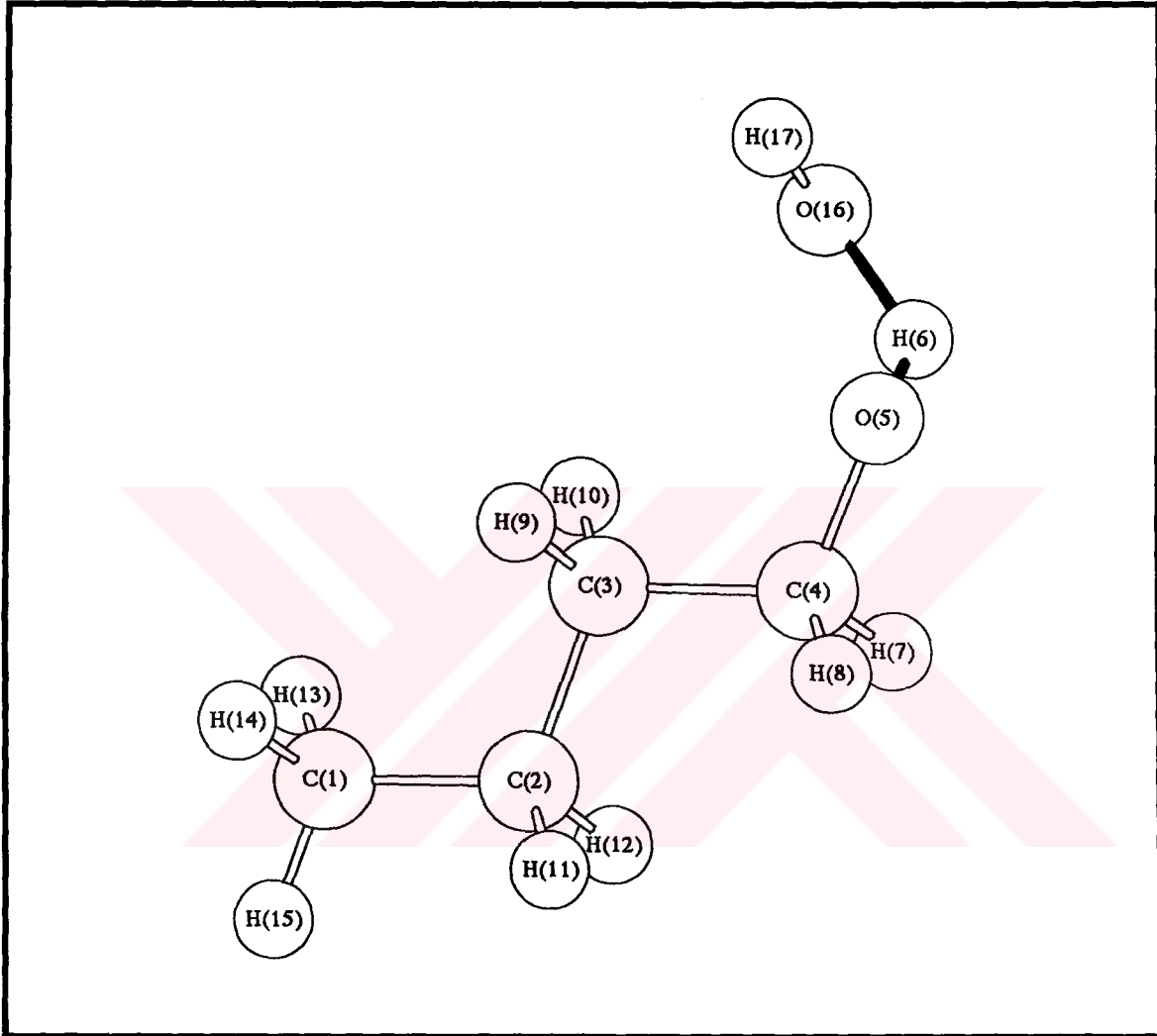
Şekil 6.19 1-Butanol + $^{\bullet}\text{OH}$ reaksiyonu için H_{β} -geçiş konumu kompleksi



Şekil 6.20 1-Butanol + [•]OH reaksiyonu için H_γ-geçiş konumu kompleksi



Şekil 6.21 1-Butanol + [•]OH reaksiyonu için H_δ-geçiş konumu kompleksi



Şekil 6.22 1-Butanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_0 -geçiş konumu kompleksi

Tablo 6.24 1-Pentanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun geçiş konumu komplekslerinin optimum özellikleri (*).

Bağ Uzunlukları ($\text{\AA}^0$)	H _g -Kompleksi	H _g -Kompleksi	H _g -Kompleksi	H _e -Kompleksi	H _e -Kompleksi
C ₁ H	1.105 1.257 (1.218) (1.118)	1.108 1.109 (1.123) (1.124)	1.108 1.108 (1.124) (1.123)	1.108 1.108 (1.123) (1.123)	1.108 1.108 (1.125) (1.124)
C ₂ H	1.109 1.109 (1.123) (1.121)	1.253 1.105 (1.214) (1.115)	1.109 1.110 (1.122) (1.122)	1.108 1.109 (1.121) (1.121)	1.108 1.109 (1.120) (1.121)
C ₃ H	1.109 1.109 (1.122) (1.122)	1.109 1.110 (1.122) (1.123)	1.105 1.258 (1.117) (1.204)	1.109 1.109 (1.122) (1.122)	1.109 1.109 (1.122) (1.122)
C ₄ H	1.108 1.108 (1.122) (1.122)	1.109 1.108 (1.123) (1.122)	1.109 1.109 (1.123) (1.123)	1.256 1.104 (1.208) (1.117)	1.108 1.108 (1.122) (1.122)
C ₃ H	1.097 1.098 1.098 (1.117) (1.117) (1.117)	1.098 1.098 1.098 (1.117) (1.117) (1.117)	1.097 1.098 1.098 (1.116) (1.117) (1.118)	1.228 1.093 1.094 (1.204) (1.112) (1.112)	1.097 1.098 1.098 (1.117) (1.117) (1.117)
C ₁ C ₂	1.516 (1.510)	1.515 (1.510)	1.528 (1.520)	1.527 (1.519)	1.530 (1.523)
C ₂ C ₃	1.520 (1.513)	1.507 (1.503)	1.505 (1.503)	1.520 (1.513)	1.519 (1.512)
C ₃ C ₄	1.520 (1.514)	1.527 (1.515)	1.508 (1.505)	1.521 (1.515)	1.520 (1.514)
C ₄ C ₅	1.512 (1.507)	1.512 (1.507)	1.513 (1.507)	1.499 (1.498)	1.512 (1.507)
C ₁ O ₁₇	1.383 (1.400)	1.410 (1.421)	1.409 (1.419)	1.409 (1.419)	1.400 (1.403)
O ₁₇ H ₈	0.948 (0.967)	0.947 (0.963)	0.947 (0.964)	0.947 (0.964)	1.006 (1.123)
HO ₁₉	1.404 (1.428)	1.361 (1.385)	1.369 (1.411)	1.367 (1.404)	1.228 (1.213)
O ₁₉ H ₂₀	0.939 (0.950)	0.940 (0.953)	0.945 (0.951)	0.945 (0.950)	0.945 (0.955)
Bağ Açılımları (°)					
HC ₁ H	105.3 (107.1)	107.3 (108.9)	107.3 (108.9)	107.2 (108.7)	107.4 (108.7)

Tablo 6.24 ün devamı

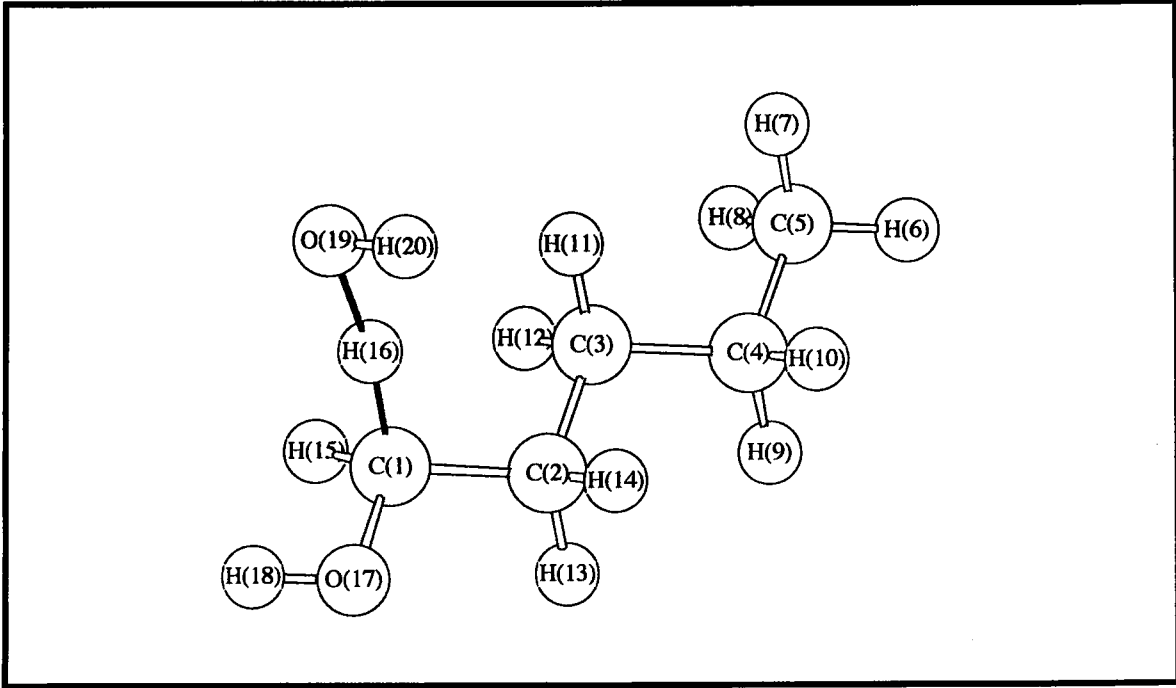
	H _c -Kompleksi	H _g -Kompleksi	H _r -Kompleksi	H _s -Kompleksi	He-Kompleksi	H _e -Kompleksi
HC ₁ C ₂	114.4 108.4 (113.8) (108.6)	110.9 110.2 (110.8) (110.4)	110.7 110.8 (110.1) (110.5)	110.8 110.7 (110.6) (110.6)	110.8 110.8 (110.6) (110.6)	111.1 110.6 (110.2) (110.6)
HC ₂ H	105.3 (107.1)	99.7 (103.7)	105.4 (107.1)	105.3 (107.1)	105.4 (107.1)	105.5 (107.3)
HC ₂ C ₁	109.7 110.3 (108.7) (109.5)	108.4 113.3 (107.6) (111.6)	110.2 110.3 (109.0) (109.5)	110.1 110.2 (109.2) (109.3)	110.1 110.1 (109.2) (109.2)	110.3 110.2 (109.3) (109.2)
HC ₂ C ₃	110.1 110.2 (110.2) (110.3)	107.8 113.5 (107.6) (112.8)	110.3 109.3 (110.6) (109.8)	110.0 110.2 (110.3) (110.1)	110.1 110.1 (110.3) (110.3)	110.1 110.2 (110.2) (110.3)
HC ₃ H	105.5 (107.1)	105.1 (107.1)	99.4 (103.2)	105.5 (107.1)	105.6 (107.2)	105.5 (107.1)
HC ₃ C ₂	110.0 110.0 (109.7) (109.7)	108.8 109.4 (109.1) (109.8)	107.4 (107.5)	110.1 110.1 (109.7) (109.7)	110.0 110.1 (109.7) (109.7)	110.0 110.0 (109.6) (109.7)
HC ₃ C ₄	109.9 109.9 (109.5) (109.5)	110.0 110.6 (109.6) (109.5)	113.1 108.4 (111.9) (107.8)	109.1 109.9 (109.0) (109.6)	109.8 109.8 (109.5) (109.5)	109.8 109.8 (109.5) (109.5)
HC ₄ H	105.5 (107.1)	105.1 (107.1)	105.5 (107.0)	99.6 (104.2)	105.6 (107.0)	105.5 (107.0)
HC ₄ C ₃	109.9 109.8 (109.4) (109.4)	110.7 109.7 (109.4) (109.3)	109.1 109.9 (108.9) (109.6)	108.5 113.0 (106.5) (111.7)	109.9 110.0 (109.5) (109.5)	109.8 109.8 (109.4) (109.4)
HC ₄ C ₅	110.0 109.9 (109.6) (109.6)	109.2 109.6 (109.6) (109.7)	110.0 110.0 (109.6) (109.7)	107.2 113.2 (108.0) (112.0)	110.1 110.1 (109.7) (109.7)	109.9 109.9 (109.6) (109.6)
HC ₃ H	107.2 107.3 107.4 (108.2) (108.4) (108.4)	107.3 107.3 107.4 (108.2) (108.3) (108.4)	107.1 107.3 107.5 (108.1) (108.4) (108.5)	107.3 107.4 107.5 (108.2) (108.3) (108.4)	102.4 102.5 110.3 (104.6) (104.6) (111.2)	107.2 107.3 107.4 (108.2) (108.4) (108.4)
HC ₃ C ₄	111.2 111.6 111.6 (110.2) (110.6) (110.7)	111.1 111.5 111.7 (110.2) (110.7) (110.7)	111.3 111.4 111.7 (110.3) (110.4) (110.7)	111.0 111.4 111.8 (110.3) (110.4) (110.9)	110.8 114.5 114.6 (109.5) (113.0) (113.0)	111.2 111.6 111.6 (110.3) (110.6) (110.7)
HC ₁ O ₁₇	108.9 114.0 (107.5) (112.6)	110.2 110.4 (109.7) (109.8)	109.7 110.8 (109.6) (110.4)	110.2 110.3 (109.7) (110.0)	110.2 110.2 (109.0) (109.0)	109.6 110.7 (109.3) (109.8)
C ₁ O ₁₇ H ₁₈	107.1 (106.7)	106.5 (106.7)	106.4 (106.4)	106.5 (106.5)	106.5 (106.5)	112.8 (109.4)
C ₁ C ₂ C ₃	110.7 110.7 (110.7) (110.7)	112.8 (112.7)	110.9 (110.5)	110.6 (110.5)	110.5 (110.5)	110.3 (110.3)
C ₂ C ₃ C ₄	111.2 (111.0)	112.4 (111.3)	113.7 (113.4)	111.7 (111.3)	111.1 (111.0)	111.2 (111.1)

Tablo 6.24 ün devamı

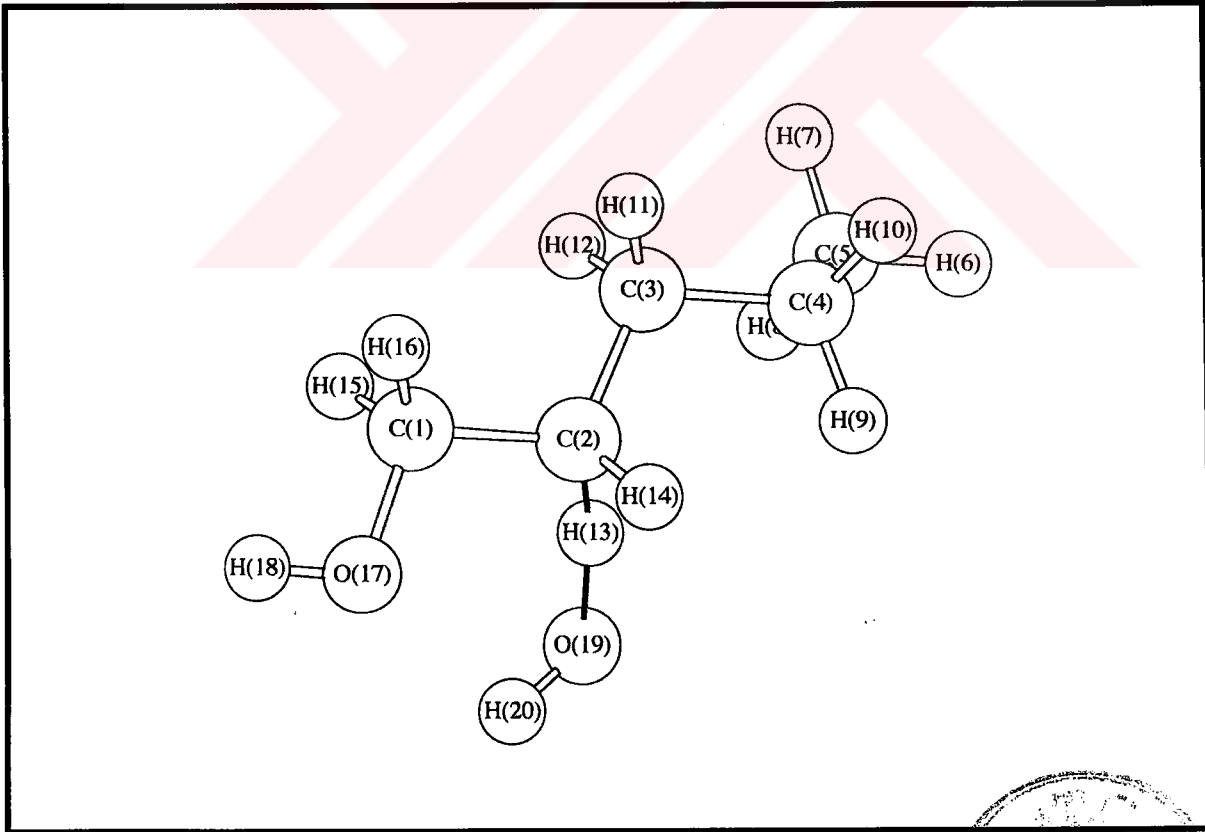
	H _a -Kompleksi	H _b -Kompleksi	H _c -Kompleksi	H _d -Kompleksi	H _e -Kompleksi	H _f -Kompleksi
C ₃ C ₄ C ₅	111.4 (111.4)	112.0 (111.4)	111.9 (111.6)	113.9 (113.5)	110.8 (111.1)	111.4 (111.4)
C ₁ C ₂ O ₁₇	109.8 (109.2)	107.6 (106.9)	107.4 (106.9)	107.4 (107.0)	107.5 (106.9)	107.1 (107.8)
CHO ₁₉	168.6 (133.5)	170.2 (152.2)	166.2 (177.5)	166.8 (155.5)	174.2 (156.2)	---
HO ₁₉ H ₂₀	98.4 (102.5)	99.2 (103.2)	98.0 (102.4)	98.1 (103.2)	100.6 (103.3)	103.1 (106.1)
O ₁₇ H ₁₈ O ₁₉	---	---	---	---	---	134.7 (135.1)
Enerji						
ΔH_f (kcal/mol)	-66.728 (-76.271)	-62.285 (-74.368)	-64.639 (-73.409)	-64.593 (-72.876)	-61.780 (-72.145)	-53.013 (-62.047)
E (eV)	-1379.27 (-1459.33)	-1379.08 (-1459.25)	-1379.18 (-1459.20)	-1379.18 (-1459.18)	-1379.05 (-1459.15)	-1378.67 (-1458.71)
ν (cm ⁻¹)	-2514.20 (-1742.71)	-2588.15 (-1790.90)	-2584.63 (-1575.60)	-2588.22 (-1641.10)	-2473.78 (-1696.63)	-1693.62 (-2653.11)
μ (D)	1.35 (1.25)	2.79 (2.97)	1.62 (1.40)	3.25 (2.77)	2.35 (2.57)	2.10 (1.43)

(†) Parantez içindeki değerler AM1 ve diğerleri PM3 sonuçlarıdır.

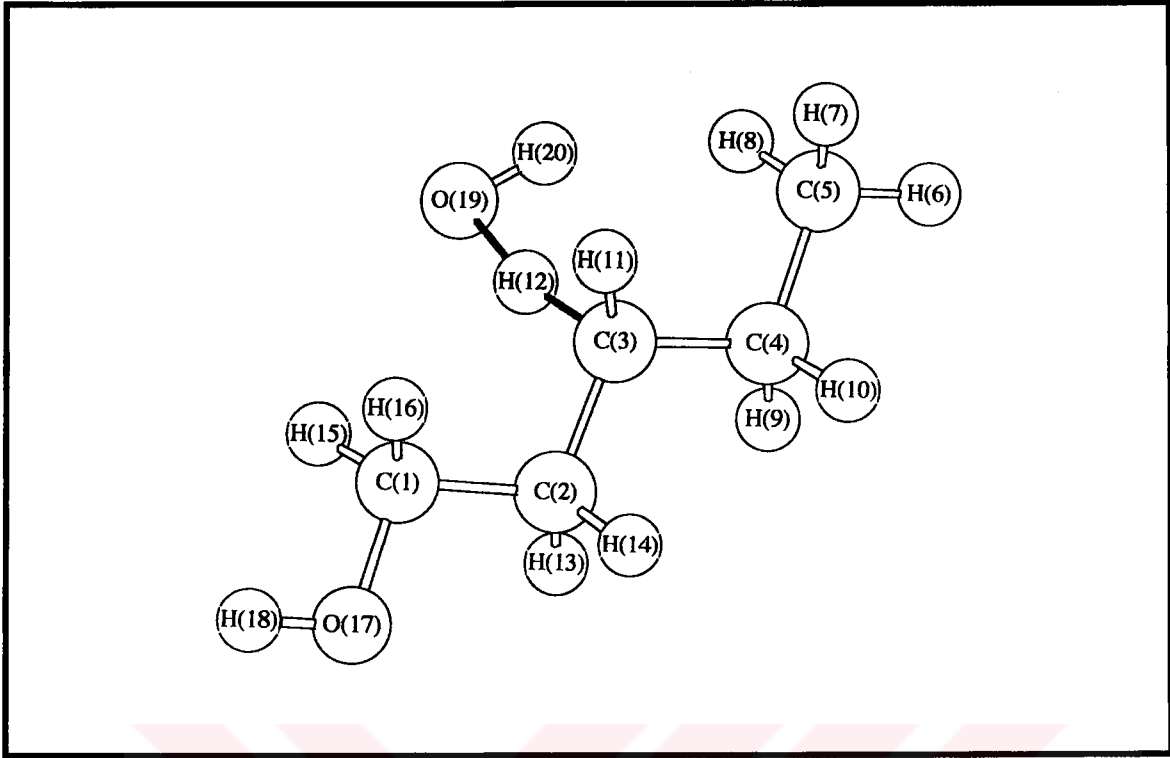




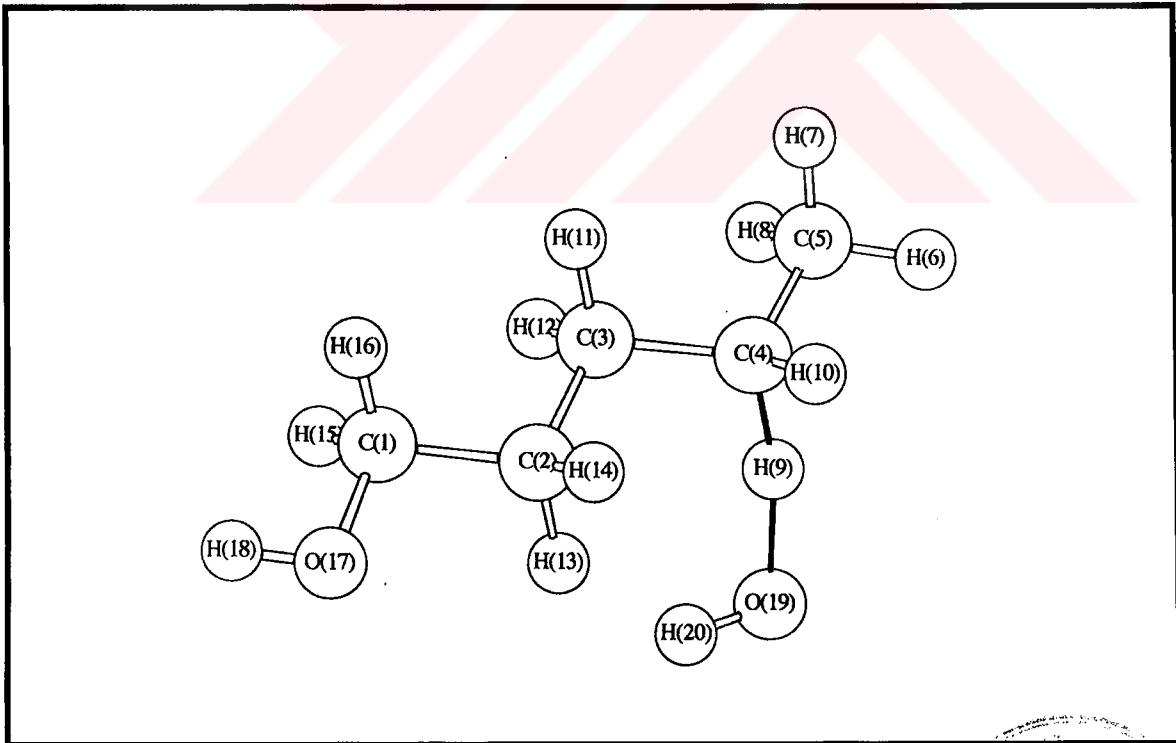
Şekil 6.23 1-Pentanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_α -geçiş konumu kompleksi



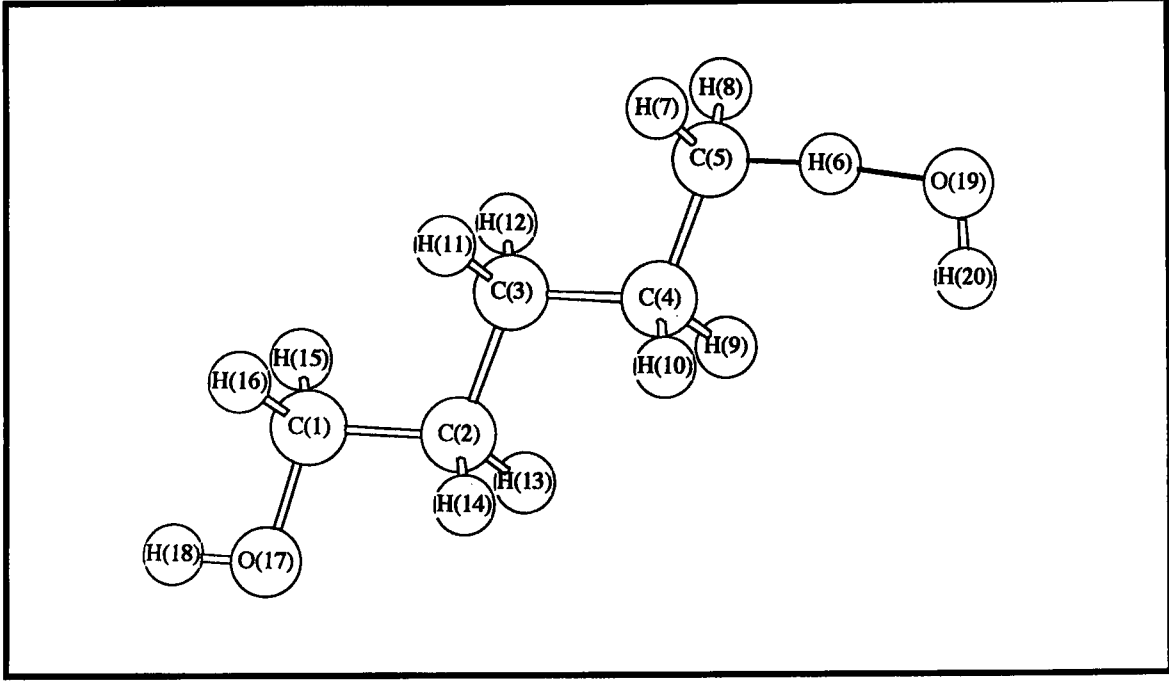
Şekil 6.24 1-Pentanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_β -geçiş konumu kompleksi



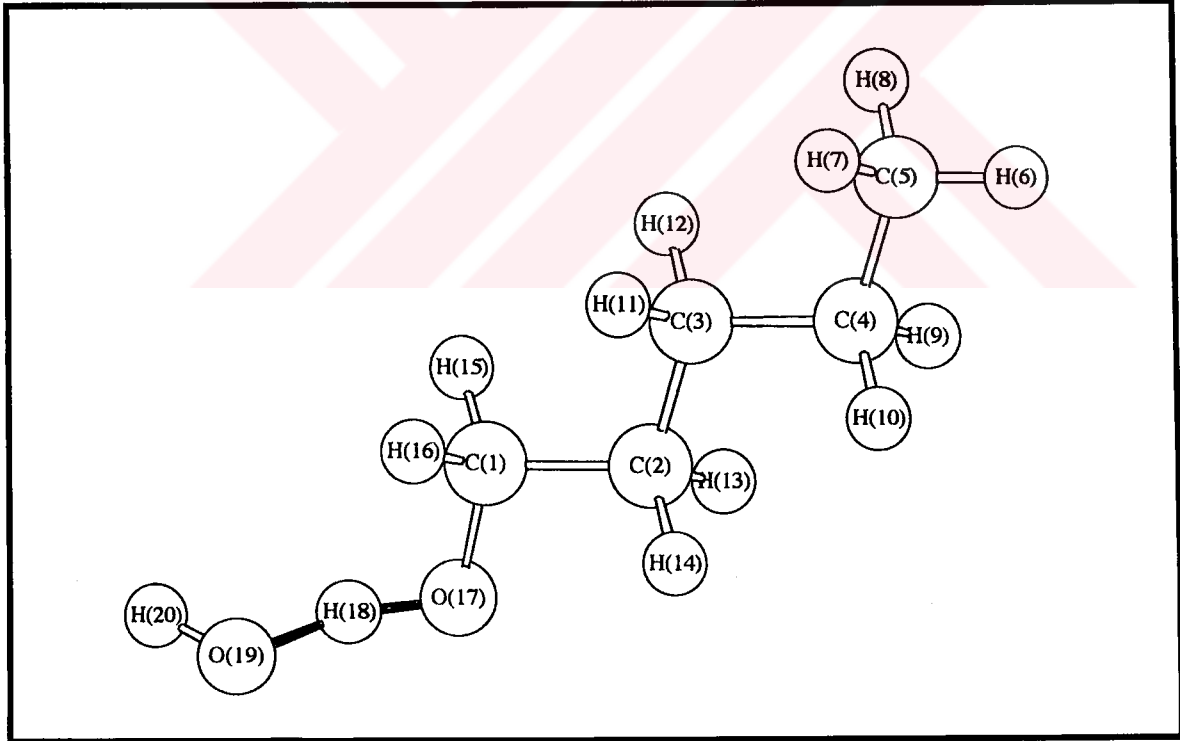
Şekil 6.25 1-Pentanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_γ -geçiş konumu kompleksi



Şekil 6.26 1-Pentanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_δ -geçiş konumu kompleksi



Şekil 6.27 1-Pentanol + $^{\bullet}OH$ reaksiyonu için H_e^- geçiş konumu kompleksi



Şekil 6.28 1-Pentanol + $^{\bullet}OH$ reaksiyonu için H_o^- geçiş konumu kompleksi

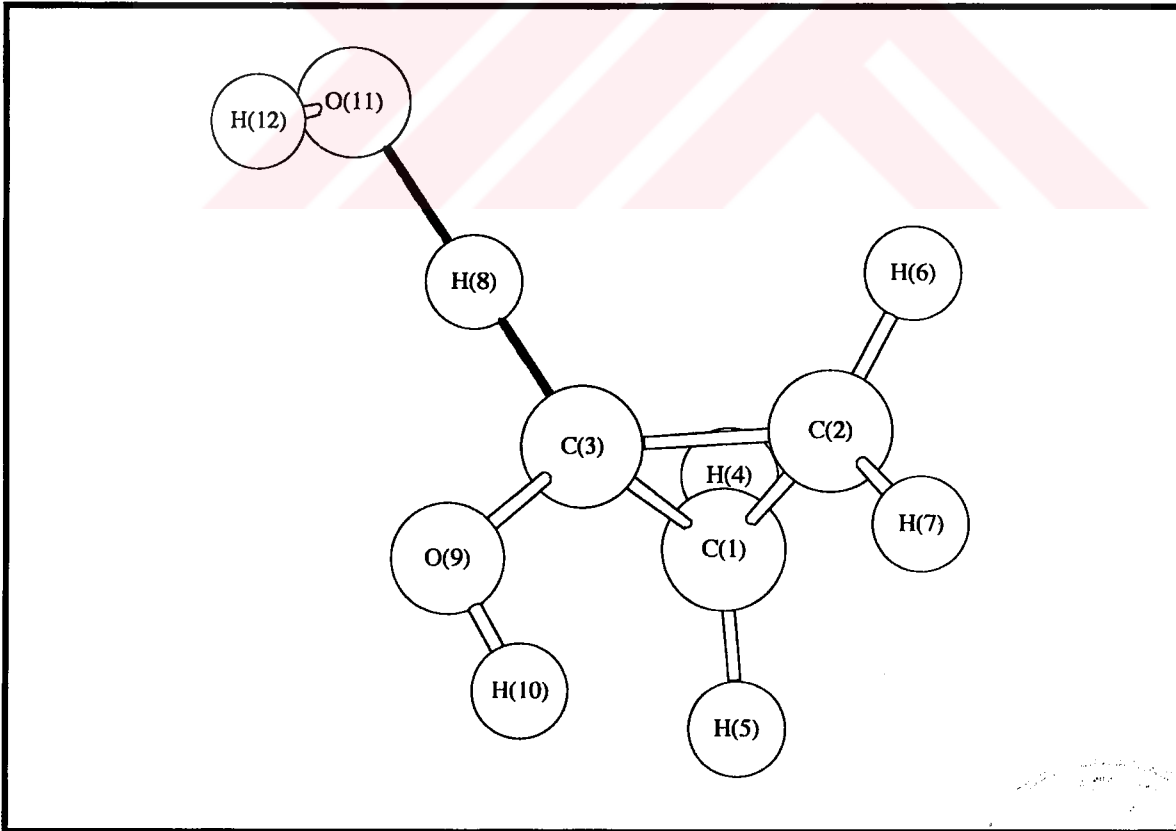
Tablo 6.25 Siklopropanol + $^{\circ}\text{OH}$ reaksiyonunun geçiş konumu komplekslerinin optimum özellikleri (†).

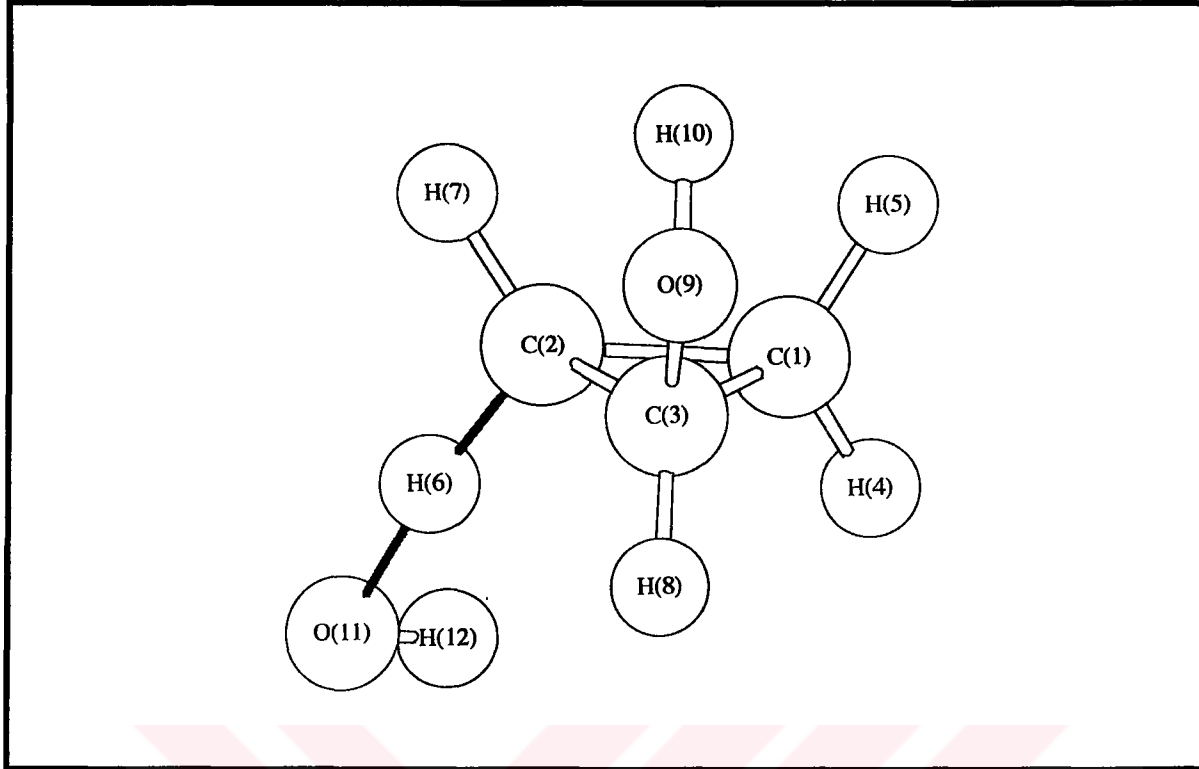
	H_{α} -Kompleksi	H_{β} -Kompleksi	H_{γ} -Kompleksi
Bağ uzunlukları ($\text{\AA}$)			
C_1H	1.095 1.096 (1.104) (1.105)	1.096 1.097 (1.104) (1.105)	1.095 1.096 (1.103) (1.104)
C_2H	1.095 1.096 (1.105) (1.105)	1.219 1.091 (1.203) (1.097)	1.095 1.097 (1.103) (1.107)
C_3H	1.230 (1.220)	1.102 (1.109)	1.103 (1.112)
C_1C_2	1.508 (1.510)	1.490 (1.494)	1.502 (1.503)
C_1C_3	1.497 (1.498)	1.513 (1.512)	1.506 (1.508)
C_2C_3	1.497 (1.496)	1.499 (1.500)	1.506 (1.509)
C_3O_9	1.373 (1.379)	1.382 (1.390)	1.378 (1.376)
O_9H_{10}	0.950 (0.968)	0.950 (0.966)	1.027 (1.130)
HO_{11}	1.308 (1.329)	1.309 (1.330)	1.205 (1.208)
$\text{O}_{11}\text{H}_{12}$	0.941 (0.953)	0.941 (0.952)	0.941 (0.955)
Bağ Açıları ($^{\circ}$)			
HC_1H	109.5 (111.9)	109.3 (111.8)	109.5 (112.0)
HC_1C_2	119.7 119.8 (119.0) (119.0)	119.6 120.2 (118.7) (119.4)	119.5 120.0 (118.6) (119.2)
$\text{H C}_1\text{C}_3$	119.8 120.6 (119.0) (119.0)	119.4 120.9 (118.4) (119.5)	119.7 120.5 (118.9) (118.9)
HC_2H	109.5 (111.8)	104.5 (108.5)	109.6 (112.4)
HC_2C_1	119.7 119.8 (119.0) (119.0)	119.4 124.4 (117.7) (123.4)	119.5 120.0 (118.6) (119.4)
HC_2C_3	119.8 120.6 (118.9) (119.3)	117.8 125.4 (115.7) (124.0)	119.6 120.3 (118.0) (118.9)
HC_3C_1	118.9 (118.0)	121.5 (120.8)	122.1 (120.9)
HC_3C_2	119.4 (119.1)	121.8 (121.1)	121.9 (120.6)
HC_3O_9	103.3 (105.4)	105.1 (107.4)	103.4 (107.4)
$\text{C}_3\text{O}_9\text{H}_{10}$	108.0 (108.3)	108.4 (108.2)	112.5 (110.5)
$\text{C}_1\text{C}_3\text{O}_9$	125.5 (123.8)	122.1 (121.0)	122.6 (120.7)
$\text{C}_2\text{C}_3\text{O}_9$	125.4 (124.9)	122.0 (120.7)	123.2 (121.2)
$\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3$	59.7 (59.8)	60.8 (60.6)	60.1 (60.0)

Tablo 6.25 in devamı

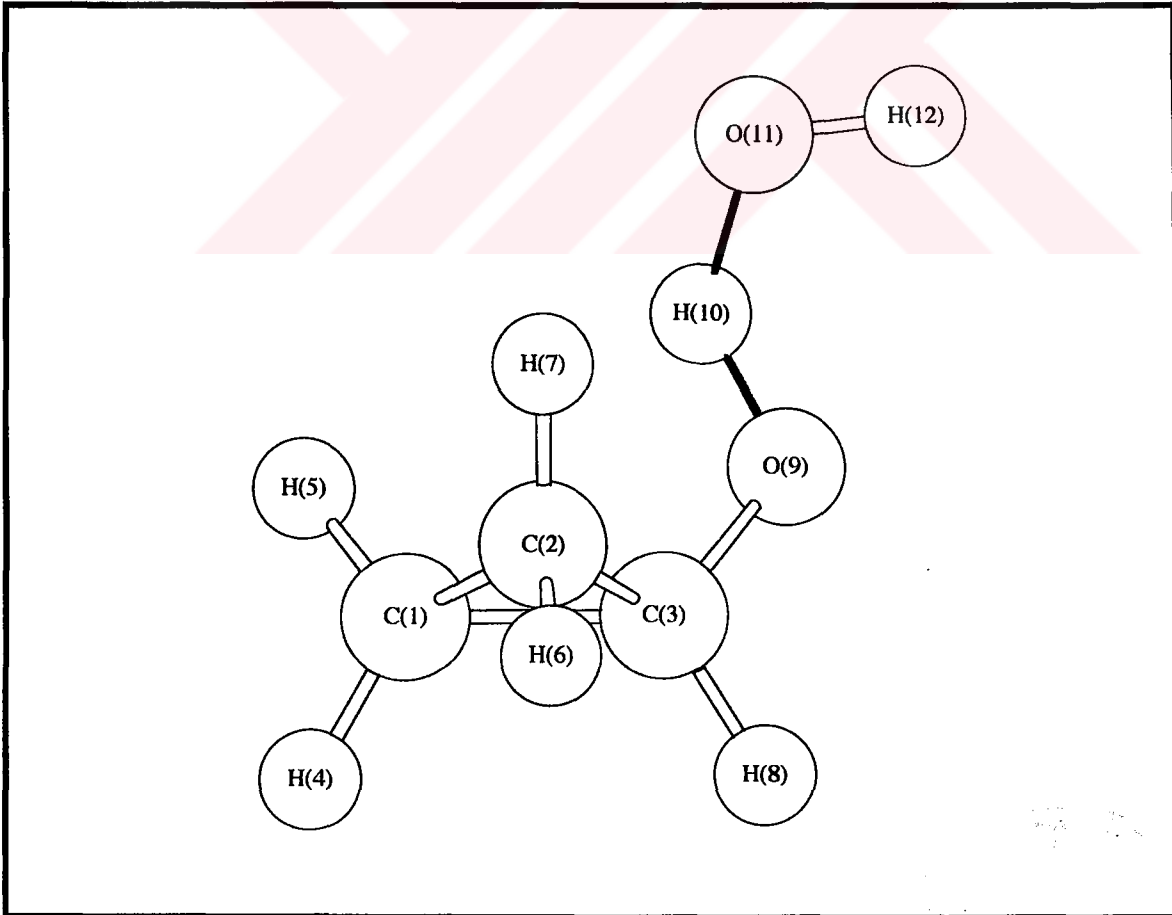
	H _α -Kompleksi	H _β -Kompleksi	H _γ -Kompleksi
C ₂ C ₃ C ₁	60.4 (60.5)	59.3 (59.4)	59.8 (59.7)
C ₃ C ₁ C ₂	59.7 (59.6)	59.8 (59.9)	60.0 (60.1)
C ₃ HO ₁₁	168.6 (143.0)	168.7 (157.6)	---
HO ₁₁ H ₁₂	101.8 (104.5)	101.8 (104.4)	112.3 (106.3)
O ₉ H ₁₀ O ₁₁	---	---	125.8 (137.0)
Enerji			
ΔH _f (kcal/mol)	-14.597 (-14.527)	-13.972 (-13.567)	-11.054 (- 5.843)
E (eV)	-1047.73 (-1118.26)	-1047.70 (-1118.22)	-1047.58 (-1117.89)
√ (cm ⁻¹)	-2426.99 (-1940.60)	-2410.48 (-1828.21)	-1610.82 (-2684.54)
μ (D)	2.18 (2.53)	2.47 (2.57)	0.70 (1.35)

(†) Parantez içindeki değerler AM1, diğerleri PM3 sonuçlarıdır.

Şekil 6.29 Siklopropanol + •OH reaksiyonu için H_α-geçiş konumu kompleksi



Şekil 6.30 Siklopropanol + [•]OH reaksiyonu için H_β-geçiş konumu kompleksi



Şekil 6.31 Siklopropanol + [•]OH reaksiyonu için H_α-geçiş konumu kompleksi

Tablo 6.26 Siklobutanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun geçiş konumu komplekslerinin optimum özellikleri (†).

	$\text{H}_g\text{-Kompleksi}$		$\text{H}_r\text{-Kompleksi}$		$\text{H}_e\text{-Kompleksi}$	
Bağ Uzunlukları ($\text{\AA}^\circ$)						
C_1H	1.101 (1.110)	1.100 (1.110)	1.233 (1.210)	1.095 (1.102)	1.102 (1.111)	1.101 (1.112)
C_2H	1.100 (1.110)	1.100 (1.110)	1.100 (1.111)	1.101 (1.110)	1.100 (1.200)	1.100 (1.110)
C_3H	1.100 (1.110)	1.101 (1.110)	1.099 (1.109)	1.101 (1.110)	1.100 (1.110)	1.101 (1.110)
C_4H	1.241 (1.200)	1.110 (1.110)	1.106 (1.116)	1.106 (1.110)	1.106 (1.115)	1.109 (1.121)
C_1C_2	1.544 (1.545)	1.544 (1.545)	1.526 (1.532)	1.526 (1.532)	1.527 (1.533)	1.540 (1.542)
C_2C_3	1.544 (1.545)	1.544 (1.545)	1.543 (1.544)	1.543 (1.544)	1.527 (1.532)	1.540 (1.542)
C_3C_4	1.544 (1.544)	1.544 (1.544)	1.559 (1.556)	1.559 (1.556)	1.561 (1.557)	1.555 (1.554)
C_4C_1	1.544 (1.544)	1.544 (1.544)	1.548 (1.545)	1.548 (1.545)	1.561 (1.557)	1.556 (1.555)
C_4O_{12}	1.379 (1.390)	1.379 (1.390)	1.392 (1.400)	1.392 (1.400)	1.390 (1.399)	1.385 (1.382)
$\text{O}_{12}\text{H}_{13}$	0.950 (0.967)	0.950 (0.967)	0.950 (0.968)	0.950 (0.968)	0.950 (0.966)	1.024 (1.127)
HO_{14}	1.341 (1.371)	1.341 (1.371)	1.330 (1.355)	1.330 (1.355)	1.340 (1.369)	1.215 (1.213)
$\text{O}_{14}\text{H}_{15}$	0.940 (0.952)	0.940 (0.952)	0.941 (0.953)	0.941 (0.953)	0.941 (0.951)	0.941 (0.955)
Bağ Açılırları ($^\circ$)						
HC_1H	107.2 (109.8)	107.2 (109.8)	102.3 (106.5)	102.3 (106.5)	107.0 (109.7)	107.3 (110.3)
HC_1C_2	115.1 (114.5)	114.9 (114.3)	112.6 (111.3)	119.2 (118.5)	114.8 (114.1)	115.0 (114.7)

Tablo 6.26 nin devamı

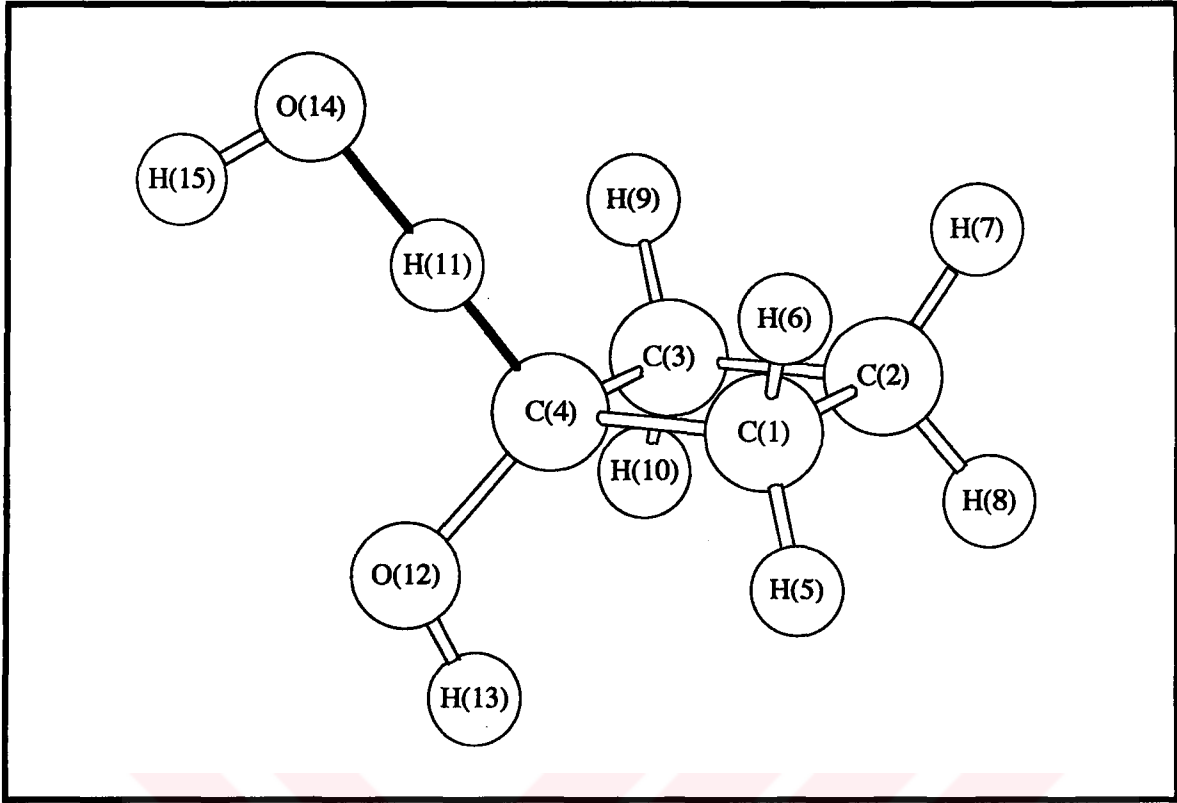
	H _a -Kompleksi	H _g -Kompleksi	H _r -Kompleksi	H _o -Kompleksi
HC ₁ C ₄	115.1 114.4 (113.7) (113.7)	113.1 119.0 (111.0) (118.0)	115.3 114.5 (113.8) (113.7)	114.8 114.4 (114.0) (112.6)
HC ₂ H	107.2 (109.6)	107.0 (109.4)	101.1 (105.9)	107.1 (109.5)
HC ₂ C ₁	114.6 114.6 (113.8) (113.9)	114.5 114.8 (113.7) (114.2)	112.8 119.2 (111.1) (117.8)	114.7 114.6 (113.9) (113.9)
HC ₂ C ₃	114.6 114.6 (113.8) (113.9)	114.9 114.8 (114.1) (114.0)	113.4 119.2 (112.6) (117.8)	114.6 114.7 (113.9) (113.9)
HC ₃ H	107.2 (109.8)	107.2 (109.8)	107.0 (109.8)	107.1 (109.9)
HC ₃ C ₂	114.9 115.1 (114.3) (114.5)	114.9 114.9 (114.3) (114.2)	115.0 114.8 (114.3) (114.3)	115.0 114.8 (114.4) (114.1)
HC ₃ C ₄	114.4 115.2 (113.6) (113.8)	114.3 115.1 (113.6) (113.6)	114.5 115.3 (113.7) (113.8)	114.4 115.1 (113.8) (113.3)
HC ₄ C ₁	113.4 (113.2)	115.4 (115.3)	115.7 (115.1)	115.6 (114.7)
HC ₄ C ₃	113.6 (113.3)	115.8 (115.3)	115.7 (115.0)	115.8 (114.6)
HC ₄ O ₁₂	100.0 (103.0)	103.0 (105.7)	102.9 (105.6)	101.0 (105.1)
C ₄ O ₁₂ H ₁₃	107.6 (107.7)	107.7 (107.7)	107.8 (107.7)	111.7 (109.9)
C ₁ C ₂ C ₃	90.5 (90.5)	90.3 (90.1)	91.5 (91.2)	90.6 (90.5)
C ₂ C ₃ C ₄	89.4 (89.4)	89.8 (89.9)	89.6 (89.6)	89.9 (89.8)
C ₃ C ₁ C ₂	90.5 (90.5)	88.8 (89.1)	89.0 (89.3)	89.5 (89.6)
C ₄ C ₁ C ₂	89.4 (89.4)	90.9 (90.7)	89.7 (89.6)	89.9 (89.8)
C ₁ C ₄ O ₁₂	120.0 (118.4)	116.8 (114.9)	117.0 (115.8)	117.9 (116.3)

Tablo 6.26 nın devamı

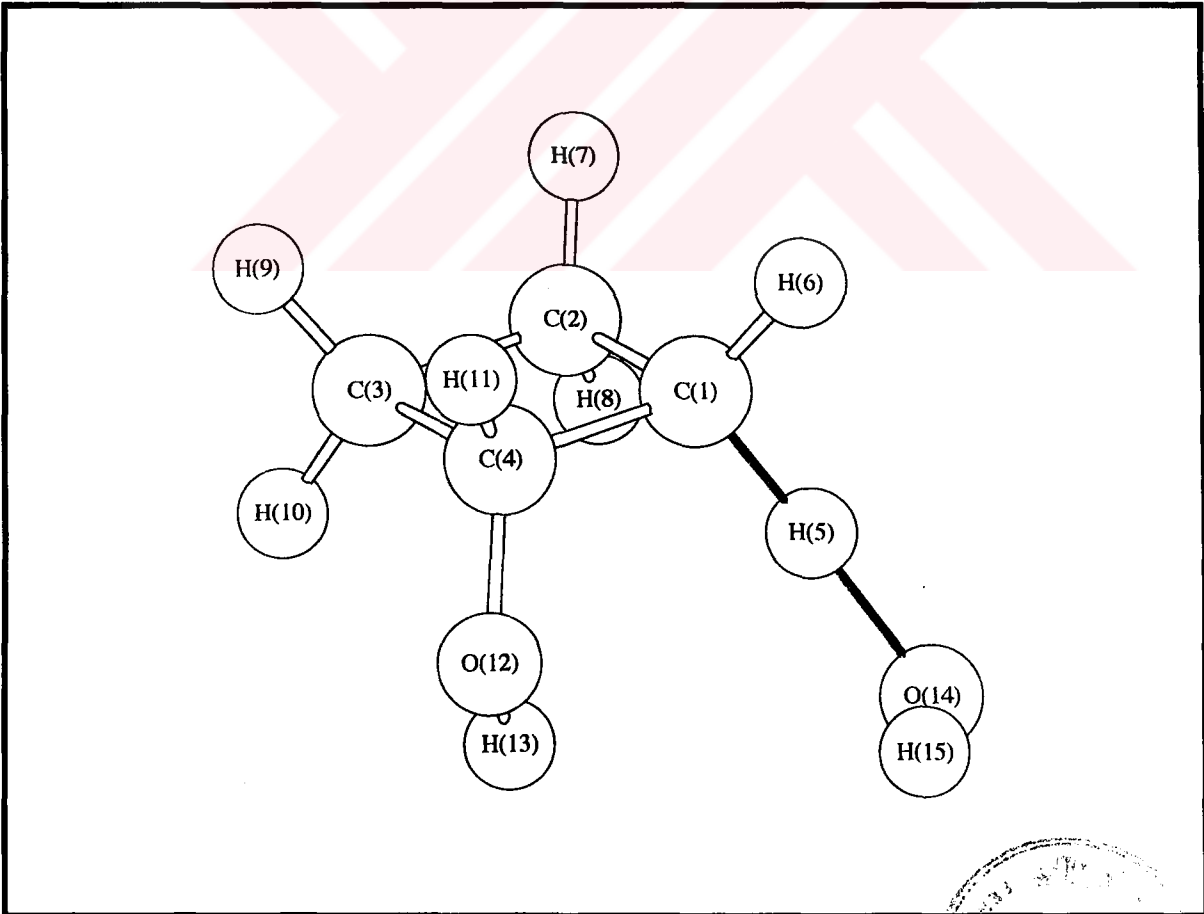
	H _g -Kompleksi	H _g -Kompleksi	H _g -Kompleksi	H _g -Kompleksi
C ₃ C ₄ O ₁₂	120.1 (118.5)	117.2 (116.1)	116.8 (115.6)	117.8 (116.4)
C ₄ HO ₁₄	177.3 (177.1)	171.4 (150.0)	172.9 (158.1)	---
HO ₁₄ H ₁₅	100.2 (102.8)	100.9 (104.5)	100.3 (103.7)	112.3 (105.9)
O ₁₂ H ₁₃ O ₁₄	---	---	---	126.0 (137.8)
Enerji				
ΔH_f (kcal/mol)	-37.835 (-36.237)	-36.939 (-37.712)	-37.055 (-35.829)	-45.697 (-48.390)
E (eV)	-1189.05 (-1274.74)	-1198.00 (-1274.80)	-1198.01 (-1274.72)	-1079.75 (-1147.04)
ν (cm ⁻¹)	-2520.61 (-1615.33)	-2490.85 (-1843.05)	-2507.89 (-1716.99)	-1643.29 (-2656.23)
μ (D)	2.41 (2.18)	1.47 (2.08)	1.16 (1.71)	1.01 (1.37)

(†) Parantez içindeki değerler AM1 ve diğerleri PM3 sonuçlarıdır.

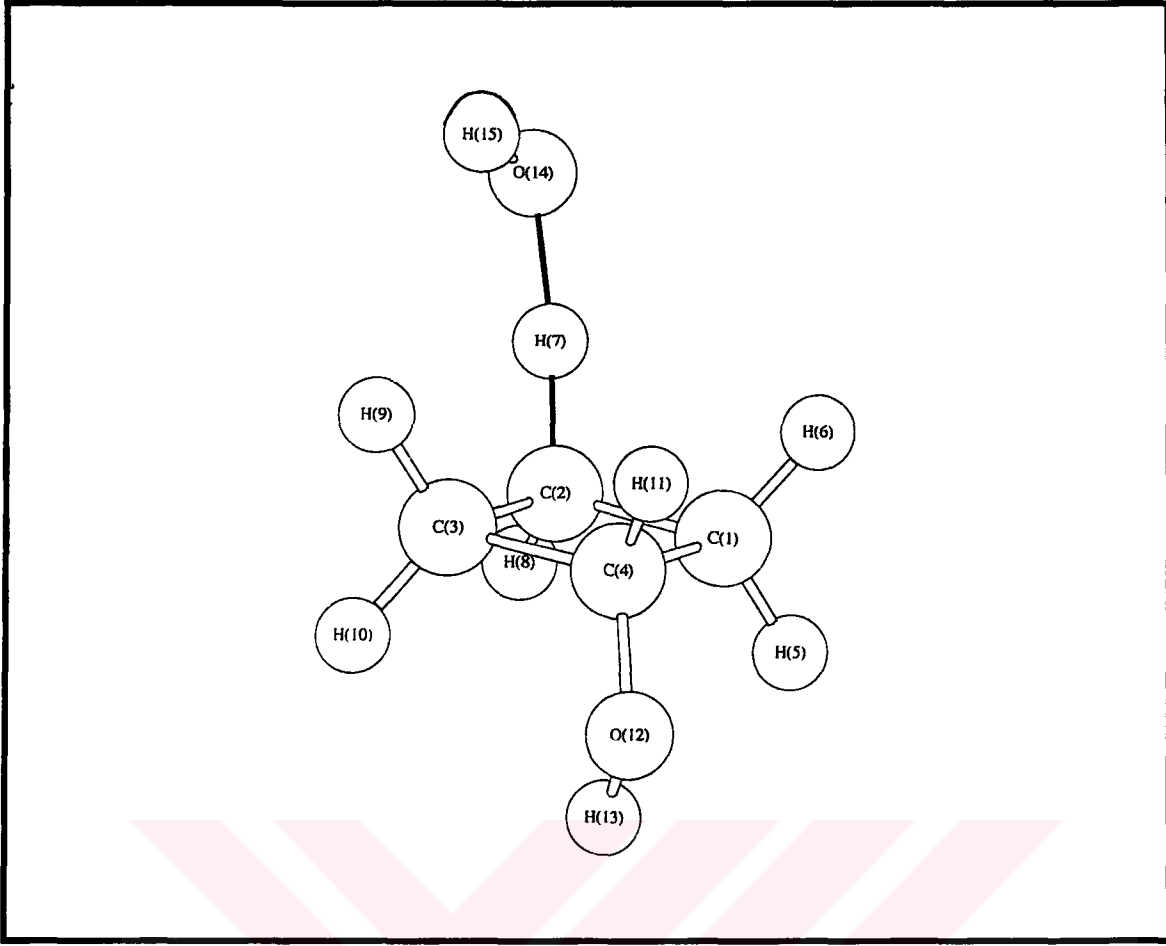




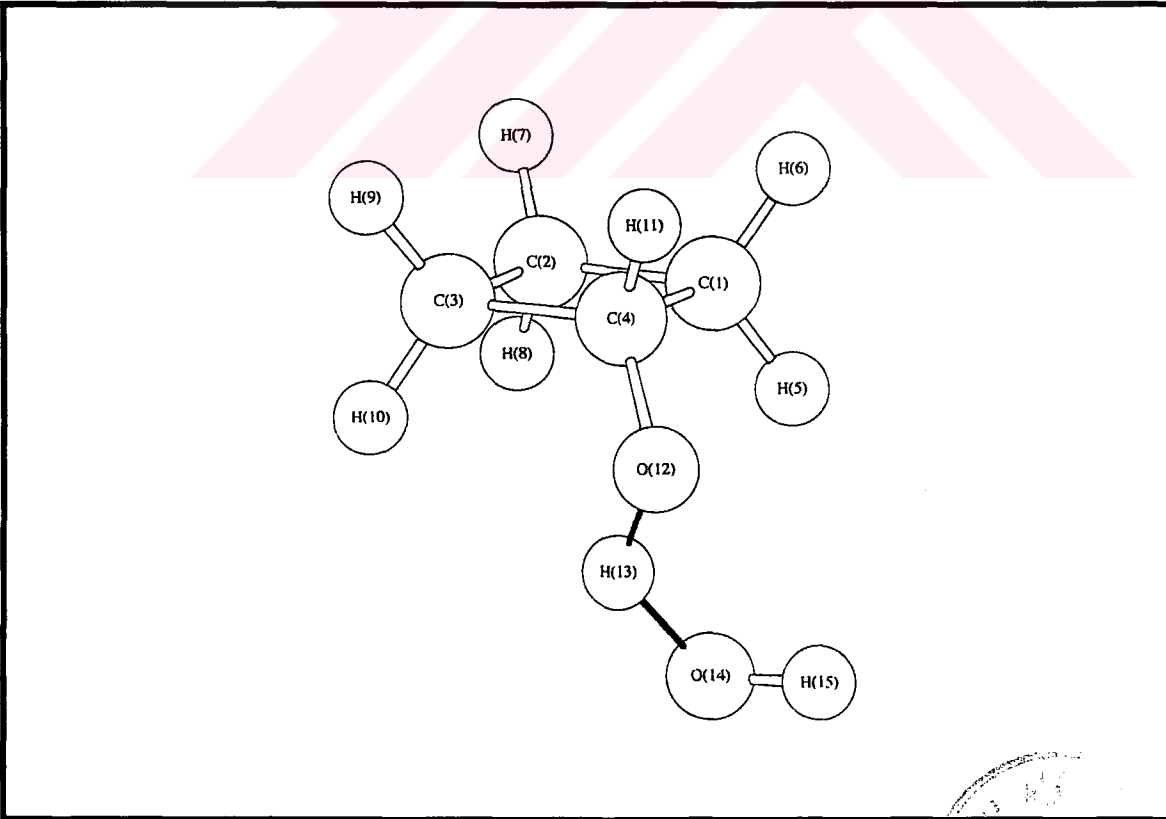
Şekil 6.32 Siklobutanol + $^{\bullet}\text{OH}$ reaksiyonu için H_{α} -geçiş konumu kompleksi



Şekil 6.33 Siklobutanol + $^{\bullet}\text{OH}$ reaksiyonu için H_{β} -geçiş konumu kompleksi



Şekil 6.34 Siklobutanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_γ -geçiş konumu kompleksi



Şekil 6.35 Siklobutanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_δ -geçiş konumu kompleksi

Tablo 6.27 Siklopentanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun geçiş konumu komplekslerinin optimum özellikleri ($^\circ$).

	H _g -Kompleksi		H _f -Kompleksi		H _e -Kompleksi	
Bağ Uzunlukları (Å ⁶)						
C ₁ H	1.107 (1.118)	1.106 (1.120)	1.106 (1.118)	1.106 (1.119)	1.105 (1.116)	1.111 (1.122)
C ₂ H	1.105 (1.118)	1.107 (1.120)	1.105 (1.118)	1.107 (1.119)	1.105 (1.118)	1.107 (1.120)
C ₃ H	1.105 (1.118)	1.106 (1.119)	1.106 (1.119)	1.107 (1.200)	1.105 (1.118)	1.106 (1.119)
C ₄ H	1.105 (1.119)	1.108 (1.119)	1.103 (1.113)	1.108 (1.202)	1.105 (1.118)	1.108 (1.119)
C ₅ H	1.255 (1.219)		1.112 (1.126)		1.115 (1.132)	
C ₁ C ₂	1.525 (1.521)		1.524 (1.521)		1.523 (1.519)	
C ₂ C ₃	1.526 (1.524)		1.527 (1.524)		1.524 (1.523)	
C ₃ C ₄	1.525 (1.522)		1.513 (1.510)		1.524 (1.521)	
C ₄ C ₅	1.529 (1.524)		1.531 (1.527)		1.542 (1.535)	
C ₅ C ₁	1.530 (1.524)		1.540 (1.535)		1.543 (1.534)	
C ₅ O ₆	1.392 (1.404)		1.406 (1.415)		1.398 (1.395)	
O ₆ H ₇	0.950 (0.966)		0.949 (0.965)		1.026 (1.126)	
HO ₁₇	1.368 (1.388)		1.357 (1.391)		1.213 (1.210)	
O ₁₇ H ₁₈	0.940 (0.952)		0.940 (0.951)		0.946 (0.955)	
Bağ Açılımları ($^\circ$)						
HC ₁ H	105.4 (107.3)		105.7 (107.3)		105.6 (107.9)	

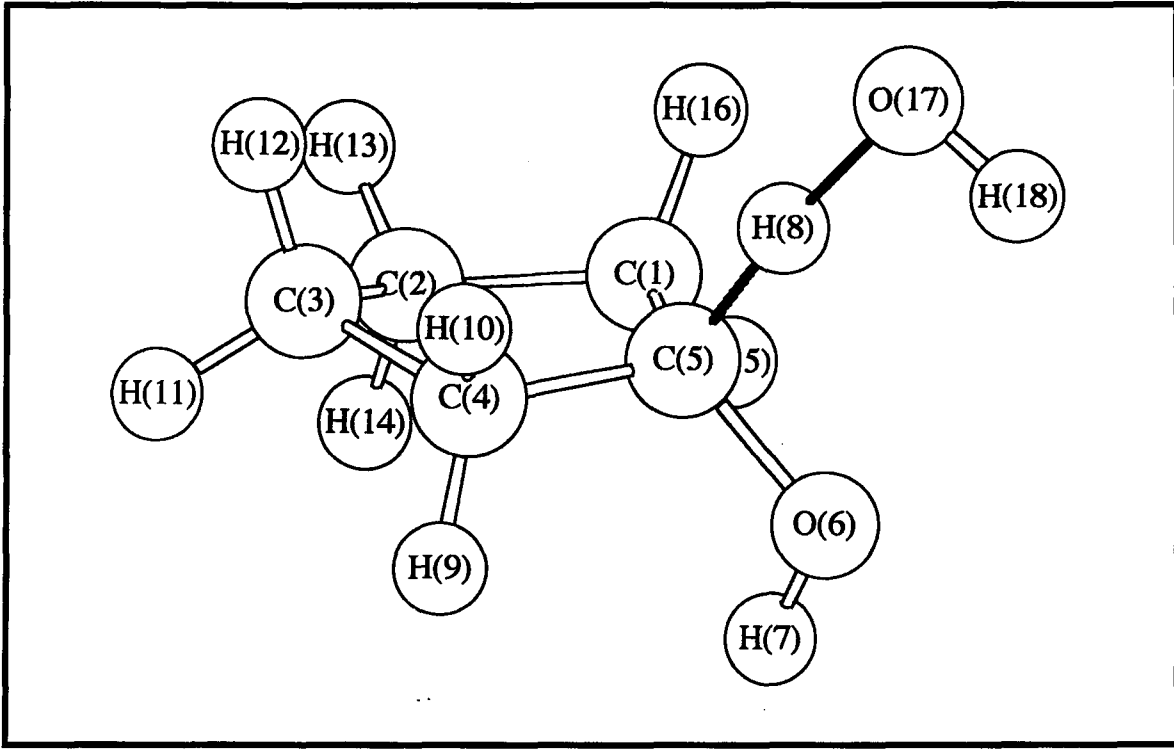
Tablo 6.27 nin devamı

	H _e -Kompleksi	H _g -Kompleksi	H _r -Kompleksi	H _o -Kompleksi
HC ₁ C ₂	110.9 111.8 (111.0) (111.1)	110.8 111.9 (110.8) (110.9)	110.6 111.9 (110.5) (111.0)	111.0 111.4 (110.7) (111.4)
HC ₁ C ₃	110.0 112.2 (109.8) (110.5)	109.7 112.2 (109.8) (110.1)	109.8 112.3 (109.8) (109.9)	110.1 111.7 (109.1) (110.8)
HC ₂ H	105.6 (107.3)	105.5 (107.2)	105.4 (107.0)	105.6 (107.3)
HC ₂ C ₁	110.6 111.7 (110.1) (110.8)	110.6 111.7 (110.2) (110.9)	110.9 112.0 (110.5) (110.8)	110.4 111.8 (110.2) (110.8)
HC ₂ C ₃	110.6 111.7 (110.1) (110.8)	110.5 111.7 (110.1) (110.7)	110.2 112.0 (110.3) (110.4)	110.5 111.8 (110.1) (110.9)
HC ₃ H	105.6 (107.2)	105.2 (110.3)	99.2 (103.8)	105.5 (107.2)
HC ₃ C ₂	110.6 111.7 (110.2) (110.6)	110.9 111.4 (110.3) (111.0)	109.1 115.2 (108.4) (112.9)	110.8 111.3 (110.1) (110.6)
HC ₃ C ₄	110.5 111.7 (110.1) (110.8)	110.7 111.4 (110.0) (111.1)	108.8 115.3 (109.2) (113.1)	110.7 111.6 (110.1) (110.8)
HC ₄ H	105.4 (107.3)	99.3 (103.6)	105.1 (107.5)	105.2 (107.4)
HC ₄ C ₃	111.2 111.6 (110.8) (111.3)	109.8 115.1 (109.5) (114.1)	110.9 111.0 (110.5) (111.3)	110.9 111.2 (110.9) (110.9)
HC ₄ C ₅	111.1 111.3 (109.8) (110.3)	108.2 114.7 (107.5) (113.0)	110.7 111.7 (109.7) (110.2)	110.8 111.3 (109.9) (110.0)
HC ₅ C ₁	109.1 (108.8)	112.4 (111.3)	111.9 (111.2)	111.3 (110.4)
HC ₅ C ₄	109.3 (108.9)	112.1 (110.9)	111.9 (111.0)	111.7 (110.4)
HC ₅ O ₆	97.9 (101.5)	101.3 (103.6)	101.1 (103.4)	99.3 (102.9)
C ₃ O ₆ H ₇	107.6 (108.0)	107.4 (107.6)	107.5 (107.6)	113.1 (110.1)
C ₁ C ₂ C ₃	106.5 (107.6)	106.7 (107.5)	106.1 (107.6)	106.6 (107.3)

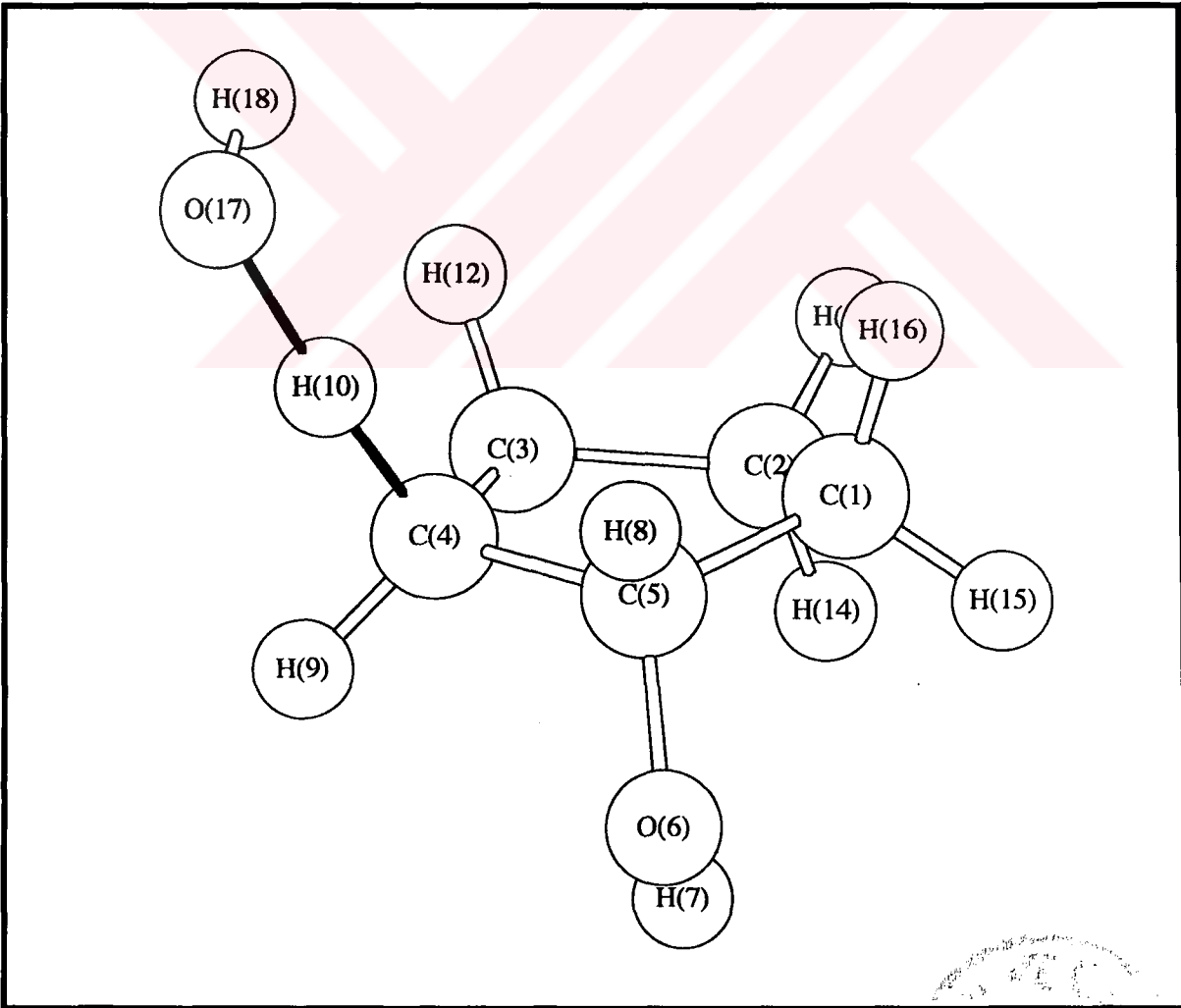
Tablo 6.27 nin devamı

	H _a -Kompleksi	H _g -Kompleksi	H _r -Kompleksi	H _o -Kompleksi
C ₂ C ₃ C ₄	106.5 (107.7)	107.0 (107.2)	108.4 (108.9)	106.8 (107.7)
C ₃ C ₄ C ₅	106.1 (107.1)	108.8 (108.6)	107.2 (107.4)	107.2 (107.5)
C ₄ C ₅ C ₁	108.3 (108.5)	105.4 (106.8)	106.1 (107.2)	106.8 (107.0)
C ₅ C ₁ C ₂	106.3 (106.8)	106.4 (107.7)	106.5 (108.0)	106.9 (106.7)
C ₁ C ₅ O ₆	115.8 (114.2)	113.2 (112.2)	112.9 (112.1)	113.5 (112.9)
C ₄ C ₅ O ₆	115.5 (114.3)	112.5 (111.9)	112.8 (111.8)	114.0 (113.0)
C ₃ HO ₁₇	173.5 (145.3)	174.3 (167.4)	175.9 (172.2)	---
HO ₁₇ H ₁₈	99.5 (104.1)	99.7 (103.1)	99.3 (103.2)	111.6 (105.8)
O ₆ HO ₁₇	---	---	---	125.2 (138.0)
Enerji				
ΔH_f (kcal/mol)	-58.440 (-65.498)	-56.755 (-63.690)	-57.729 (-64.119)	-50.921 (-53.646)
E (eV)	-1348.24 (-1431.57)	-1378.17 (-1431.47)	-1348.21 (-1431.49)	-1347.92 (-1431.04)
ν (cm ⁻¹)	-2564.40 (-1782.44)	-2573.08 (-1662.04)	-2563.77 (-1597.09)	-1649.61 (-2639.26)
μ (D)	2.65 (2.85)	3.23 (3.23)	2.13 (1.21)	2.48 (1.40)

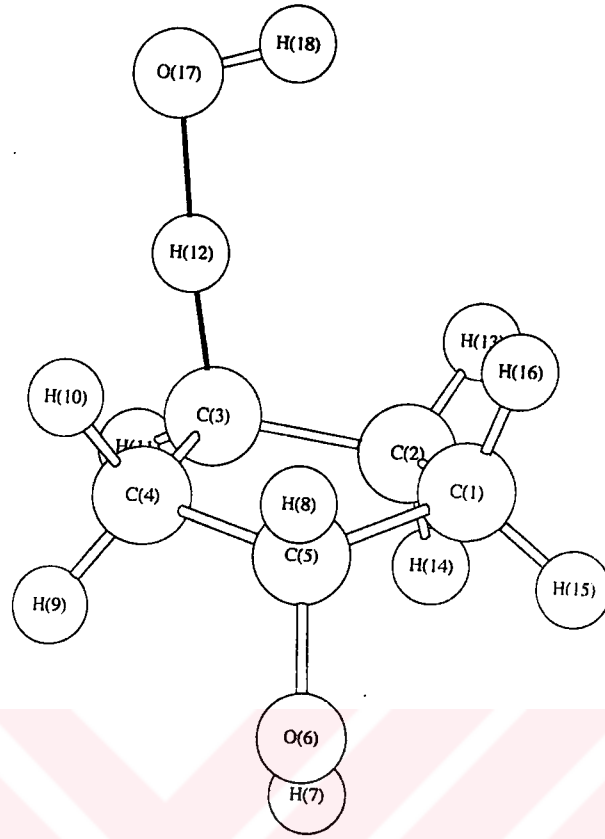
(†) Parantez içindeki değerler AM1 ve diğerleri PM3 sonuçlarıdır.



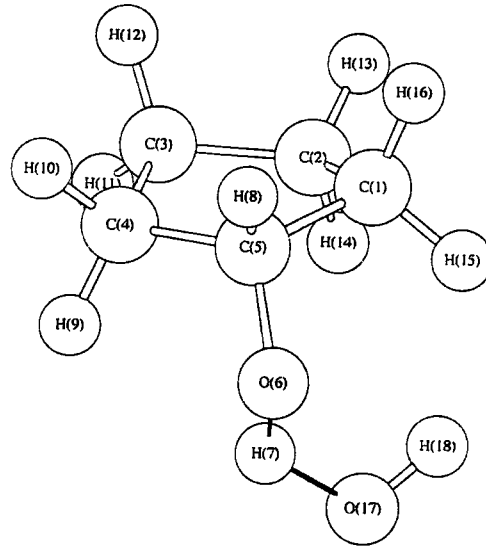
Şekil 6.36 Siklopentanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_α -geçiş konumu kompleksi



Şekil 6.37 Siklopentanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_β -geçiş konumu kompleksi



Şekil 6.38 Siklopentanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_7 -geçiş konumu kompleksi

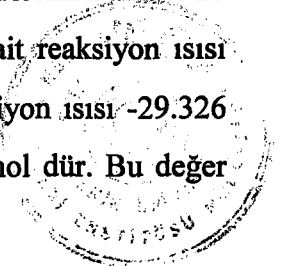


Şekil 6.39 Siklopentanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_0 -geçiş konumu kompleksi

Elde edilen sonuçlara göre, tüm geçiş konumu komplekslerinde geometrik yapı değişikliklerinin, koparılmakta olan hidrojen atomu, bu hidrojen atomunun bağlı olduğu karbon atomu ve yaklaşmakta olan OH radikalının oksijen atomu etrafında yoğunlaştığı görülmektedir. Örneğin ; Tablo 6.20 deki değerlerden de görüldüğü gibi, metanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun H_α -geçiş konumu kompleksinde OH radikalının CH_3OH molekülüne yaklaşması iki önemli değişiklik meydana getirmiştir. Bunlardan biri, PM3 sonuçlarına göre kırılmakta olan C_1H bağının uzaması, diğeri ise C_1H ve C_1O_2 bağlarının kısılmasıdır. Uzama miktarı $0.139 \text{ \AA}$, kısılma miktarı ise C_1H bağları için $0.006 \text{ \AA}$, C_1O_2 bağı için ise $0.026 \text{ \AA}$ dur. Ayrıca C_1O_2 bağındaki kısılmaya bağlı olarak O_2H_3 bağında da $0.001 \text{ \AA}$ luk bir uzama meydana gelmiştir. Kırılan C_1H bağının uzaması sonucu HC_1H açısı 4.1° büyümüştür. Bu arada diğer HC_1H açılarında da $4.6\text{--}4.7^\circ$ lik küçülmeler olmuştur. H_α -kompleksinde $\text{H}_5\text{O}_7\text{H}_8$ açısının değeri 99.4° dir. Bu değer su molekülündeki HOH açısından daha küçüktür. H_0 -kompleksinde ise Tablo 6.20 deki PM3 sonuçlarına göre O_2H_3 bağı uzamış buna karşın C_1O_2 bağı kısılmıştır. Kısılma miktarı $0.026 \text{ \AA}$ uzama miktarı ise $0.075 \text{ \AA}$ dur.

Oluşmakta olan O-H bağının uzunluğu komplekslerin bir ölçüsü olarak kabul edilebilir. Metanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunda meydana gelen H_α -kompleksinde bu bağın uzunluğu $1.371 \text{ \AA}$, H_0 -kompleksinde ise $1.223 \text{ \AA}$ dur. Bu değerler H_α -kompleksinin H_0 -kompleksine göre daha erken bir geçiş konumu olduğunu belirlemektedir. Erken geçiş konumu kompleksinin yapıları ürünlerden çok reaktanların yapılarına benzer. Bu tür geçiş konumları enerji engeli düşük olan reaksiyonlarda meydana gelirler ve reaksiyonun ekzotermik oluşları ile kendilerini gösterirler. Bu gerçek Hammond Postulatu olarak bilinir (Hehre vd., 1986). Buna göre Metanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunda meydana gelecek olan kompleksin H_α -kompleksi olduğu sonucuna varılabilir. Bu sonuç da Metanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için en olası reaksiyon yolunun H_α -koparılması olduğunu göstermektedir.

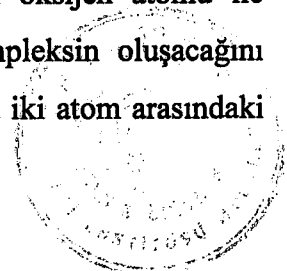
Yukarıda açıklanmış olan sonucun Hammond Postulatına uygunluğunu irdelemek amacı ile Metanol + $\cdot\text{OH}$ radikali için gerçekleşmesi olası iki reaksiyon yoluna ait reaksiyon ısıları değerleri hesaplanmıştır. Metanolden H_α -koparılması reaksiyonun reaksiyon ısıları -29.326 kcal/mol , H_0 -koparılması reaksiyonun reaksiyon ısıları ise -14.863 kcal/mol dir. Bu değer



H_α -koparılması reaksiyonun H_0 -koparılması reaksiyonuna kıyasla daha ekzotermik olduğunu göstermektedir. Ayrıca bu reaksiyon yoluna ait enerji engelini diğerine kıyasla daha düşük olduğu da Bölüm 6.6 da açıklanacak olan aktivasyon enerjisi değerlerinden görülebilir. Sonuç olarak Metanol + $\cdot OH$ reaksiyonuna ilişkin elde edilen bulgunun Hammond Postulatu ile uyum içinde olduğunu söyleyebiliriz.

Tablo 6.21-6.27 deki değerler incelendiğinde diğer alkol moleküllerinin OH radikalleri ile yaptıkları reaksiyonlarda oluşan geçiş konumu komplekslerinde de yukarıda açıklanmış olanlarla aynı geometrik yapı değişikliklerinin meydana geldiği görülmektedir. Tüm değişiklikler koparılmakta olan hidrojen atomu, bu atomun bağlı olduğu karbon atomu ve yaklaşmakta olan OH radikalının oksijen atomu etrafında gerçekleşmektedir. İncelenmiş olan tüm alkol + $\cdot OH$ reaksiyonlarında meydana gelecek olan geçiş konumu kompleksini ve dolayısıyla en olası reaksiyon yolunu belirlemek amacı ile oluşmakta olan O-H bağlarının, kırılmakta olan C-H bağlarının ve moleküle yaklaşmakta olan OH radikalının oksijen atomu ile yaklaştığı karbon atomu arasındaki uzaklıklar ayrı ayrı hesaplanmış ve elde edilen PM3 sonuçları Tablo 6.28 de sunulmuştur. Sonuçların Hammond Postulatına uyup uymadıklarını görebilmek için aynı tabloya PM3 sonuçları kullanılarak her reaksiyon yolu için hesaplanmış olan reaksiyon ısısı değerleri ve aynı zamanda kırılmakta olan C-H bağının gerilme frekansı da konulmuştur.

Tablo 6.28 de gösterilmiş olan değerlere göre incelenmiş olan tüm reaksiyonlar için kırılmakta olan C-H bağ uzunluğu bizce, oluşacak kompleksi ve en olası reaksiyon yolunu belirlemek için uygun bir gösterge olarak kullanılamaz. Bu bağın uzunluğu tüm komplekslerde hemen hemen aynı değerdedir. Fakat görüldüğü gibi oluşmakta olan O-H bağının uzunluğu Metanol + $\cdot OH$ reaksiyonunda olduğu gibi kullanılabilecek uygun bir göstergedir. Değişik alkol moleküllerinden oluşan tüm α -komplekslerinde bu bağın uzunluğu aynı molekülden meydana gelen diğer komplekslere göre en uzundur. Diğer bir deyişle, her molekülden H_α -koparılması sonucu meydana gelebilecek kompleks en erken geçiş konumunu temsil etmektedir. Diğer taraftan OH radikalının oksijen atomu ile yaklaşmakta olduğu karbon atomu arasındaki uzaklıkta hangi kompleksin oluşacağını gösteren ikinci bir gösterge gibi görülmektedir. Her reaksiyon için bu iki atom arasındaki uzaklık H_α -kompleksinde en büyük değerindedir.



Tablo 6.28 Alkol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu geçiş konumu komplekslerinin oluşunun ölçüsü olan göstergeler

Reaksiyon	$r_{\text{C-O}} (\text{\AA})$	$r_{\text{C-H}} (\text{\AA})$	$r_{\text{O-H}} (\text{\AA})$	$\nu_{\text{C-H}} (\text{cm}^{-1})$	$\Delta H_r (\text{kcal/mol})$
Metanol + $\cdot\text{OH}$					
H _α -Kompleksi	2.605	1.236	1.371	3141.72	-29.326
H ₀ -Kompleksi	---	---	1.223	---	-14.863
Etanol + $\cdot\text{OH}$					
H _α -Kompleksi	2.654	1.254	1.403	2974.83	-34.966
H _β -Kompleksi	2.556	1.228	1.328	3186.82	-23.221
H ₀ -Kompleksi	---	---	1.024	---	-16.016
1-Propanol + $\cdot\text{OH}$					
H _α -Kompleksi	2.646	1.257	1.404	2970.26	-34.752
H _β -Kompleksi	2.609	1.250	1.361	3044.95	-29.941
H _γ -Kompleksi	2.556	1.228	1.329	3182.35	-22.309
H ₀ -Kompleksi	---	---	1.196	---	-16.241
1-Butanol + $\cdot\text{OH}$					
H _α -Kompleksi	2.653	1.255	1.399	3026.65	-34.569
H _β -Kompleksi	2.552	1.276	1.379	3036.43	-29.967
H _γ -Kompleksi	2.619	1.253	1.369	3033.19	-30.204
H _δ -Kompleksi	2.542	1.234	1.333	3085.72	-23.468
H ₀ -Kompleksi	---	---	1.224	---	-14.359
1-Pentanol + $\cdot\text{OH}$					
H _α -Kompleksi	2.648	1.257	1.404	2969.76	-34.770
H _β -Kompleksi	2.605	1.253	1.361	3040.46	-29.846
H _γ -Kompleksi	2.608	1.258	1.369	3028.70	-30.156
H _δ -Kompleksi	2.606	1.256	1.367	3035.28	-30.160
H _ε -Kompleksi	2.555	1.228	1.330	3182.52	-23.520
H ₀ -Kompleksi	---	---	1.228	---	-16.244
Siklopropanol + $\cdot\text{OH}$					
H _α -Kompleksi	2.525	1.230	1.308	3040.02	-22.267
H _β -Kompleksi	2.516	1.219	1.309	3141.25	-16.677
H ₀ -Kompleksi	---	---	1.205	---	-12.459
Siklobutanol + $\cdot\text{OH}$					
H _α -Kompleksi	2.581	1.241	1.341	2996.67	-29.115
H _β -Kompleksi	2.556	1.233	1.330	3113.85	-22.486
H _γ -Kompleksi	2.568	1.233	1.340	3109.21	-24.407
H ₀ -Kompleksi	---	---	1.215	---	-11.983
Siklopentanol + $\cdot\text{OH}$					
H _α -Kompleksi	2.619	1.255	1.368	2943.58	-36.004
H _β -Kompleksi	2.599	1.245	1.357	3062.74	-29.124
H _γ -Kompleksi	2.615	1.248	1.369	2966.99	-31.068
H ₀ -Kompleksi	---	---	1.213	---	-7.046

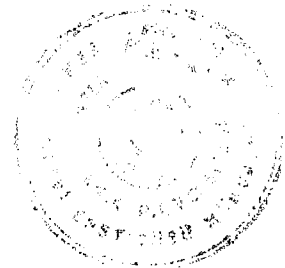
En olası reaksiyon yolunun enerji engelini en düşük olması doğaldır. Buna göre, en olası reaksiyon yolunda meydana gelen kompleks yukarıda açıklandığı şekilde en erken geçiş konumunu belirler. Enerji engelini düşük oluşu aynı zamanda kırılmakta olan C-H

bağında küçük bir gerilmenin olduğunu gösterir. Gerçekten de Tablo 6.28 deki değerlerden de görüldüğü gibi tüm H_α -kompleksleri en düşük C-H gerilme frekansına sahip olanlardır. Bu nedenle C-H bağlarının gerilme frekanslarının bu tür reaksiyonların oluşma biçimini belirlemek için kullanılabilecek üçüncü bir gösterge olduğunu söyleyebiliriz. Tablo 6.28 deki reaksiyon ısıları değerleri incelenen tüm reaksiyonlar için varılan sonucun Hammond Postulatı ile uygunluk içinde olduğunu göstermektedir.

Tablo 6.20-6.27 deki oluşum ısıları değerleri karşılaştırılarak hangi kompleksin daha dayanıklı olduğunu da belirleyebiliriz. Örneğin ; Metanol + $\cdot OH$ reaksiyonunda meydana gelen iki kompleksin oluşum ısıları karşılaştırıldığında PM3 sonuçlarına göre H_α -kompleksinin oluşum ısıları beklenildiği gibi H_0 -kompleksinin oluşum ısılarından 6.248 kcal/mol daha düşüktür. Toplam enerjilerine bakıldığında H_0 -kompleksinin enerjisinin H_α -kompleksinden 0.271 eV daha büyük olduğu görülmektedir. İki bulgu da H_0 -kompleksinin, H_α -kompleksine kıyasla daha dayanıksız olduğunu göstermektedir. Diğer reaksiyonlarda meydana gelen kompleksler için de her zaman H_α -kompleksi en düşük oluşum ısılarına sahip olduğunu diğer bir deyişle gaz fazında en dayanıklı olduğu sonucunu çıkarabiliriz.

6.5 Dissosiasyon Enerjileri

Bu çalışmada incelenmiş olan tüm alkol + $\cdot OH$ reaksiyonlarının gerçekleşeceği en olası reaksiyon yolunu belirlemek ve reaksiyonun oluşumu üzerindeki etkisini görebilmek amacı ile alkol moleküllerindeki değişik hidrojen atomlarının karbon ve oksijen atomları ile yaptıkları bağların dissosiasyon enerjileri, DH da hesaplanmıştır. Hesaplamalar Bölüm 5.4 de açıklandığı şekilde 5.23 eşitliğinin ve moleküllerin optimum geometrilerine ilişkin elde edilmiş olan AM1 ve PM3 sonuçları kullanılarak yapılmıştır. İncelenmiş olan tüm moleküller için elde edilen değerler Tablo 6.29 da sunulmuştur.



Tablo 29. Alkol moleküllerinde C-H ve O-H bağlarının dissosiasyon enerjileri

Bağ	DH (kcal/mol)	
	AM1	PM3
Metanol		
C-H _α	81.400	79.041
O-H ₀	99.859	93.504
Etanol		
C-H _α	77.528	73.401
C-H _β	86.059	85.146
O-H ₀	98.845	92.351
1-Propanol		
C-H _α	77.792	73.616
C-H _β	80.884	78.427
C-H _γ	86.097	86.058
O-H ₀	98.601	92.127
1-Butanol		
C-H _α	77.731	73.798
C-H _β	80.775	78.400
C-H _γ	79.948	78.163
C-H _δ	85.202	84.900
O-H ₀	100.223	94.008
1-Pentanol		
C-H _α	77.797	73.597
C-H _β	81.231	78.521
C-H _γ	80.222	78.211
C-H _δ	80.202	78.206
C-H _ε	85.136	84.847
O-H ₀	98.586	92.123
Siklopropanol		
C-H _α	92.209	86.100
C-H _β	94.693	91.690
O-H ₀	97.159	95.908
Siklobutanol		
C-H _α	85.291	79.252
C-H _β	89.084	85.881
C-H _γ	87.180	83.960
O-H ₀	101.127	96.385
Siklopentanol		
C-H _α	77.675	72.364
C-H _β	82.264	79.243
C-H _γ	80.146	77.299
O-H ₀	108.650	101.321

Tablo 6.29 daki dissosiasyon enerjisi değerlerinden de görüldüğü gibi her alkol molekülünde, en düşük dissosiasyon enerjisi hidrojen atomunun yaptığı bağlardan C-H_α bağına aittir. Bunun nedenini alkol grubundaki oksijen atomunun karbon atomuna kıyasla

çok daha elektronegatif olması ile açıklayabiliriz. Oksijen atomunun elektronları kendisine çekmesi nedeni ile bağlı olduğu karbon atomunun yaptığı bağlar zayıflar. OH grubundan uzaklaştıkça bu etki yine görülmektedir. Fakat aradaki uzaklık arttıkça β -karbon atomundan sonra dissosiasyon enerjisi değerlerinde büyük bir değişiklik olmamaktadır. Bu nedenle alkol molekülleri ile reaksiyona giren OH radikallerinin en büyük olasılıkla α -karbonuna bağlı olan hidrojen atomunu koparacağı sonucuna varabiliriz. Elde edilen bu bulgu Bölüm 6.4 de varılan sonuçlarla aynı paralelliktedir.

$C-H_\alpha$ bağından sonra en düşük dissosiasyon enerjisi, $C-H_\beta$ ya sonra $C-H_\gamma$ ve $C-H_\delta$ ya aittir. Alkol grubundaki $O-H_0$ bağının dissosiasyon enerjisi ise tüm moleküllerde en yüksek değerdedir. Bu nedenle incelenmiş olan reaksiyonlarda OH radikalleri tarafından H_0 atomunun koparılma olasılığının çok düşük olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca Tablo 6.29'daki değerlerden de görüldüğü gibi karbon sayısı arttıkça dissosiasyon enerjileri arasındaki farklar çok az da olsa bir azalma göstermektedir. Örneğin, etanol molekülü için $DH(C-H_\alpha)$ ile $DH(C-H_\beta)$ arasındaki fark 11.745 kcal/mol iken propanol molekülü için bu fark 4.811 kcal ye inmektedir. Propanol molekülü için $DH(C-H_\beta)$ ve $DH(C-H_\gamma)$ arasında 7.631 kcal lik bir fark bulunmaktadır. Alkol grubunun etkisi gruptan uzaklaştıkça azaldığı için, butanol ve pentanol moleküllerinde de H_β ve H_γ atomlarına ait olan dissosiasyon enerjileri arasındaki fark hemen hemen aynı değerdedir.

Siklik yapıdaki alkol moleküllerinde genel olarak tüm C-H bağlarının dissosiasyon enerjilerinin düz zincirli moleküllerden daha büyük olduğu görülmektedir. Ancak büyüklük sıralaması yapıldığında yine moleküldeki H_α atomunun en büyük olasılıkla koparılacağı atom olduğu sonucuna varılabilir.

6.6 Aktivasyon Enerjileri

Alkol + $^{\bullet}OH$ reaksiyonlarının kinetik parametrelerinden, öncelikle aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. İncelenen her reaksiyon için olası tüm reaksiyon yolları ayrı ayrı hesaplanmış, hesaplamalar 5.20 eşitliği ve Tablo 6.1-6.8 ve 6.20-6.27'deki sonuçlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen değerler Tablo 6.30'da sunulmuştur.

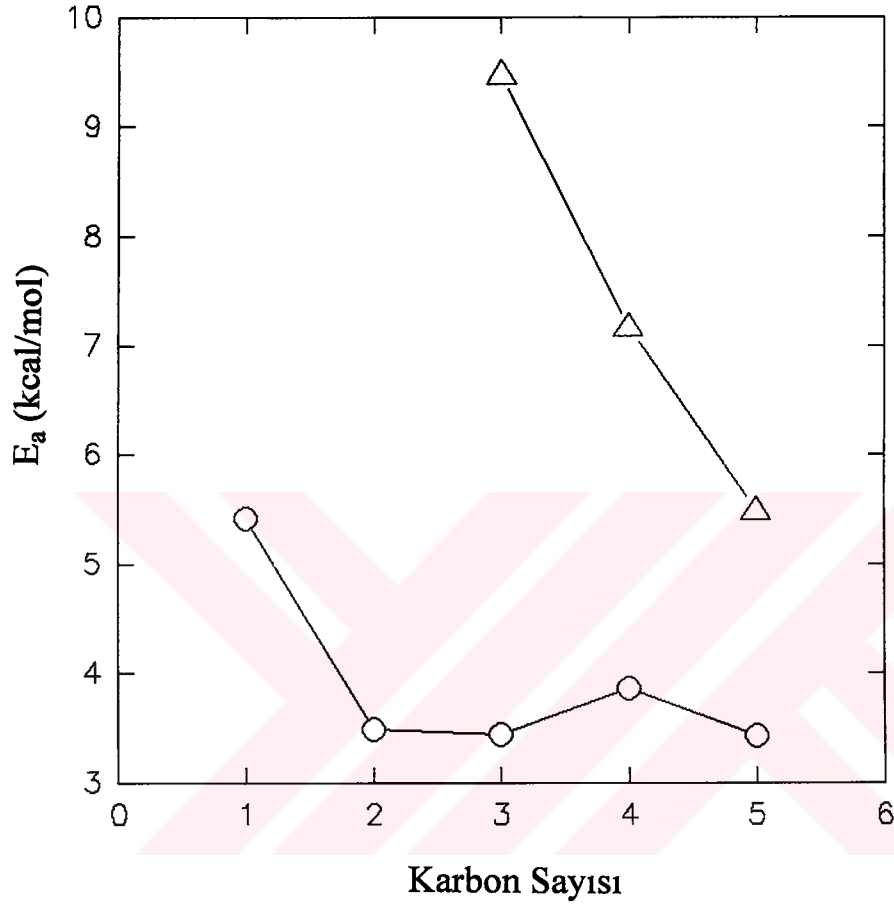
Tablo 30. Alkol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonlarının aktivasyon enerjileri

Reaksiyon	AM1	PM3
Metanol + $\cdot\text{OH}$		
H $_{\alpha}$ -koparılması	8.999	5.420
H $_0$ -koparılması	19.890	11.668
Etanol + $\cdot\text{OH}$		
H $_{\alpha}$ -koparılması	6.251	3.487
H $_{\beta}$ -koparılması	9.203	8.029
H $_0$ -koparılması	20.529	12.724
1-Propanol + $\cdot\text{OH}$		
H $_{\alpha}$ -koparılması	6.271	3.445
H $_{\beta}$ -koparılması	8.130	6.066
H $_{\gamma}$ -koparılması	10.188	8.463
H $_0$ -koparılması	20.503	13.660
1-Butanol + $\cdot\text{OH}$		
H $_{\alpha}$ -koparılması	7.853	3.867
H $_{\beta}$ -koparılması	8.199	6.993
H $_{\gamma}$ -koparılması	9.723	6.208
H $_{\delta}$ -koparılması	10.003	7.679
H $_0$ -koparılması	20.120	12.528
1-Pentanol + $\cdot\text{OH}$		
H $_{\alpha}$ -koparılması	6.262	3.430
H $_{\beta}$ -koparılması	8.165	7.873
H $_{\gamma}$ -koparılması	9.124	5.519
H $_{\delta}$ -koparılması	9.657	5.565
H $_{\epsilon}$ -koparılması	10.388	8.378
H $_0$ -koparılması	20.486	17.145
Siklopropanol + $\cdot\text{OH}$		
H $_{\alpha}$ -koparılması	12.141	9.476
H $_{\beta}$ -koparılması	13.101	10.101
H $_0$ -koparılması	20.825	13.019
Siklobutanol + $\cdot\text{OH}$		
H $_{\alpha}$ -koparılması	10.785	7.168
H $_{\beta}$ -koparılması	9.310	8.064
H $_{\gamma}$ -koparılması	11.193	7.948
H $_0$ -koparılması	20.494	12.852
Siklopentanol + $\cdot\text{OH}$		
H $_{\alpha}$ -koparılması	8.118	5.484
H $_{\beta}$ -koparılması	10.426	7.169
H $_{\gamma}$ -koparılması	9.997	6.195
H $_0$ -koparılması	20.470	13.003

Tablo 6.30 daki değerlerden de görüldüğü gibi her alkol molekülünün OH radikali ile reaksiyonunda en düşük aktivasyon enerjisi H $_{\alpha}$ -koparılması reaksiyonuna aittir. Bu bulgu Bölüm 6.4 de açıklanmış olan α -komplekslerinin diğer komplekslere kıyasla erken geçiş

konumları olduklarını ve bu nedenle reaksiyon yolunun en düşük enerjili yol olması gerekliliğini doğrulamaktadır. Tablodaki değerlere göre hem zincir şeklinde olan hem de siklik yapıda olan alkol molekülleri için en yüksek aktivasyon enerjisi değeri H_0 -koparılmasına aittir. Ayrıca aktivasyon enerjisi değerleri moleküllerdeki karbon sayısı arttıkça azalmaktadır. Sadece siklik yapıda olan alkol molekülünde H_0 -koparılmasına ait aktivasyon enerjisi değeri karbon sayısı ile değişmemektedir. Ancak tablo değerlerinden de görüldüğü gibi karbon sayısı arttıkça aktivasyon enerjisindeki değişme miktarları da azalmaktadır. Şekil 6.40 da incelenen tüm alkol + $\cdot OH$ reaksiyonlarının H_α -koparılması aktivasyon enerjilerinin moleküldeki karbon sayısı ile değişimi grafiklenmiştir. Aktivasyon enerjileri sadece PM3 sonuçlarını göstermektedir. Düz zincirli alkoller için çizilmiş olan eğriden de görüldüğü gibi 1-Butanol + $\cdot OH$ reaksiyonunun aktivasyon enerjisi beklenilenden biraz daha büyüktür. Enerji engelindeki bu artış 1-Butanol molekülündeki karbon atomlarının yük yoğunluklarına bağlı olarak Bölüm 6.8 de açıklanacaktır.

Genel olarak siklik yapıda olan moleküllerin OH radikalleri ile meydana getirdikleri reaksiyonların aktivasyon enerjileri düz zincirli moleküllere kıyasla daha yüksektir. Bu bulgu moleküllerin siklik yapılarından dolayı C-H bağlarının daha kuvvetli olmalarının doğal bir sonucudur. Aktivasyon enerjisi sonuçlarına göre enerji engeli en düşük reaksiyon yolunun tüm alkol molekülleri için OH radikalleri tarafından H_α -koparılması, en büyük enerji engelini ise alkol grubundaki H_0 atomunun koparılmasına ait olduğu ve bu nedenle en olası reaksiyon yolunun H_α -koparılması olduğu sonucuna varılmıştır.



O-Düz zincirli alkoller

Δ-Siklik alkoller

Şekil 6.40 Düz zincirli ve siklik yapıdaki alkol moleküllerinin aktivasyon enerjisi grafiği

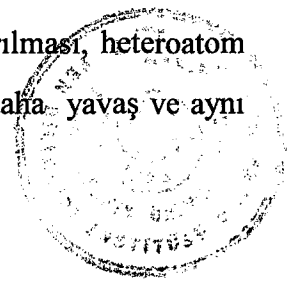


6.7 Hız Sabitleri

Bu çalışmada incelenmiş olan alkol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonlarının hız sabitleri Bölüm 5.2.2 de açıklandığı şekilde Geçiş Konumu Teorisi ile hesaplanmıştır. Hesaplamalar olası her reaksiyon yolu için tekrarlanmış ve elde edilen değerler Tablo 6.31 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.

Tablo 6.31 deki değerlerden de görüldüğü gibi PM3 sonuçlarına göre hesaplanmış olan k_{Toplam} , AM1 sonuçlarına kıyasla, deneysel değerlere daha yakındır. Deneysel değerler ile PM3 sonuçları arasında görülen farkın nedeni yöntemin yarı ampirik oluşundandır. Metanol ve etanolün OH radikalleri ile reaksiyonları için literatürden elde edilmiş olan iki ab initio hesaplama sonucuda Tablo 6.31 de deneysel değerlerin altına italik olarak yazılmıştır. Bu teorik çalışmada yapılan hesaplama teorisinin HF/6-31 G* seviyesinde gerçekleştirilmiştir (Pardo vd., 1992). Görüldüğü gibi, ab initio sonuçları bu çalışmada elde edilmiş olan sonuçlara kıyasla deneysel değerlere biraz daha yakındır. HF/6-31 G* seviyesinde elde edilmiş olan hız sabitleri PM3 sonuçlarından iki katı kadar daha büyüktürler. Deneysel değerler ile arada farklılık olmasına karşın, sadece PM3 sonuçları kullanılarak değişik alkol moleküllerinin OH radikalleri ile yaptıkları reaksiyonların hızları ve her reaksiyon için olası reaksiyon yolları birbirleri ile karşılaştırıldığında deneysel sonuçlarla aynı paralellikte sonuçlara varılmaktadır.

Alkol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonlarının hızları, 200, 250, 298, 350 ve 400 K olmak üzere beş ayrı sıcaklık için hesaplanmış ve her reaksiyon için elde edilmiş olan Arrhenius grafikleri Şekil 6.41-6.48 de gösterilmiştir. Grafiklerin tümünden de görüldüğü gibi, alkol moleküllerinden H_α -koparılması en hızlı gerçekleşen reaksiyon yoludur. Bunun tam tersine, beklenildiği gibi H_0 -koparılması en yavaş gerçekleşen reaksiyon yoludur. H_β -koparılması, heteroatom oksijen ile arada bir fazla bağ olması nedeni ile H_α -koparılmasından daha yavaş ve aynı nedenle, H_γ -koparılması da H_β dan daha yavaş olarak



Tablo 6.31 Alkol + •OH reaksiyonlarının 298 K'deki deneysel ve teorik hız sabitlerinin (†) karşılaştırılması (††).

	k_a	k_p	k_r	k_s	k_e	k_0	k_{Toplam}	k_{deneysel}
Metanol	$1.918 \cdot 10^{14}$ ($1.799 \cdot 10^{16}$)					$4.801 \cdot 10^{20}$ ($1.612 \cdot 10^{25}$)	$1.918 \cdot 10^{14}$ ($1.799 \cdot 10^{16}$)	$1.000 \cdot 10^{12} **$ $3.68 \cdot 10^{14} *$
Etanol	$3.083 \cdot 10^{13}$ ($3.847 \cdot 10^{16}$)	$1.166 \cdot 10^{16}$ ($2.257 \cdot 10^{18}$)				$1.389 \cdot 10^{19}$ ($1.148 \cdot 10^{25}$)	$3.083 \cdot 10^{13}$ ($3.870 \cdot 10^{16}$)	$3.460 \cdot 10^{12} **$ $6.37 \cdot 10^{13} *$
1-Propanol	$4.597 \cdot 10^{13}$ ($3.390 \cdot 10^{16}$)	$2.015 \cdot 10^{15}$ ($7.384 \cdot 10^{18}$)	$2.854 \cdot 10^{16}$ ($1.092 \cdot 10^{16}$)			$3.647 \cdot 10^{20}$ ($1.559 \cdot 10^{25}$)	$4.620 \cdot 10^{13}$ ($4.556 \cdot 10^{16}$)	$5.500 \cdot 10^{12} **$
1-Butanol	$1.394 \cdot 10^{13}$ ($8.137 \cdot 10^{17}$)	$9.213 \cdot 10^{18}$ ($1.055 \cdot 10^{17}$)	$6.714 \cdot 10^{15}$ ($9.755 \cdot 10^{17}$)	$5.253 \cdot 10^{18}$ ($5.205 \cdot 10^{18}$)		$1.139 \cdot 10^{20}$ ($1.158 \cdot 10^{25}$)	$1.461 \cdot 10^{13}$ ($1.947 \cdot 10^{16}$)	$8.560 \cdot 10^{12} **$
1-Pentanol	$4.989 \cdot 10^{13}$ ($3.662 \cdot 10^{16}$)	$3.690 \cdot 10^{17}$ ($6.845 \cdot 10^{18}$)	$2.105 \cdot 10^{16}$ ($9.558 \cdot 10^{17}$)	$1.813 \cdot 10^{16}$ ($7.400 \cdot 10^{17}$)	$4.020 \cdot 10^{16}$ ($1.305 \cdot 10^{17}$)	$1.725 \cdot 10^{23}$ ($5.417 \cdot 10^{25}$)	$4.997 \cdot 10^{13}$ ($5.557 \cdot 10^{16}$)	$10.50 \cdot 10^{12} **$
Siklopropanol	$1.298 \cdot 10^{17}$ ($8.109 \cdot 10^{21}$)	$1.352 \cdot 10^{18}$ ($7.235 \cdot 10^{21}$)				$4.152 \cdot 10^{22}$ ($2.304 \cdot 10^{27}$)	$1.433 \cdot 10^{17}$ ($1.534 \cdot 10^{20}$)	---
Siklobutanol	$6.187 \cdot 10^{17}$ ($5.130 \cdot 10^{17}$)	$4.293 \cdot 10^{18}$ ($6.513 \cdot 10^{20}$)	$1.976 \cdot 10^{17}$ ($3.338 \cdot 10^{19}$)			$5.988 \cdot 10^{22}$ ($1.844 \cdot 10^{27}$)	$8.592 \cdot 10^{17}$ ($5.170 \cdot 10^{17}$)	---
Siklopentanol	$3.770 \cdot 10^{16}$ ($2.417 \cdot 10^{18}$)	$5.569 \cdot 10^{17}$ ($1.671 \cdot 10^{18}$)	$3.351 \cdot 10^{16}$ ($2.817 \cdot 10^{16}$)			$5.116 \cdot 10^{23}$ ($1.669 \cdot 10^{27}$)	$7.678 \cdot 10^{16}$ ($2.858 \cdot 10^{16}$)	$10.70 \cdot 10^{12} ***$

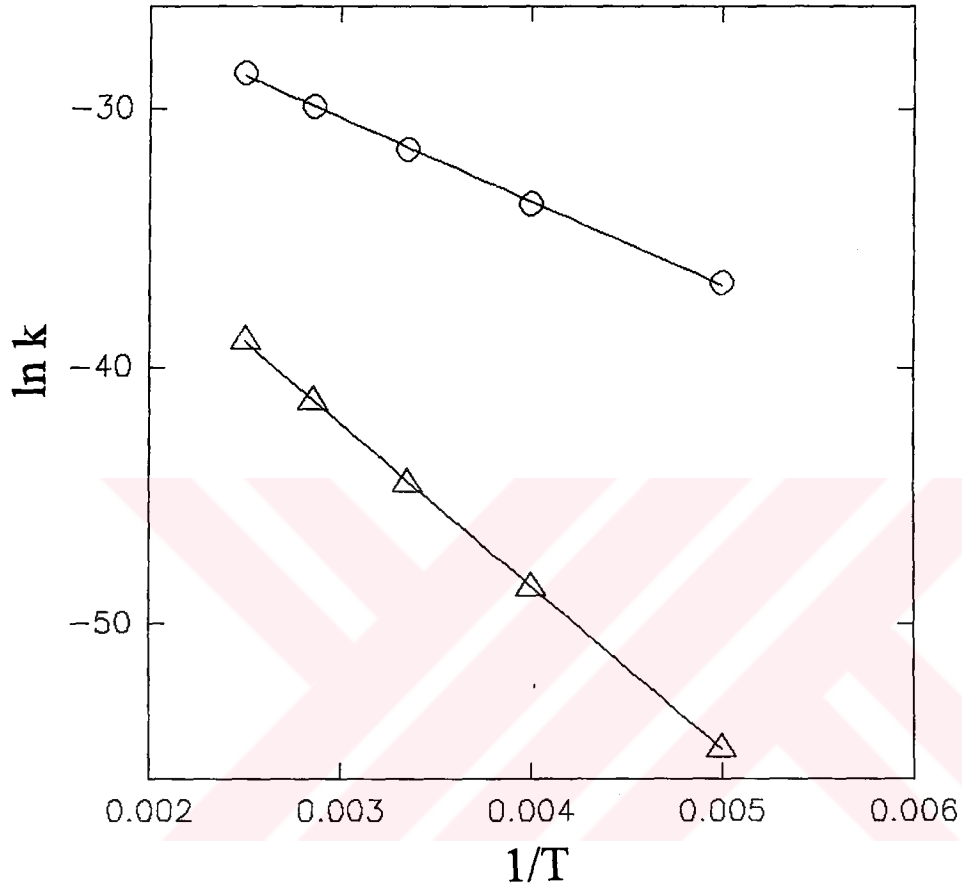
(†) Hız sabitlerinin birimi $\text{cm}^3 \text{molekül}^{-1} \text{s}^{-1}$ dir.

(††) Parantez içindeki değerler AM1, diğerleri PM3 sonuçlarıdır.

(*) Pardo vd., 1992.

(**) Nelson vd., 1990.

(***) Wallington vd., 1988.

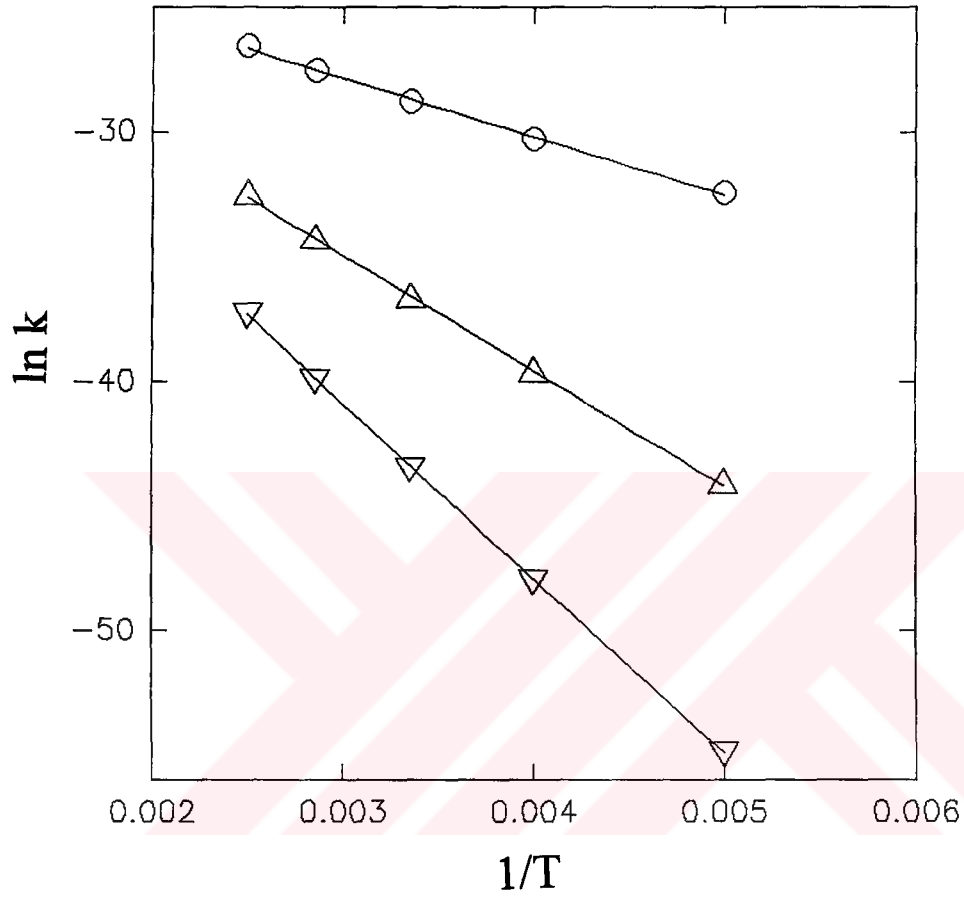


O- H_α -koparılması

Δ - H_O -koparılması

Şekil 6.41 Metanol + $\cdot OH$ reaksiyonunun Arrhenius grafiği





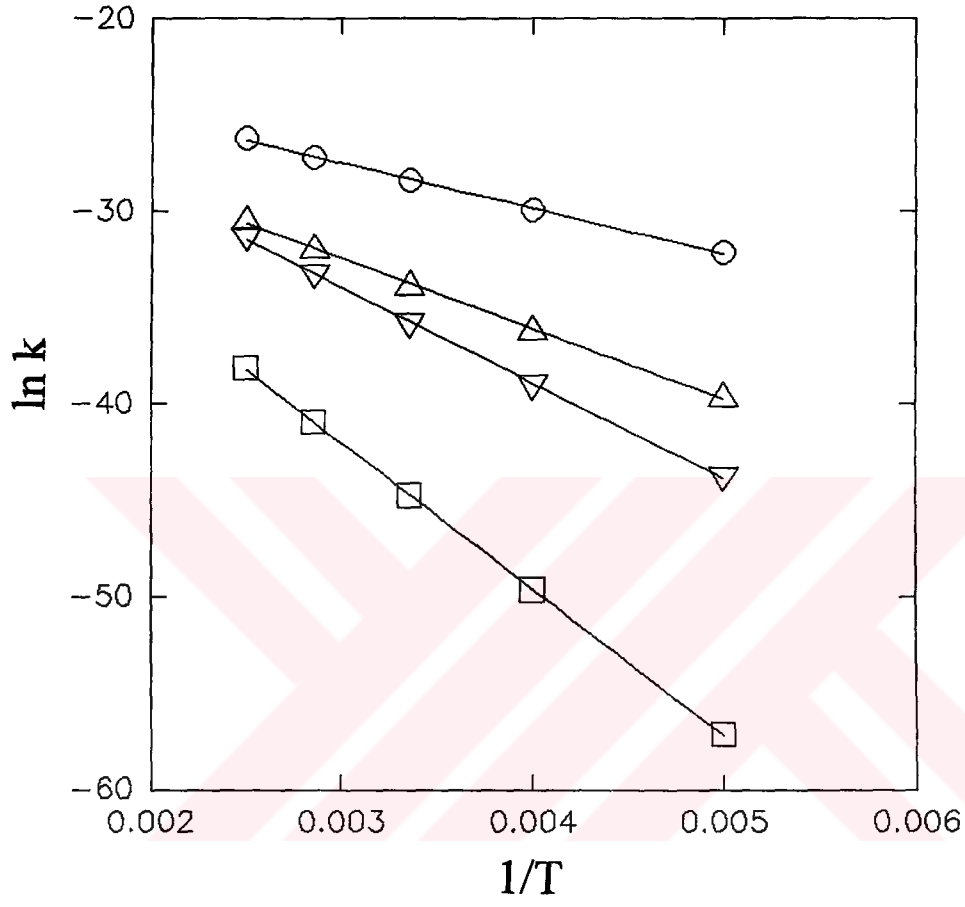
$\circ$ - H_α -koparılması

Δ - H_β -koparılması

∇ - H_γ -koparılması

Şekil 6.42 Etanol + $\cdot OH$ reaksiyonunun Arrhenius grafiği





O- H_α-koparılması

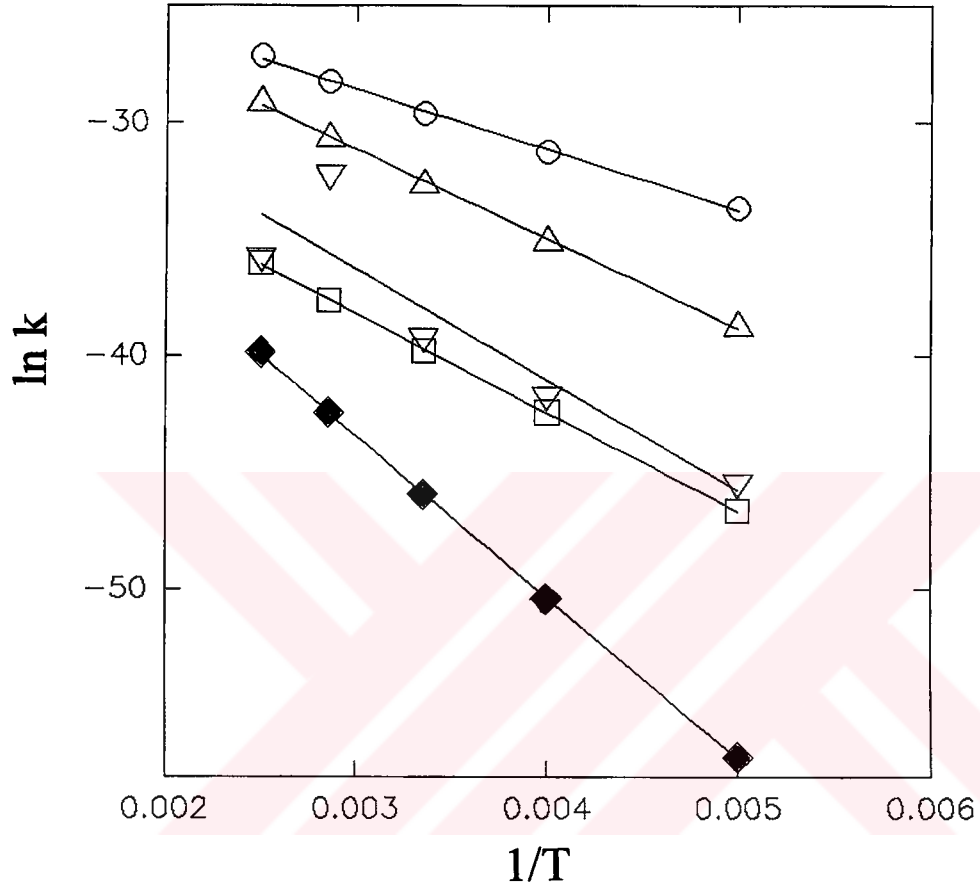
Δ- H_β-koparılması

▽- H_γ-koparılması

□- H₀-koparılması

Şekil 6.43 1-Propanol + •OH reaksiyonunun Arrhenius grafiği





O- H_α-koparılması

∇- H_β-koparılması

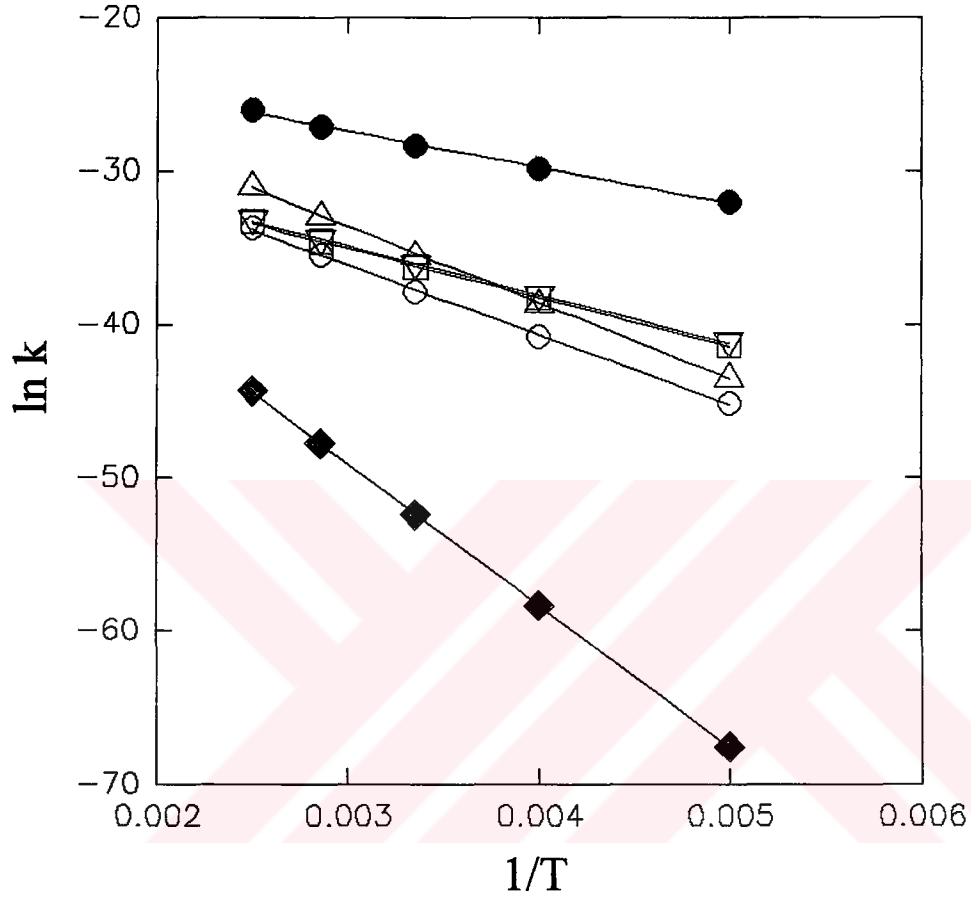
Δ- H_γ-koparılması

□- H_δ-koparılması

◆- H₀-koparılması

Şekil 6.44 1-Butanol + [•]OH reaksiyonunun Arrhenius grafiği

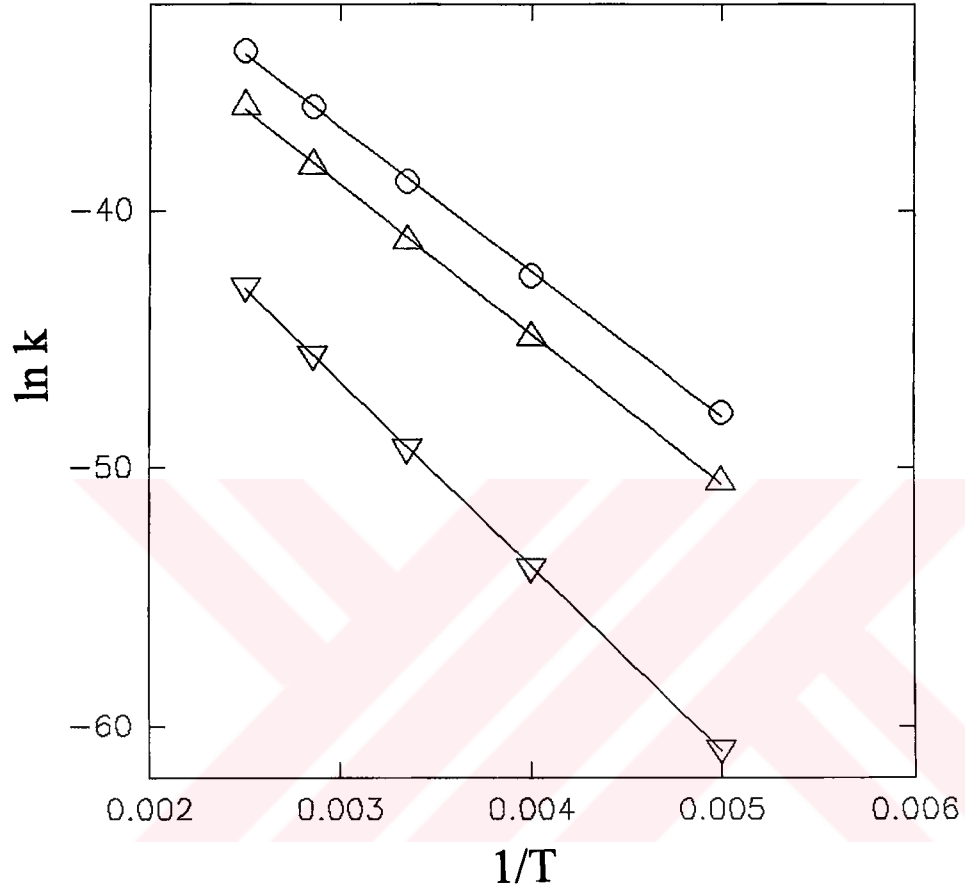




- H_α-koparılması
- H_β-koparılması
- ▽- H_γ-koparılması
- H_δ-koparılması
- △- H_ε-koparılması
- ◆- H₀-koparılması

Şekil 6.45 1-Pentanol + [•]OH reaksiyonunun Arrhenius grafiği





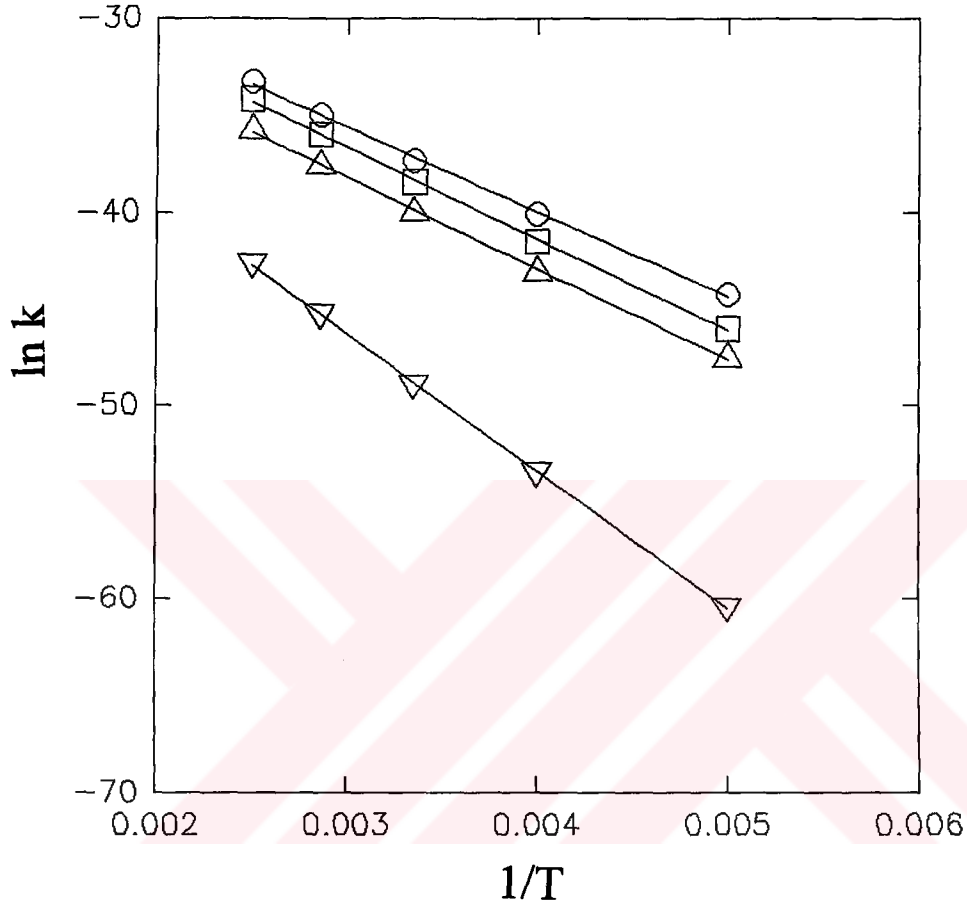
$\circ$ - H_{α} -koparılması

Δ - H_{β} -koparılması

∇ - H_{γ} -koparılması

Şekil 6.46 Siklopropanol + $\bullet OH$ reaksiyonunun Arrhenius grafiği





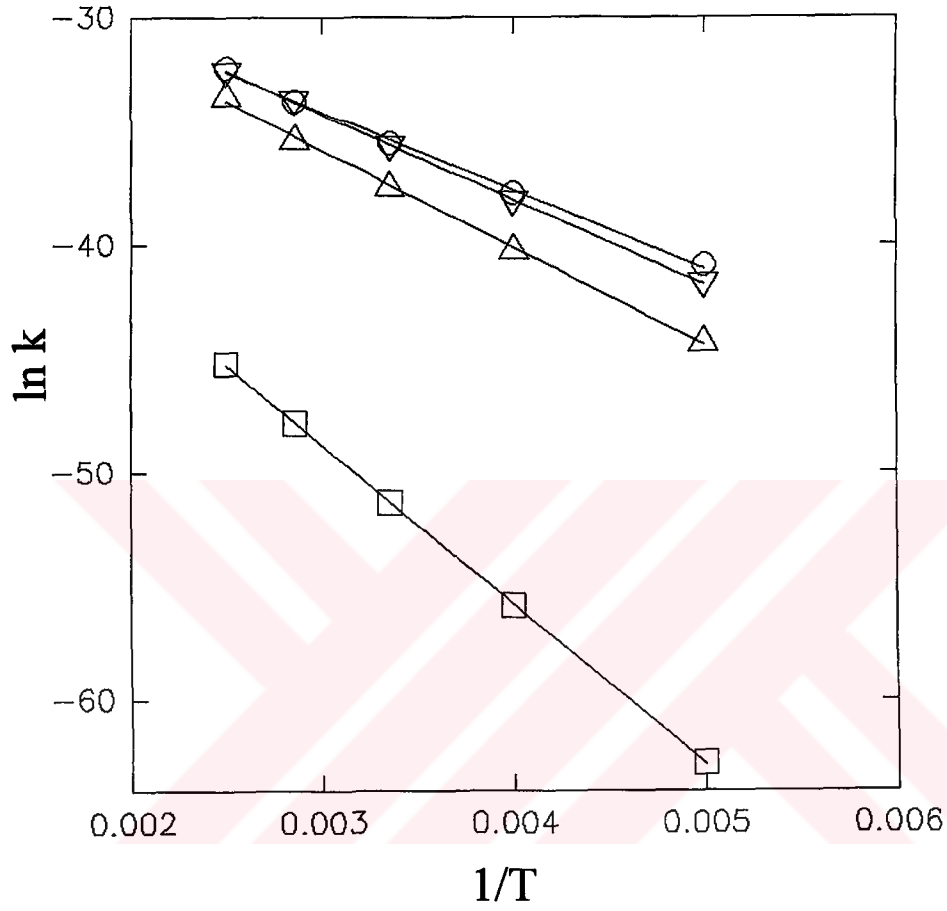
O- H_α-koparılması

Δ- H_β-koparılması

□- H_γ-koparılması

▽- H₀-koparılması

Şekil 6.47 Siklobutanol + [•]OH reaksiyonunun Arrhenius grafiği



$\circ$ - H_α -koparılması

Δ - H_β -koparılması

∇ - H_γ -koparılması

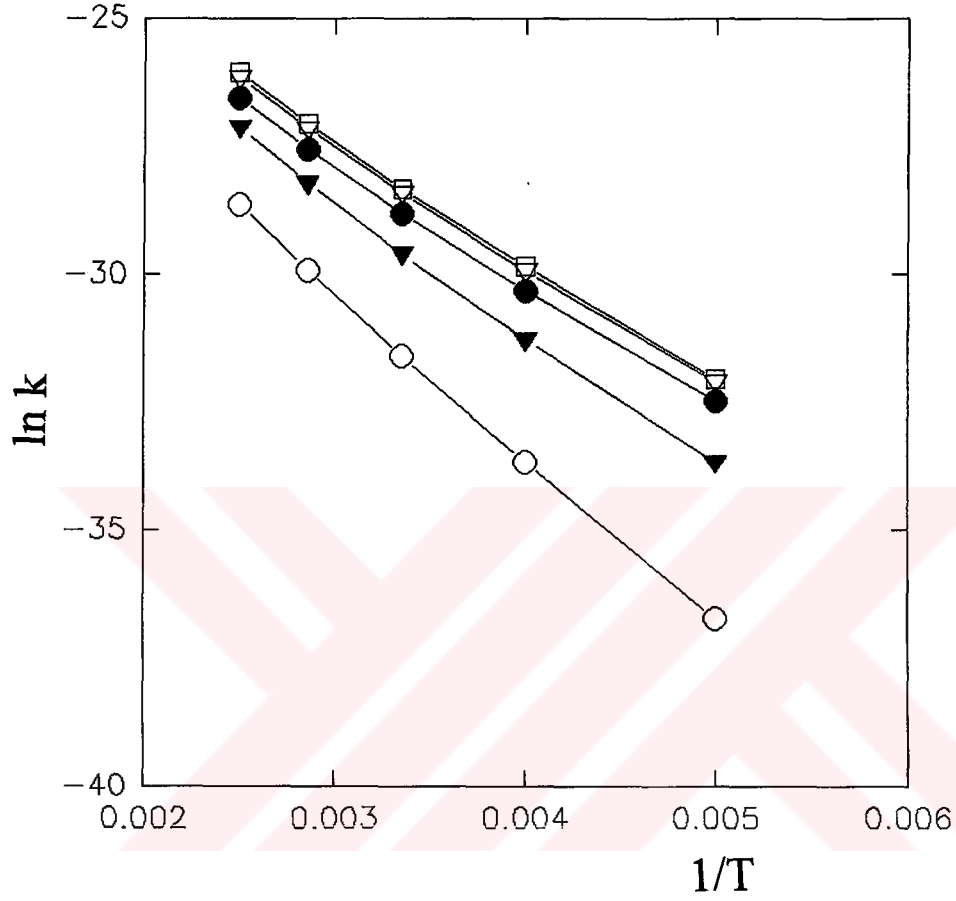
$\square$ - H_δ -koparılması

Şekil 6.48 Siklopentanol + $\cdot OH$ reaksiyonunun Arrhenius grafiği

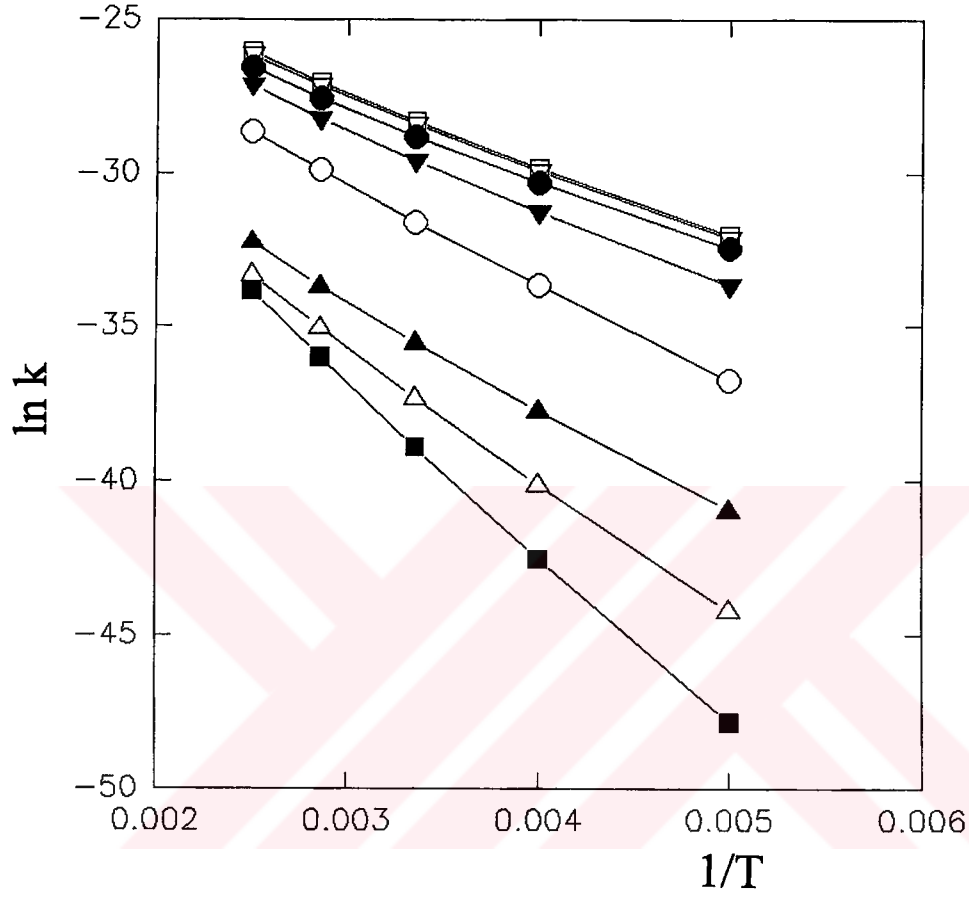
gerçekleşmektedir. Bu sıralama butanol + $\cdot\text{OH}$ ve pentanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonlarında değişmekte, bu reaksiyonlar için beklenilenden farklı olarak H_γ -koparılması H_β dan daha hızlı olarak gerçekleşmektedir. Bu farklılığın nedeni zincir şeklindeki alkol moleküllerinde karbon sayısının artması ile birlikte değişik reaksiyon yollarının hızları arasındaki farkın azalmakta oluşu ve ayrıca butanol molekülünde karbon atomlarının yük dağılımının incelenen diğer alkol moleküllerinden farklı oluşundandır.

Şekil 6.46-6.48 den de görüldüğü gibi siklik yapıdaki alkol molekülleri için elde edilen sonuçlar düz zincirli olanlar ile aynıdır. Yine, karbon sayısının artması olası reaksiyon yollarının hızları arasındaki farkı azaltmakta, fakat bu moleküller için de OH radikalleri tarafından H_α -koparılması en hızlı, H_0 -koparılması ise en yavaş olarak gerçekleşmektedir.

Şekil 6.49 da düz zincirli alkol moleküllerinden H_α -koparılması reaksiyonlarının PM3 sonuçlarına göre elde edilmiş olan hız sabitleri grafiklenmiştir. Grafikten de görüldüğü gibi alkol molekülündeki karbon sayısının artması reaksiyon hızını arttırmaktadır. Ancak moleküldeki karbon atomları sayısının artması ile birlikte hız sabitleri arasındaki farkın giderek azaldığı da görülmektedir. Aynı sonuç, Şekil 6.50 deki grafiklerin alt bölümünde de görüldüğü gibi, siklik alkoller için de doğrudur. Siklopropanolden H_α -koparılması en yavaş, siklopentanolden H_α -koparılması ise en hızlı gerçekleşen reaksiyon olarak görülmektedir. Yine Şekil 6.50 den görüldüğü gibi siklik yapıda olan alkoller OH radikalleri ile düz zincirli olan alkollerden çok daha yavaş reaksiyona girmektedirler. Siklik yapıdaki alkol moleküllerinde C-H bağlarının daha kuvvetli ve OH radikalleri ile olan reaksiyonlarındaki enerji engellerinin daha yüksek oluşları göz önüne alındığında reaksiyon hızları arasındaki bu farklılığın beklenen bir sonuç olduğu söylenebilir.



Şekil 6.49 Düz zincirli alkol moleküllerinin OH radikali ile reaksiyonlarının Arrhenius grafiği

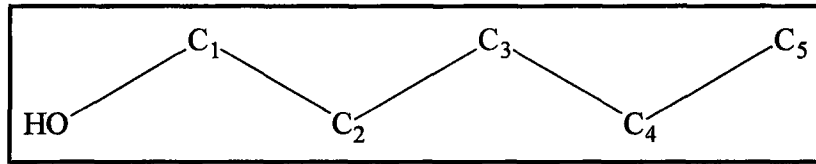


- O- Metanol + $\cdot\text{OH}$
- Etanol + $\cdot\text{OH}$
- ▽- 1-Propanol + $\cdot\text{OH}$
- ▼- 1-Butanol + $\cdot\text{OH}$
- 1-Pentanol + $\cdot\text{OH}$
- Siklopropanol+ $\cdot\text{OH}$
- △- Siklobutanol + $\cdot\text{OH}$
- ▲- Siklopentanol+ $\cdot\text{OH}$

Şekil 6.50 Düz zincirli ve siklik alkol moleküllerinin OH radikali ile reaksiyonlarının Arrhenius grafiği

6.8 Yük Yoğunlukları

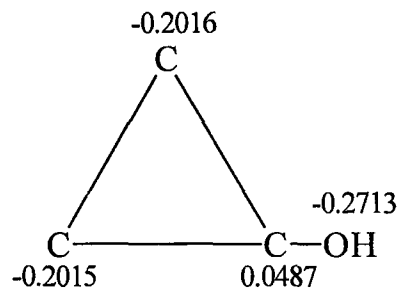
H_α-koparılması reaksiyonlarının en büyük olasılıkla ve en büyük hızla gerçekleştiği sonucunu kuvvetlendirmek amacı ile OH radikalleri ile reaksiyonları incelenmiş olan alkol moleküllerinin PM3 yöntemi ile yük yoğunlukları hesaplanmış elde edilen sonuçlar Tablo 6.32 ve Şekil 6.52-6.54 de gösterilmiştir.



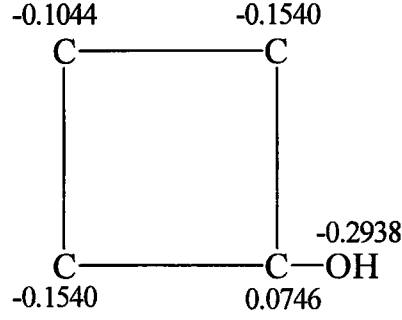
Şekil 6.51 Düz zincirli alkol molekülleri için kullanılan model.

Tablo 6.32 Düz zincirli alkol moleküllerinde karbon ve oksijen atomlarının yük yoğunlukları

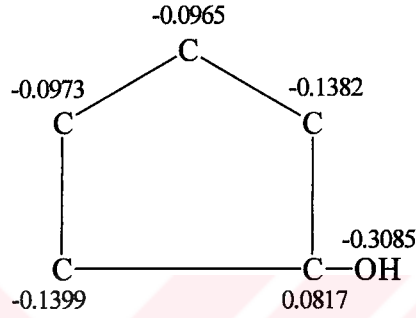
Molekül	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	O
Metanol	0.0699					-0.3088
Etanol	0.0786	-0.1232				-0.3118
1-Propanol	0.0734	-0.1137	-0.1068			-0.3113
1-Butanol	0.0651	-0.1452	-0.0916	-0.1097		-0.3088
1-Pentanol	0.0746	-0.1180	-0.0977	-0.0976	-0.1093	-0.3110



Şekil 6.52 Siklopropanol molekülündeki karbon ve oksijen atomlarının yük yoğunlukları



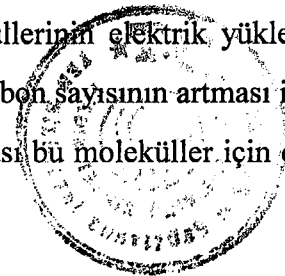
Şekil 6.53 Siklobutanol molekülündeki karbon ve oksijen atomlarının yük yoğunlukları



Şekil 6.54 Siklopentanol molekülündeki karbon ve oksijen atomlarının yük yoğunlukları

Tablo 6.32 den görüldüğü gibi heteroatom oksijen, bağlı olduğu karbon atomunu pozitif yapmaktadır. Diğer karbon atomları ise zincir boyunca negatif yüke sahiptirler. OH radikallerinin en pozitif yüklü karbon atomuna bağlı olan hidrojen atomunu koparmaları en büyük olasılıkla gerçekleşir. Görüldüğü gibi düz zincirli beş alkol molekülü içinde α -karbon atomları zincirdeki karbon atomu sayısına bağlı olarak giderek artmakta olan pozitif elektrik yüküne sahiptirler. Bu nedenle gerçekten de α -karbon atomuna bağlı olan hidrojenin koparılması alkol molekülündeki karbon atomu sayısının artması ile daha büyük hızla gerçekleşir. Görüldüğü gibi 1-Butanol molekülündeki α -karbon atomunun pozitif elektrik yükü diğer moleküllerdeki α -karbon atomlarından daha düşüktür. Bu nedenle H_{α} -koparılması reaksiyon hızı ve enerji engeli bu molekül için beklenilenden farklı olarak bulunmuştur.

Şekil 6.52-6.54 de incelenmiş olan siklik yapıdaki alkol moleküllerinin elektrik yükleri gösterilmiştir. Bu moleküllerde de α -karbon atomları halkadaki karbon sayısının artması ile birlikte büyüyen bir pozitif elektrik yüke sahiptirler. H_{α} -koparılması bu moleküller için de



en hızlı gerçekleşen reaksiyon yoludur ve halkadaki karbon atomlarının sayısının artması, bu reaksiyonların da düz zincirli alkollerde olduğu gibi reaksiyon hızlarını arttırmaktadır. Karbon atomlarının negatif elektrik yükü büyüdükçe bu atomlara bağlı olan hidrojenlerin OH radikalleri tarafından koparılma olasılıkları ve reaksiyonların hızları da azalmaktadır.

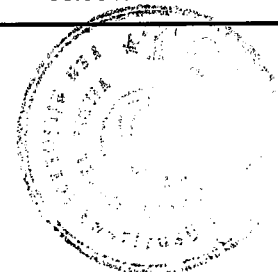
6.9 QSAR Eşitlikleri

Bu çalışmada incelenmiş olan alkol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonlarının hızları ile reaksiyona giren alkollerin moleküler özellikleri arasında bir bağıntı bulabilmek için iki ayrı QSAR çalışması yapılmıştır. Bu çalışmalardaki amaç, kuantum mekaniksel hesaplama sonuçlarına göre reaksiyon hızını etkileyen uygun indisler bularak daha yüksek sayıda karbon atomu içeren büyük alkol moleküllerinin OH radikalleri ile meydana getirecekleri reaksiyonların hızlarını teorik olarak tahmin etmektir.

Yapılan ilk QSAR çalışmasında OH radikallerinin elektrofilik karakterde oluşları gerçeğine (Kochi, 1973) ve Bölüm 6.8 de açıklanmış olan sonuçlara dayanılarak alkol moleküllerindeki α -karbon atomlarının yük yoğunlukları ile reaksiyonların teorik hız sabitlerinin logaritmaları arasında bir eşitlik bulunmuştur. Daha sonra elde edilen eşitliği geliştirebilmek için, sadece α -karbon atomlarının değil aynı zamanda bu atoma bağlı olan hidrojenlerin de yük yoğunlukları kullanılarak toplam yük yoğunluğu σ_{grup} hesaplanmış ve σ_{grup} ile reaksiyonların hız sabitlerinin logaritmaları arasında bir eşitlik türetilmiştir. σ_{grup} değerleri PM3 yöntemi ile yapılan moleküler hesaplama sonuçlarına göre bulunmuş ve Tablo 6.33 te değişik alkol molekülleri için gösterilmiştir.

Tablo 6.33 Alkol moleküllerinin yük yoğunlukları ve dolu olan en yüksek enerjili orbitallerin enerjisi.

Molekül	σ_{grup}	E_{HOMO} (eV)
Metanol	0.1279	-11.1382
Etanol	0.1140	-10.8984
1-Propanol	0.1142	-10.8829
1-Butanol	0.1460	-11.0925
1-Pentanol	0.1154	-10.8886
2-Propanol	0.1483	-11.3623
Siklopentanol	0.1528	-11.0847



Eşitlik türetilirken, ilk olarak teorik hız sabitleri kullanılmış ve incelenmiş olan tüm alkol molekülleri için ;

$$\ln k = A \sigma_{\text{grup}} + B \quad (6.1)$$

şeklinde bir eşitlik elde edilmiştir. Bu regresyon için korelasyon katsayısı $r^2 = 0.8830$ olarak bulunmuştur. Korelasyon katsayısının düşük olmasının nedeni bizce reaksiyon hızını etkileyen ikinci bir parametrenin daha olmasındandır. İncelenmiş olan tüm reaksiyonlarda OH radikalleri çiftleşmemiş tek elektronları ile alkol moleküllerine yaklaşırlar ve yaklaştıkları C-H σ bağlarından birer elektron koparırlar. Bu nedenle reaksiyon hızını etkileyen ikinci parametrenin moleküldeki dolu olan en yüksek enerjili orbitalin enerjisi E_{HOMO} olabileceği düşünülerek PM3 yöntemine göre hesaplanmış olan E_{HOMO} değerleri, σ_{grup} değerleri yanısıra eşitlikte kullanılmıştır. E_{HOMO} değerleri bu çalışmada PM3 yöntemi ile hesaplanmış ve Tablo 6.33 te σ_{grup} değerleri ile birlikte gösterilmiştir. Sonuç olarak hız sabitlerinin logaritması ile alkol molekülündeki σ_{grup} ve E_{HOMO} değerleri arasında ;

$$\ln k = A \sigma_{\text{grup}} + B E_{\text{HOMO}} + C \quad (6.2)$$

şeklinde doğrusal bir bağıntı türetilmiştir. A, B ve C sabitleri çoklu regresyon için hazırlanmış olan MICROSTA paket programı ile gerçekleştirilmiştir. İncelenen alkol moleküllerinin tümü regresyona katıldığında, korelasyon katsayısı $r^2 = 0.9759$ olarak bulunmuştur. Bu sonuca dayanılarak σ_{grup} ve E_{HOMO} 'nun reaksiyonların hız sabitini etkileyen iki indis olarak kullanılabileceği belirlenmiş ve literatürden elde edilen deneysel hız sabitleri kullanılarak,

$$\ln k = 243.444 \sigma_{\text{grup}} + 19.453 E_{\text{HOMO}} + 157.895 \quad (6.3)$$

bağıntısı bulunmuştur. Bu bağıntının kurulmasında homojen bir seri oluşturabilmek için sadece düz zincirli moleküllerin özellikleri kullanılmıştır ve korelasyon katsayısı $r^2 = 0.9946$ dır. 6.3 Eşitliği ile gösterilen birinci QSAR bağıntısı kullanılarak hesaplanmış olan tahmini ve deneysel $\ln k$ değerleri Tablo 6.34 te gösterilmiştir.

Tablo 6.34 Birinci QSAR eşitliğine göre hesaplanmış olan alkol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonlarının hız sabitleri.

Molekül	$\ln k_{\text{deneysel}}$	$\ln k_{\text{tahmini}}$
Metanol	-27.63	-27.63
Etanol	-26.39	-26.35
1-Propanol	-25.93	-26.01
1-Butanol	-25.48	-22.35
1-Pentanol	-25.28	-25.83
2-Propanol	-25.88	-27.03
Siklopentanol	-25.26	-20.54

Elde edilen QSAR bağıntısının doğruluğunu incelemek amacı ile, 2-propanol molekülünün PM3 yöntemi ile moleküler orbital hesaplamaları yapılmış, elektronik ve termodinamik özellikleri bulunmuştur. Tablo 6.33 te gösterilmiş olan σ_{grup} ve E_{HOMO} değerlerinin 6.3 eşitliğinde yerine konulması ile 2-propanol molekülünün OH radikalleri ile yapacağı reaksiyon için $\ln k$ -27.03 olarak bulunmuştur. Literatürden elde edilen deneysel değer ise -25.88 dir. Aradaki fark regresyona katılmış olan diğer alkol molekülleri ile aynı büyüklüktedir.

İkinci QSAR çalışmasında, reaksiyonda OH radikalleri tarafından koparılmakta olan hidrojen atomuna ait C-H bağ dissosiasyon enerjisinin reaksiyon hızı üzerinde büyük etkisi olduğu sonucu kullanılarak, hız sabitlerinin logaritması ile C-H bağ dissosiasyon enerjisi arasında doğrusal bir bağıntı türetilmeye çalışılmıştır. Bu çalışmada elde edilen teorik hız sabitleri kullanıldığında yapılan regresyon için korelasyon katsayısı $r^2 = 0.7203$ olarak bulunmuştur. Kırılmakta olan C-H bağının gerilme frekansının da reaksiyon hızını büyük ölçüde etkilediği düşünülerek reaksiyon hızının logaritması ile C-H bağının dissosiasyon enerjisi, $DH_{\text{C-H}}$ ve gerilme frekansı $\sqrt{\nu_{\text{C-H}}}$ arasında,

$$\ln k = A DH_{\text{C-H}} + B \sqrt{\nu_{\text{C-H}}} + C \quad (6.4)$$

şeklinde bir eşitlik bulunmuştur. Teorik hız sabitleri kullanıldığında korelasyon katsayısı $r^2 = 0.9900$ olmaktadır. İkinci QSAR eşitliğinin, birinci QSAR eşitliğine kıyasla daha uygun bir eşitlik olduğu sonucuna varılmış ve düz zincirli moleküller için literatürden elde edilmiş olan deneysel hız sabitleri kullanılarak ;

$$\ln k = -0.084 \text{ DH}_{\text{C-H}} - 0.007 \sqrt{\nu_{\text{C-H}}} + 0.008 \quad (6.5)$$

eşitliği elde edilmiştir. Bu eşitliğin türetilmesinde kullanılan ve çalışmanın daha önceki aşamalarında hesaplanmış olan $\text{DH}_{\text{C-H}}$ ve bu bağlara ait gerilme frekansları Tablo 6.35 de toplu olarak gösterilmiştir.

Tablo 6.35 Alkol moleküllerinin C-H bağlarına ait dissosiasyon enerjileri ve frekansları.

Molekül	DH (kcal/mol)	ν (cm ⁻¹)
Metanol	79.041	3141.72
Etanol	73.401	2974.83
1-Propanol	73.616	2970.26
1-Butanol	73.798	3026.65
1-Pentanol	73.597	2969.76
2-Propanol	71.572	2906.33

Çoklu regresyon MICROSTA paket programı ile gerçekleştirilmiştir ve korelasyon katsayısı $r^2 = 0.9989$ olarak bulunmuştur. İkinci QSAR eşitliğinden elde edilen tahmini $\ln k$ değerleri, Tablo 6.36 da deneysel $\ln k$ değerleri ile birlikte gösterilmiştir.

Tablo 6.36 İkinci QSAR eşitliğine göre hesaplanmış olan alkol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonlarının hız sabitleri.

Molekül	$\ln k_{\text{deneysel}}$	$\ln k_{\text{tahmini}}$
Metanol	-27.63	-27.52
Etanol	-26.39	-25.94
1-Propanol	-25.93	-25.92
1-Butanol	-25.48	-26.31
1-Pentanol	-25.28	-25.92
2-Propanol	-25.88	-25.33
Siklopentanol	-25.26	-25.64

Bu eşitliğin de, birinci QSAR eşitliğinde olduğu gibi, verdiği sonuçların doğruluğunu görebilmek amacı ile 2-propanol molekülüne ait, PM3 yöntemi ile yapılmış olan

değerinden çok daha yakın olduğundan, bu çalışmada türetilmiş ikinci QSAR eşitliğinin, 6.3 eşitliği ile gösterilen birinci QSAR eşitliğinden daha uygun bir eşitlik olduğu sonucuna varılmıştır.

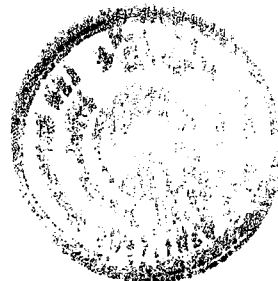
Ayrıca siklopentanol molekülüne ait sonuçlar kullanılarak elde edilen QSAR bağıntıları ile yapılan hesaplamalar, Tablo 6.34 ve 6.36 dan da görüldüğü gibi, regresyona katılmadıkları halde, ikinci QSAR eşitliğinin siklik yapıdaki alkollerin $\cdot\text{OH}$ ile reaksiyonlarının hız sabitlerini bulmak için de kullanılabileceğini göstermektedir. Birinci QSAR eşitliği ise siklik yapıdaki alkoller için iyi sonuç vermemektedir.

6.10 Sonuç

Bu çalışmada, 8 ayrı alifatik alkol molekülünün OH radikalleri ile meydana getirdikleri toplam 31 değişik reaksiyon yolunun kinetiği teorik olarak incelenmiştir. Sonuç olarak ; incelenen tüm reaksiyonlar için en olası reaksiyon yolunun H_α -koparılması olduğu ve reaksiyon sonucunda α -hidroksialkil radikallerinin oluştukları saptanmıştır.

Reaksiyonlarda meydana gelen en dayanıklı geçiş konumu komplekslerinin α -kompleksleri, reaksiyon sonucunda oluşan radikallerden en dayanıklı olanların da α -hidroksialkil radikalleri olduğu bulunmuştur. Ayrıca, oluşmakta olan O-H bağ uzunluğunun, yaklaşmakta olan $\cdot\text{OH}$ ın oksijen atomu ile yaklaştığı karbon atomu arasındaki uzaklığın ve kırılmakta olan C-H bağının gerilme frekansının, bir erken geçiş konumu olan α -komplekslerinin oluşumunu gösteren üç gösterge olarak kullanılabileceği de belirlenmiştir.

İncelenen her alkol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun değişik reaksiyon yollarına ait, elde edilen hız sabitlerine göre hesaplanmış olan dallanma oranları Tablo 6.37 de gösterilmiştir.



Tablo 6.37 Alkol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyon yollarının dallanma oranları.

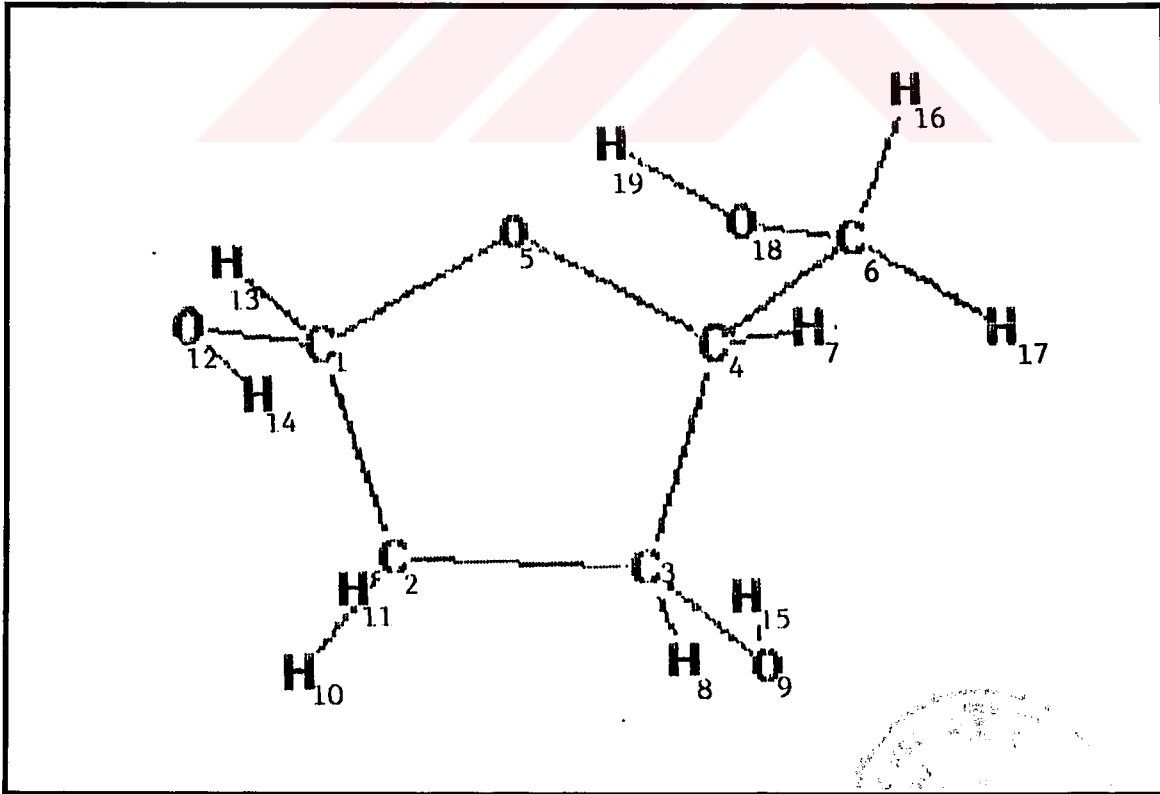
Reaksiyon Yolu	Dallanma Oranı
Metanol + $\cdot\text{OH}$	
H_α -koparılması	0.9999
H_0 -koparılması	$2.5031 \cdot 10^{-16}$
Etanol + $\cdot\text{OH}$	
H_α -koparılması	0.9996
H_β -koparılması	$3.7806 \cdot 10^{-4}$
H_0 -koparılması	$4.5036 \cdot 10^{-7}$
1-Propanol + $\cdot\text{OH}$	
H_α -koparılması	0.9950
H_β -koparılması	$4.3615 \cdot 10^{-3}$
H_γ -koparılması	$6.1775 \cdot 10^{-4}$
H_0 -koparılması	$7.8939 \cdot 10^{-8}$
1-Butanol + $\cdot\text{OH}$	
H_α -koparılması	0.9540
H_β -koparılması	$6.3047 \cdot 10^{-5}$
H_γ -koparılması	0.0459
H_δ -koparılması	$3.5948 \cdot 10^{-5}$
H_0 -koparılması	$7.7945 \cdot 10^{-8}$
1-Pentanol + $\cdot\text{OH}$	
H_α -koparılması	0.9983
H_β -koparılması	$7.3840 \cdot 10^{-5}$
H_γ -koparılması	$4.2123 \cdot 10^{-4}$
H_δ -koparılması	$3.6280 \cdot 10^{-4}$
H_ϵ -koparılması	$8.0443 \cdot 10^{-4}$
H_0 -koparılması	$3.4519 \cdot 10^{-11}$
Siklopropanol + $\cdot\text{OH}$	
H_α -koparılması	0.9056
H_β -koparılması	0.0943
H_0 -koparılması	$2.8969 \cdot 10^{-5}$
Siklobutanol + $\cdot\text{OH}$	
H_α -koparılması	0.7200
H_β -koparılması	0.0499
H_γ -koparılması	0.2299
H_0 -koparılması	$6.9690 \cdot 10^{-6}$
Siklopentanol + $\cdot\text{OH}$	
H_α -koparılması	0.4910
H_β -koparılması	0.0725
H_γ -koparılması	0.4364
H_0 -koparılması	$6.6633 \cdot 10^{-8}$

Görüldüğü gibi, tüm alkol molekülleri için OH radikalleri ile meydana getirdikleri en hızlı reaksiyon yolu H_α -koparılmasıdır. Reaksiyon hızı, moleküldeki karbon atomu sayısı ile birlikte artmakta, aktivasyon enerjisi ise azalmaktadır. Siklik yapıdaki alkoller OH

radikalleri ile düz zincirli karşılıklarından daha yavaş olarak reaksiyona girmekte, değişik reaksiyon yollarının hızları arasındaki farklar da moleküldeki karbon atomu sayısı arttıkça azalmaktadır. Deneysel sonuçlarla yapılan kıyaslamalar PM3 sonuçlarının AM1 sonuçlarından daha iyi olduğunu göstermektedir.

Yapılan iki ayrı QSAR çalışması sonucu elde edilmiş olan kuantum mekaniksel indislerin kullanıldığı birinci eşitliğe göre reaksiyon hızlarının α -karbon atomu ve bağlı olduğu hidrojen atomlarının toplam yükü, σ_{grup} ve dolu olan en yüksek enerjili orbitalin enerjisi, E_{HOMO} cinsinden ifade edilebileceği görülmüştür. İkinci eşitlik ise reaksiyon sırasında kırılmakta olan C-H bağ dissosiasyon enerjisi, $DH_{\text{C-H}}$ ve bu bağın gerilme frekansı, $\nu_{\text{C-H}}$ nın reaksiyon hızını etkilediğini göstermektedir. İki eşitliğin de alkol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonlarının hız sabitlerini teorik olarak tahmin etmek için kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Bu çalışmada elde edilmiş olan alkol moleküllerine ait sonuçlar, DNA molekülünün Şekil 6.52 de gösterilen deoksiriboz ünitesine uygulandığında OH radikallerinin C1 veya C4 e bağlı olan hidrojen atomlarından birini koparabileceği söylenebilir.



Şekil 6.55 DNA'nın Deoksiriboz Ünitesi

Ancak ; Tablo 6.38 de, PM3 yöntemi ile tarafımızdan hesaplanmış olan dissosiasyon enerjisi değerleri, en büyük olasılıkla koparılacak hidrojenin C4 atomuna bağlı olduğunu ve sonuçta 4-il radikalının oluşacağını göstermektedir. Varılan bu sonuç, literatürdeki deneysel bulgularla uyum içindedir (Alfassi, 1988; Pardo vd., 1991).

Tablo 6.38 Deoksiriboz molekülündeki C-H bağ dissosiasyon enerjileri.

Bağ	Dissosiasyon Enerjisi (kcal/mol)
C ₁ H ₁₃	73.321
C ₂ H _{10,11}	82.994
C ₃ H ₈	72.728
C ₄ H ₇	71.993



KAYNAKLAR

Alberts, B., Bray, D., Lewis, J., Raff, M., Roberts, K., Watson, J.D., (1994), *Molecular Biology of the Cell*, 3rd Ed., Garland Publishing Inc., USA.

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

Alfassi, Z.B., (1988), *CRC Chemical Kinetics of Small Organic Radicals*, Vol. IV, CRC Press, USA.

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

Atkinson, R., Aschmann, S.M., Carter, W.P.L., Pitts, J.N., (1982), "Rate Constants for the Gas-Phase Reaction of OH Radicals with a Series of Ketones at 299 ± 2 K", *Int. J. Chem. Kinet.*, 14:839-847.

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.

Atkinson, R., Aschmann, S., (1995), "Alkoxy Radical Isomerization Products from the Gas-Phase OH Radical-Initiated Reactions of 2,4-Dimethyl-2-pentanol and 3,5-Dimethyl-3-hexanol", *Environ. Sci. Technol.*, 29:528-536.

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

Brown, W.H., (1972), Introduction to Organic and Biochemistry, Willard Grant Press, Boston.

Campbell, M.K., (1991), Biochemistry, 2nd Ed., Saunders College Pub., USA.

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

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

Colson, A.O. ve Sevilla, M.D., (1995a), "Structure and Relative Stability of Deoxyribose Radicals in a Model DNA Backbone: Ab Initio Molecular Orbital Calculations", J. Phys. Chem., 99:3867-3874.

Colson, A.O. ve Sevilla, M.D., (1995b), " Ab Initio Molecular Orbital Calculations of Radicals Formed by $H^{\bullet}$ and $^{\bullet}OH$ Addition to the DNA Bases : Electron Affinities and Ionization Potentials", J. Phys. Chem., 99:13033-13037.

Cullis, P.M., Langman, S., Podmore, I.D., Symons, M.C.R., (1990), "Effects of Ionising Radiation on Deoxyribonucleic Acid", J. Chem. Soc. Faraday Trans., 86:3267-3271.

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

Dewar, M.J.S. ve Storch D.M., (1985), "Comparative Tests of Theoretical Procedures for Studying Chemical Reactions", J. Am. Chem. Soc., 107:3998-3902.

Dunlop, J.R. ve Tully, F.P., (1993), "Catalytic Dehydration of Alcohols by OH-2-Propanol An Intermediate Case", J. Phys. Chem., 97:6457-6464.

Dupuis, M., Lester, W.A., (1984), "Hydrogen Atom Abstraction from Aldehydes : $OH + H_2CO$ and $O + H_2CO$ ", J. Chem. Phys., 81: 847-850.

Eatock, B.G., Waltz, W.L., Mezey, P.G., (1986), "Ab Initio SCF MO Calculations on the Reaction of Hydroxyl Radical with Cytosine", Can.J. Chem., 64:914-919.

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

Gözükara, E.M., (1990), Biyokimya, Ofset Repromat Ltd. Şti., Ankara.

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

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

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

Howard, C.J., (1976), "Rate Constants for the Gas-Phase Reactions of OH Radicals with Ethylene and Halogenated Ethylene Compounds", J. Chem. Phys., 65:4771-4777.

Jovanovic, S.V. ve Simic, M.G., (1986), "Mechanisms of OH Radical Reactions with Thymine and Uracil Derivatives", J. Am. Chem. Soc., 108:5968-5972.

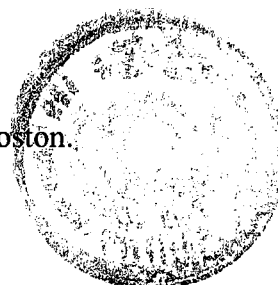
Kerr, J.A., (1966), "Bond Dissociation Energies by Kinetic Methods", Chem. Rev., 66:465-500.

Kochi, J.K., (1973), Free Radicals, Vol. II, John Wiley and Sons Inc., USA.

Kwok, E.S. ve Atkinson, R., (1995), "Estimation of Hydroxyl Radical Reaction Rate Constants for Gas-Phase Organic Compounds Using a Structure-Reactivity Relationship an 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.



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

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

Martell, J.M., Mehta, A.K., Pacey, P.D., Boyd, R.J., (1995), "Properties of Transition Species in the Reaction of Hydroxyl with Ethane from Ab Initio Calculations and Fits to Experimental Data", J. Phys. Chem., 99:8661-8668.

McMillen, D.F. ve Golden, M. (1982), "Hydrocarbon Bond Dissociation Energies", Ann. Rev. Phys. Chem., 33:493-532.

Melissas, V.S. ve Truhlar, D.G., (1993), "Interpolated Variational Transition State Theory and Tunneling Calculations of the Rate Constant of the Reaction $\text{OH} + \text{CH}_4$ at 223-2400 K", J. Phys. Chem., 99:1013-1027.

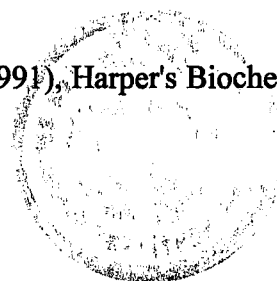
Melissas, V.S. ve Truhlar, D.G., (1994), "Interpolated Variational Transition-State Theory and Semiclassical Tunneling Calculations of the Rate Constant of the Reaction $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_6$ at 200-3000 K", J. Phys. Chem., 98:875-886.

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

Morris, E.D., Stedman, D.H., Niki, H., (1971), "Mass Spectrometric Study of the Reactions of the Hydroxyl Radical with Ethylene, Propylene and Acetaldehyde in a Discharge-Flow System", J. Am. Chem. Soc., 93:3570-3572.

Morrison, B.M. ve Heicklen, J., (1980), "The Reactions of HO with CH_2O and of HCO with NO_2 ", J. Photochem., 13:189-199.

Murray, R.K., Granner, D.K., Mayes, P.A., Rodwell, V.W., (1991), Harper's Biochemistry, 22nd Ed., Appleton and Lange, Lebanon.



Nelson, L., Rattigan, O., Neavyn, R., Sidebottom, H., Treacy, J., Nielsen, O.J., (1990), "Absolute and Relative Rate Constants for the Reactions of Hydroxyl Radicals and Chlorine Atoms with a Series of Aliphatic Alcohols and Ethers at 298 K", *Int. J. Chem. Kinet.*, 22:1111-1126.

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

Pardo, L., Osman, R., Banfelder, J., Mazurek A.P., Weinstein, H., (1991), "Molecular Mechanisms of Radiation Induced DNA Damage : H-Abstraction and β -Cleavage", *Free Rad. Res. Comms.*, 12-13:461-463.

Pardo, L., Banfelder, J.R., Osman, R., (1992), "Theoretical Studies of the Kinetics, Thermochemistry and Mechanism of H-Abstraction from Methanol and Ethanol", *J. Am. Chem. Soc.*, 114:2382-2390.

Perry, R.A., Atkinson, R., Pitty, J.N., (1977), "Rate Constants for the Reaction of OH Radicals with $\text{CH}_2=\text{CHF}$, $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ and $\text{CH}_2=\text{CHBr}$ over the Temperature Range 299-426 K", *J. Chem. Phys.*, 67:458-462.

Rao, V.S., Goldstein, S., Czapski, G., (1991), "The Relative Efficiency of Radicals in Radiation Damage to Deoxyribose", *Free Rad. Res. Comms.*, 12-13:67-73.

Rudich, Y., Talukdar, R., Burkholder, J.B., Ravishankara, A.R., (1995), "Reaction of Methylbutenol with Hydroxyl Radical : Mechanism and Atmospheric Implications", *J. Phys. Chem.*, 99:12188-12194.

Sanderson, R.T., (1976), *Chemical Bond and Bond Energy*, 2nd Ed., Academic Press, New York.

Sedivy, J.M. ve Joyner, A.L., (1992), *Gene Targeting*, W.H. Freeman and Company, USA.

Soto, M.R. ve Page, M., (1990), "Features of the Potential Energy Surface for Reactions of OH with CH₂O", J. Phys. Chem., 94:3242-3246.

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

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

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

Walch, S.P. ve Dunning, T.H., (1980), "A Theoretical Study of the Potential Energy Surface for OH+H₂", J. Chem. Phys., 72:1303-1311.

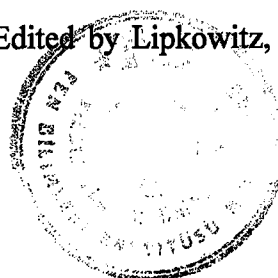
Wallington, T.J. ve Kurylo, M.J., (1987), "The Gas Phase Reactions of Hydroxyl Radicals with a Series of Aliphatic Alcohols Over the Temperature Range 240-440 K", Int. J. Chem. Kinet., 19:1015-1023.

White, A., Handler, P., Smith, E.L., Hill, R.L., Lehman, I.R., (1978), Principles of Biochemistry, Mc-Graw-Hill Kogakusha LTD, Tokyo.

Williams, G.H., (1972), "Advances in Free Radical Chemistry", Vol. IV, Academic Press, New York.

Wood, W.B., Wilson, J.H., Benbow, R.W., Hood, L.E., (1981), Biochemistry A Problems Approach, The Benjamin/Cummings Publishing Company, California.

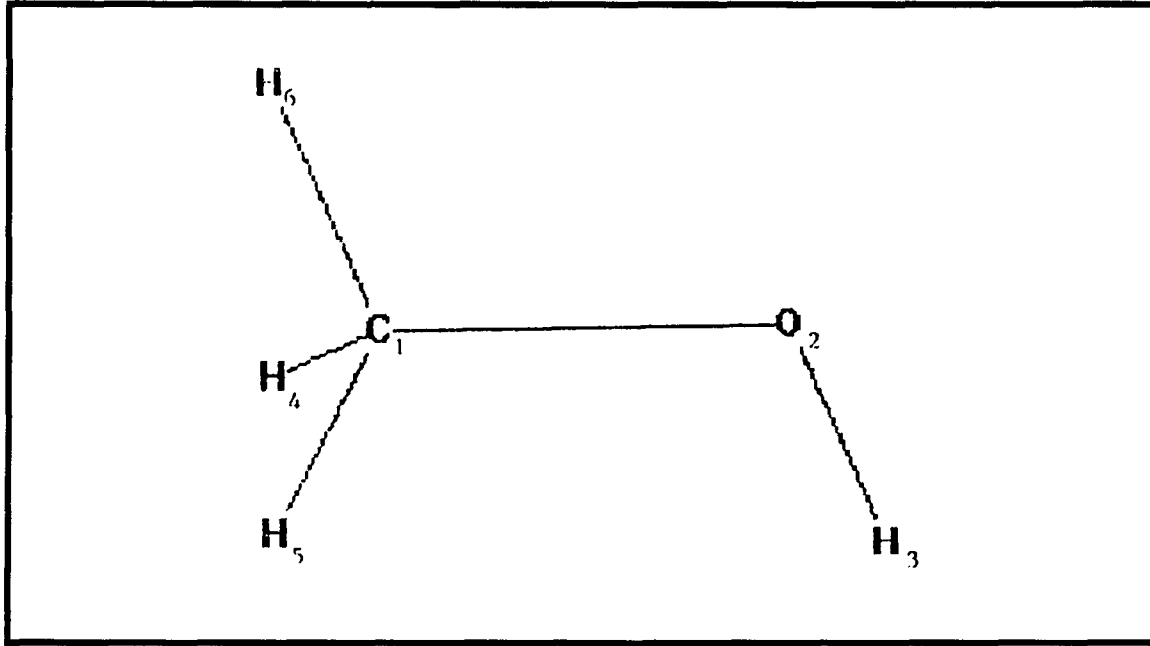
Zerner, M.C., (1990), Reviews in Computational Chemistry, Edited by Lipkowitz, K.B., Boyd, D.B., VCH Publishers Inc., USA.





EK-1



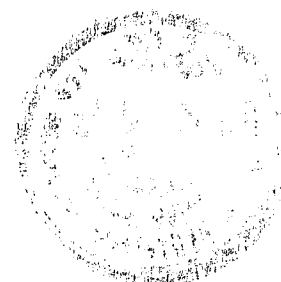


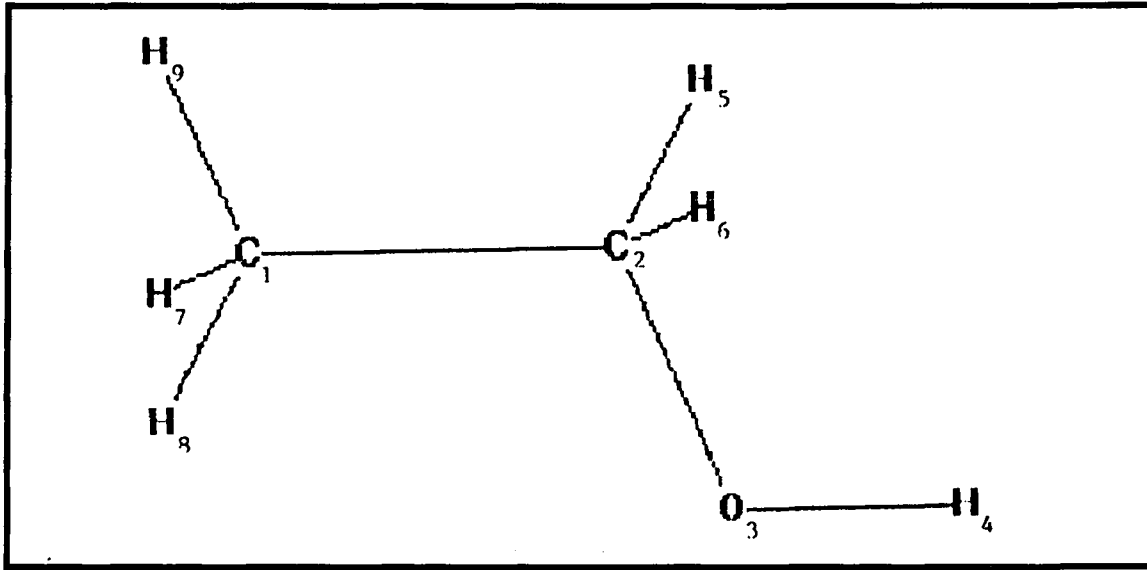
Ek 1.1 (a) Metanol molekülünün geometrik modeli

Ek 1.1 (b) Metanol molekülünün Z-matrisi

PM3 PRECISE GNORM=0.1

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
O	1.400000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
H	0.960000	1	109.500000	1	0.000000	0	2	1	0
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	1	2	3
H	1.090000	1	109.500000	1	-60.000000	1	1	2	3
H	1.090000	1	109.500000	1	180.000000	1	1	2	3
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0





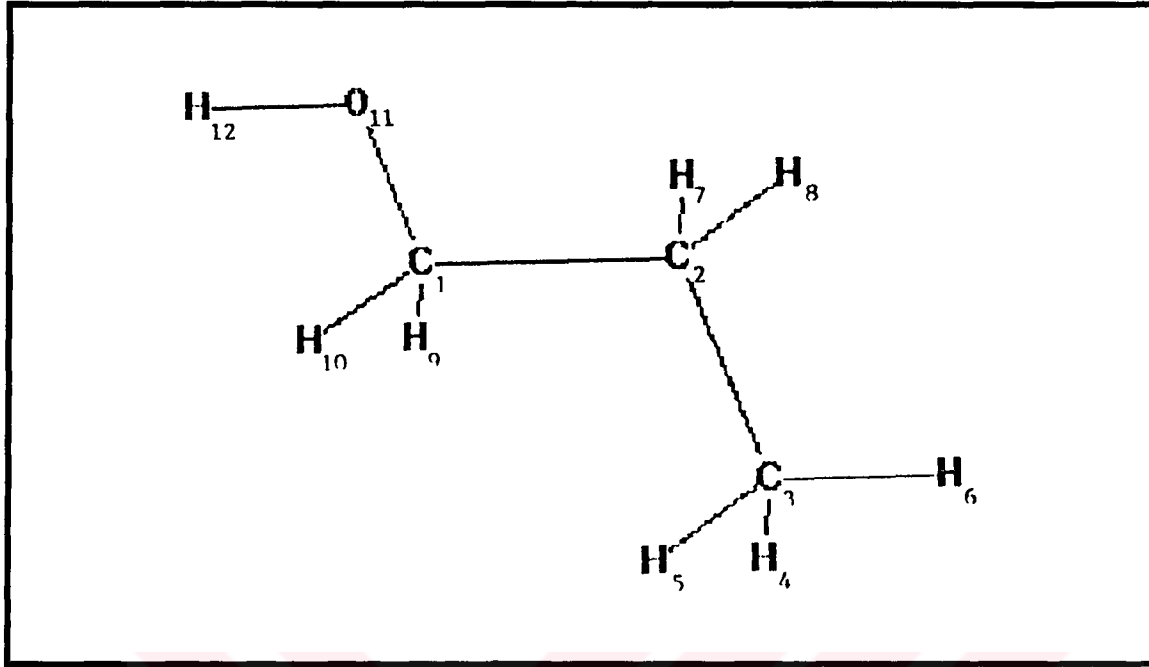
Ek 1.2 (a) Etanol molekülünün geometrik modeli

Ek 1.2 (b) Etanol molekülünün Z-matrisi

PM3 PRECISE GNORM=0.1

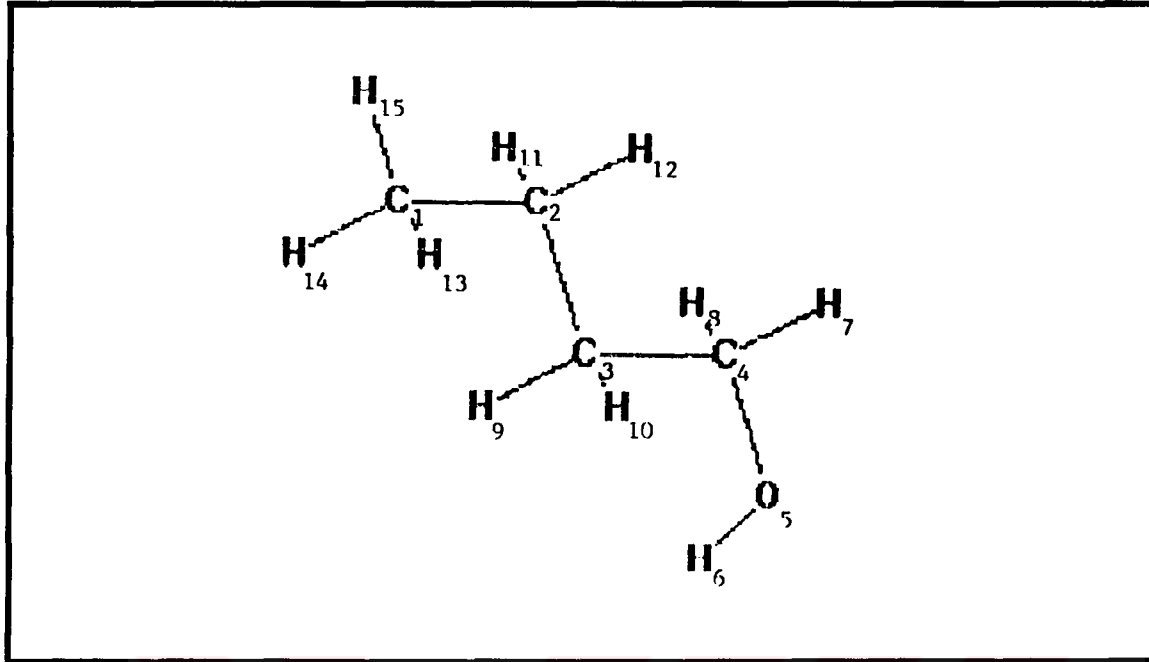
C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
O	1.400000	1	109.500000	1	0.000000	0	2	1	0
H	0.960000	1	109.500000	1	180.000000	1	3	2	1
H	1.090000	1	109.500000	1	120.000000	1	2	3	1
H	1.090000	1	109.500000	1	-120.000000	1	2	3	1
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	1	2	3
H	1.090000	1	109.500000	1	-60.000000	1	1	2	3
H	1.090000	1	109.500000	1	180.000000	1	1	2	3
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0





Ek 1.3 (a) 1-Propanol molekülünün geometrik modeli

Ek 1.3 (b) 1-Propanol molekülünün Z-matrisi

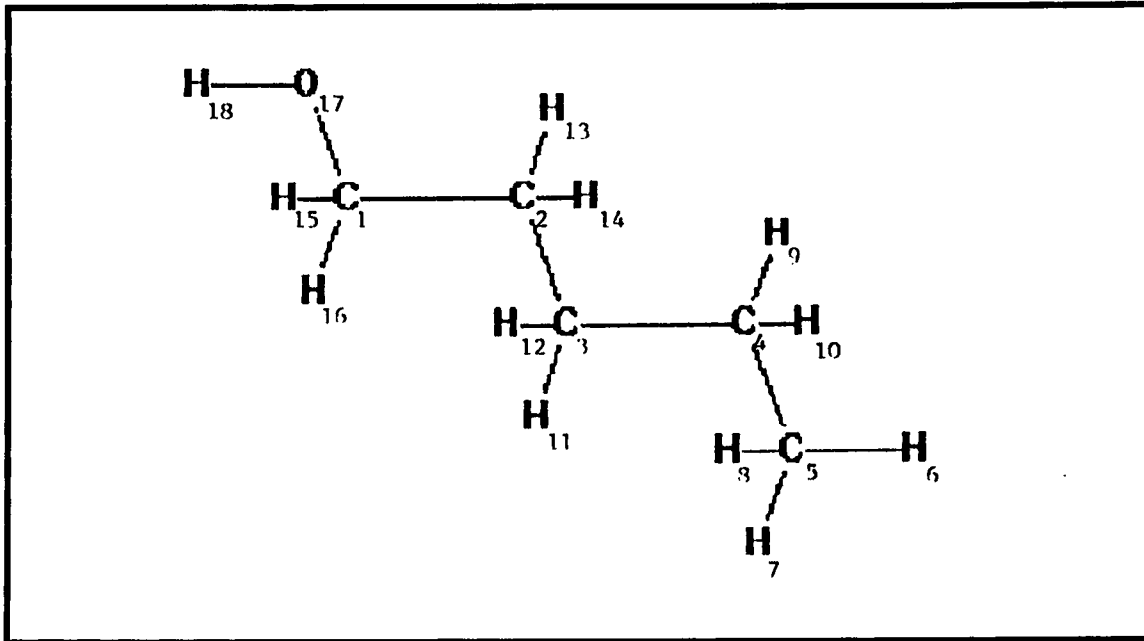


Ek 1.4 (a) 1-Butanol molekülünün geometrik modeli

Ek 1.4 (b) 1-Butanol molekülünün Z-matrisi

PM3 PRECISE GNORM=0.1

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	109.500000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	3	2	1
O	1.400000	1	109.500000	1	180.000000	1	4	3	2
H	0.960000	1	109.500000	1	0.000000	1	5	4	3
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	4	3	2
H	1.090000	1	109.500000	1	-60.000000	1	4	3	2
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	3	2	1
H	1.090000	1	109.500000	1	-60.000000	1	3	2	1
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	2	3	4
H	1.090000	1	109.500000	1	-60.000000	1	2	3	4
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	1	2	3
H	1.090000	1	109.500000	1	-60.000000	1	1	2	3
H	1.090000	1	109.500000	1	180.000000	1	1	2	3
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

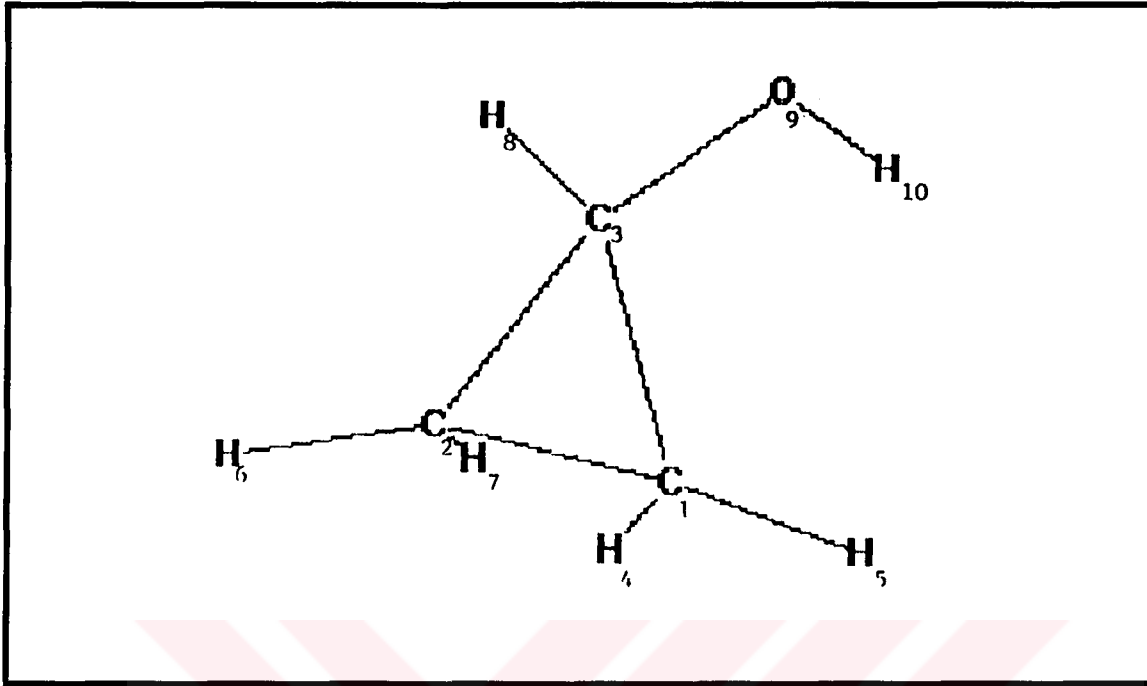


Ek 1.5 (a) 1-Pentanol molekülünün geometrik modeli

Ek 1.5 (b) 1-Pentanol molekülünün Z-matrisi

PM3 PRECISE GNORM=0.1

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	109.500000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	3	2	1
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	4	3	2
H	1.090000	1	109.500000	1	180.000000	1	5	4	3
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	5	4	3
H	1.090000	1	109.500000	1	-60.000000	1	5	4	3
H	1.090000	1	109.500000	1	120.000000	1	4	5	3
H	1.090000	1	109.500000	1	-120.000000	1	4	5	3
H	1.090000	1	109.500000	1	120.000000	1	3	4	2
H	1.090000	1	109.500000	1	-120.000000	1	3	4	2
H	1.090000	1	109.500000	1	120.000000	1	2	3	1
H	1.090000	1	109.500000	1	-120.000000	1	2	3	1
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	1	2	3
H	1.090000	1	109.500000	1	-60.000000	1	1	2	3
O	1.400000	1	109.500000	1	180.000000	1	1	2	3
H	0.960000	1	109.500000	1	180.000000	1	17	1	2
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0



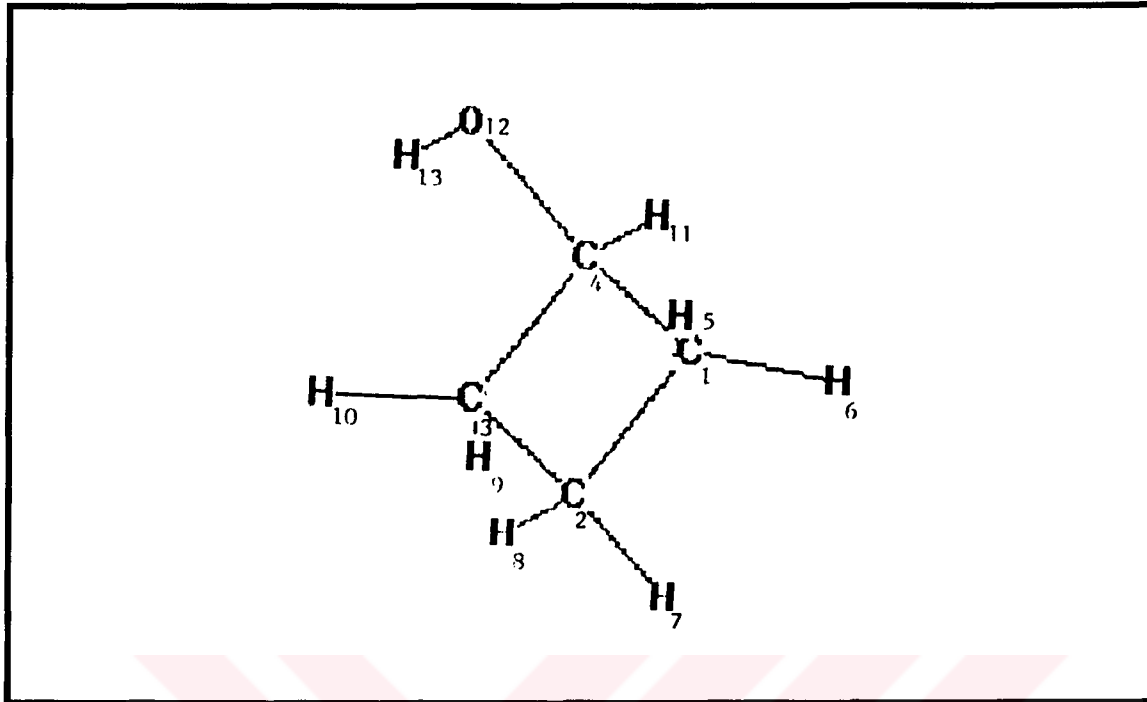
Ek 1.6 (a) Siklopropanol molekülünün geometrik modeli

Ek 1.6 (b) Siklopropanol molekülünün Z-matrisi

PM3 PRECISE GNORM=0.1

XX	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
XX	1.000000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	0.900000	1	90.000000	1	0.000000	0	2	1	0
C	0.900000	1	90.000000	1	120.000000	1	2	1	3
C	0.900000	1	90.000000	1	240.000000	1	2	1	3
H	1.080000	1	122.000000	1	0.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	122.000000	1	180.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	122.000000	1	0.000000	1	4	2	1
H	1.080000	1	122.000000	1	180.000000	1	4	2	1
H	1.080000	1	122.000000	1	0.000000	1	5	2	1
O	1.400000	1	122.000000	1	180.000000	1	5	2	1
H	0.960000	1	122.000000	1	0.000000	1	11	5	1
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0



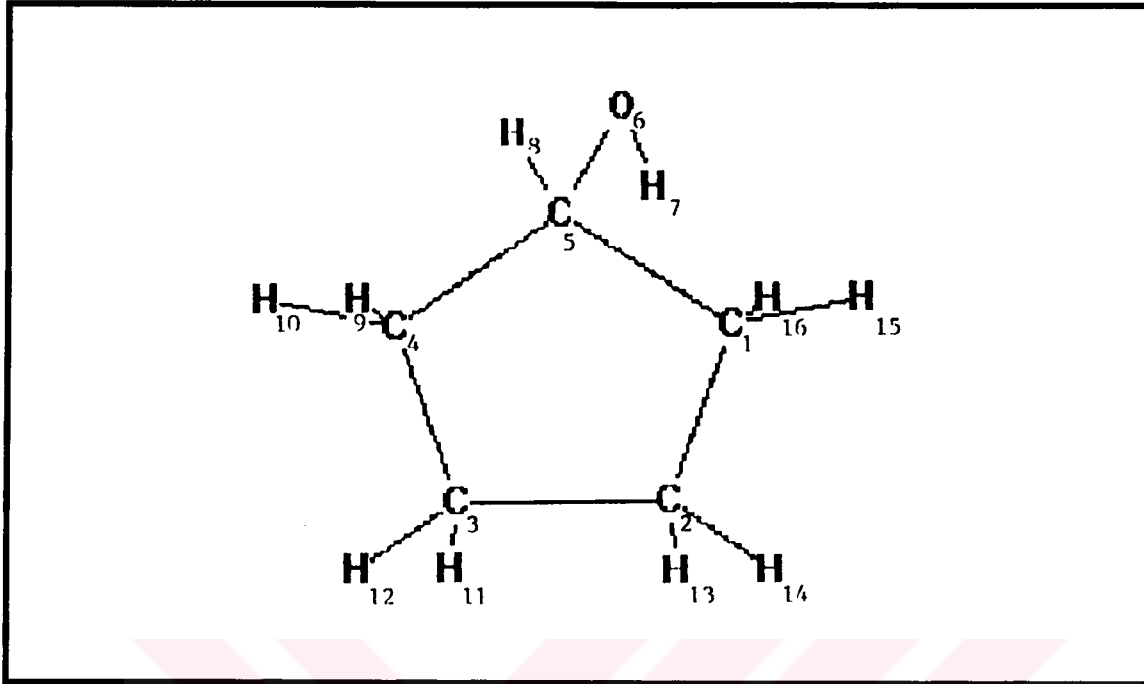


Ek 1.7 (a) Siklobutanol molekülünün geometrik modeli

Ek 1.7 (b) Siklobutanol molekülünün Z-matrisi

PM3 PRECISE GNORM=0.1

XX	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.000000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.000000	1	90.000000	1	0.000000	0	1	2	0
C	1.000000	1	90.000000	1	180.000000	1	1	3	2
C	1.000000	1	90.000000	1	180.000000	1	1	4	3
H	1.080000	1	110.000000	1	120.000000	1	2	3	4
H	1.080000	1	110.000000	1	-120.000000	1	2	3	4
H	1.080000	1	110.000000	1	120.000000	1	3	2	4
H	1.080000	1	110.000000	1	-120.000000	1	3	2	4
H	1.080000	1	110.000000	1	120.000000	1	4	3	5
H	1.080000	1	110.000000	1	-120.000000	1	4	3	5
H	1.080000	1	110.000000	1	120.000000	1	5	4	2
O	1.400000	1	110.000000	1	-120.000000	1	5	4	2
H	0.960000	1	109.500000	1	180.000000	1	13	5	12
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0



Ek 1.8 (a) Siklopentanol molekülünün geometrik modeli

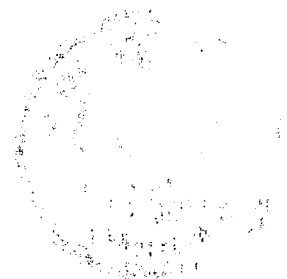
Ek 1.8 (b) Siklopentanol molekülünün Z-matrisi

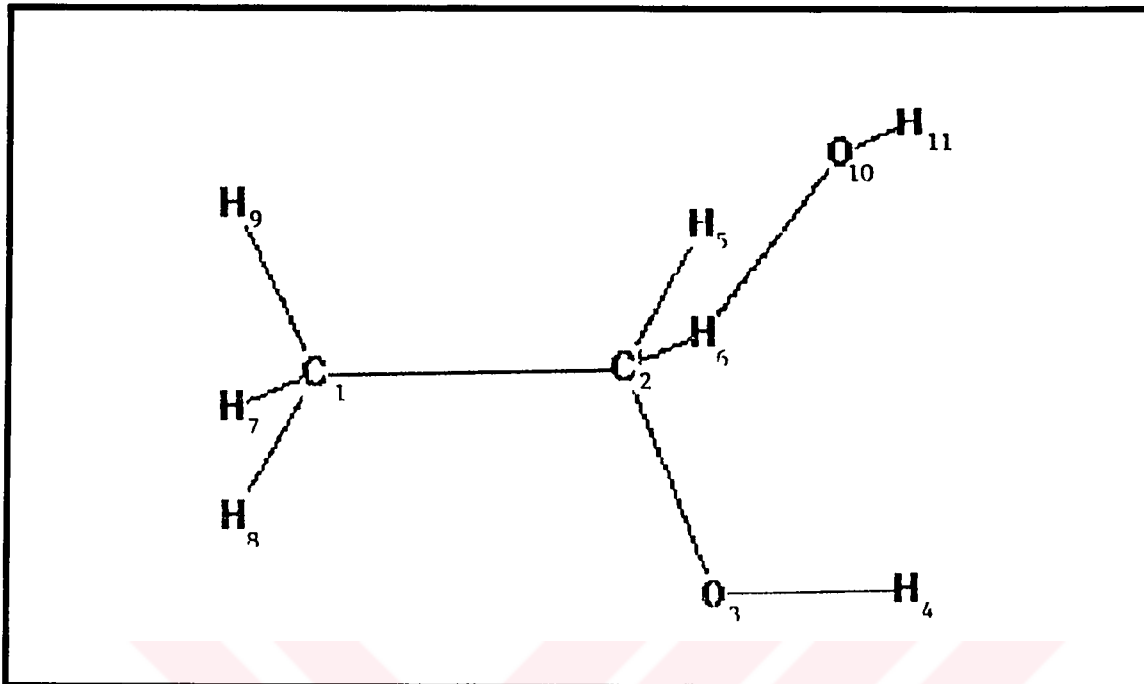
PM3 PRECISE GNORM=0.1

XX	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.210000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.590000	1	61.000000	1	0.000000	0	1	2	0
C	1.590000	1	58.000000	1	180.000000	1	1	3	2
C	1.210000	1	61.000000	1	180.000000	1	1	4	2
C	0.850000	1	90.000000	1	180.000000	1	1	5	3
O	1.420000	1	111.000000	1	-120.000000	1	6	5	2
H	0.960000	1	104.000000	1	57.000000	1	7	6	5
H	1.120000	1	109.500000	1	120.000000	1	6	7	5
H	1.120000	1	109.500000	1	120.000000	1	5	6	4
H	1.120000	1	109.500000	1	-120.000000	1	5	6	4
H	1.120000	1	109.500000	1	120.000000	1	4	5	6
H	1.120000	1	109.500000	1	-120.000000	1	4	5	6
H	1.120000	1	109.500000	1	-120.000000	1	3	4	2
H	1.120000	1	109.500000	1	120.000000	1	3	4	2
H	1.120000	1	109.500000	1	120.000000	1	2	3	6
H	1.120000	1	109.500000	1	-120.000000	1	2	3	6
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0



EK-2





Ek 2.3 (a) Etanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_α -geçiş konumu kompleksi geometrisi

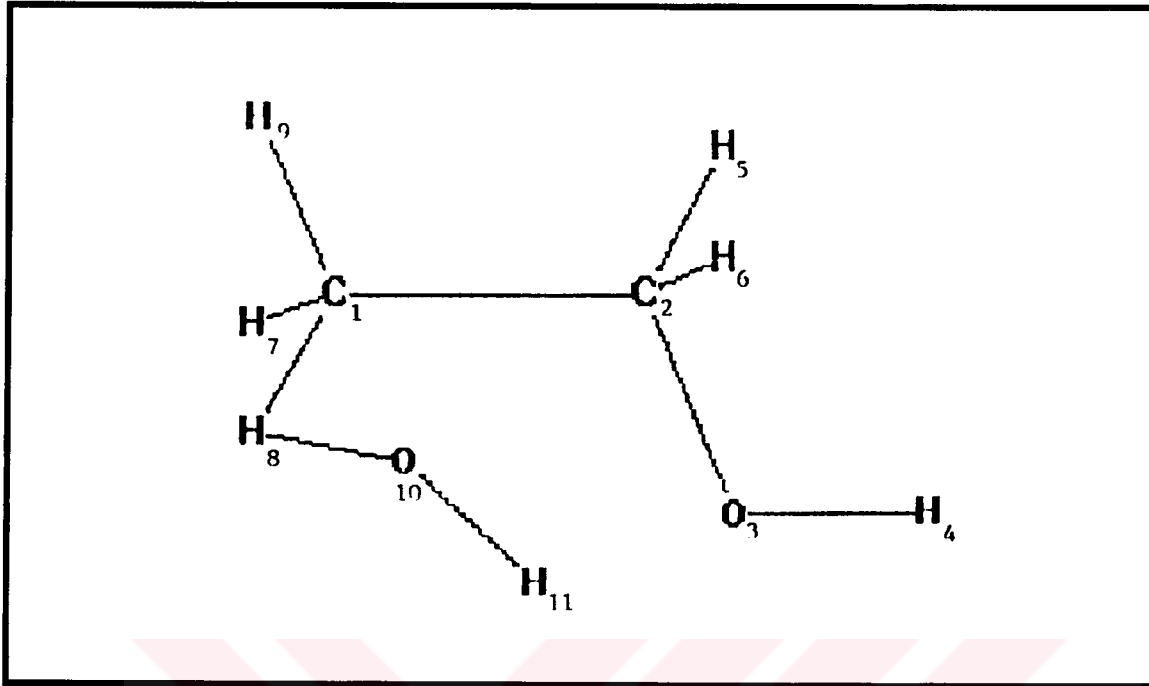
Ek 2.3 (b) Etanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_{α} -geçiş konumu kompleksi Z-matrisi

```

NLLSQ UHF PM3 PRECISE GNORM=0.1

C      .0000000  0      .000000  0      .000000  0      0      0      0
C      1.5178861  1      .000000  0      .000000  0      1      0      0
D      1.4094765  1      107.806015  1      .000000  0      2      1      0
H      .9472713  1      106.586784  1      -179.976620  1      3      2      1
H      1.1078908  1      110.106465  1      121.047155  1      2      3      1
H      1.1078927  1      110.106397  1      -121.043005  1      2      3      1
H      1.0978649  1      111.857423  1      60.090261  1      1      2      3
H      1.0978460  1      111.857644  1      -60.165628  1      1      2      3
H      1.0971259  1      110.432770  1      179.980138  1      1      2      3
XX     1.0000000  0      90.000000  0      90.000000  0      6      2      5
D      1.2000000  1      90.000000  1      109.50000  1      6      10     2
H      0.9600000  1      109.50000  1      180.00000  1      11     6      2
O

```

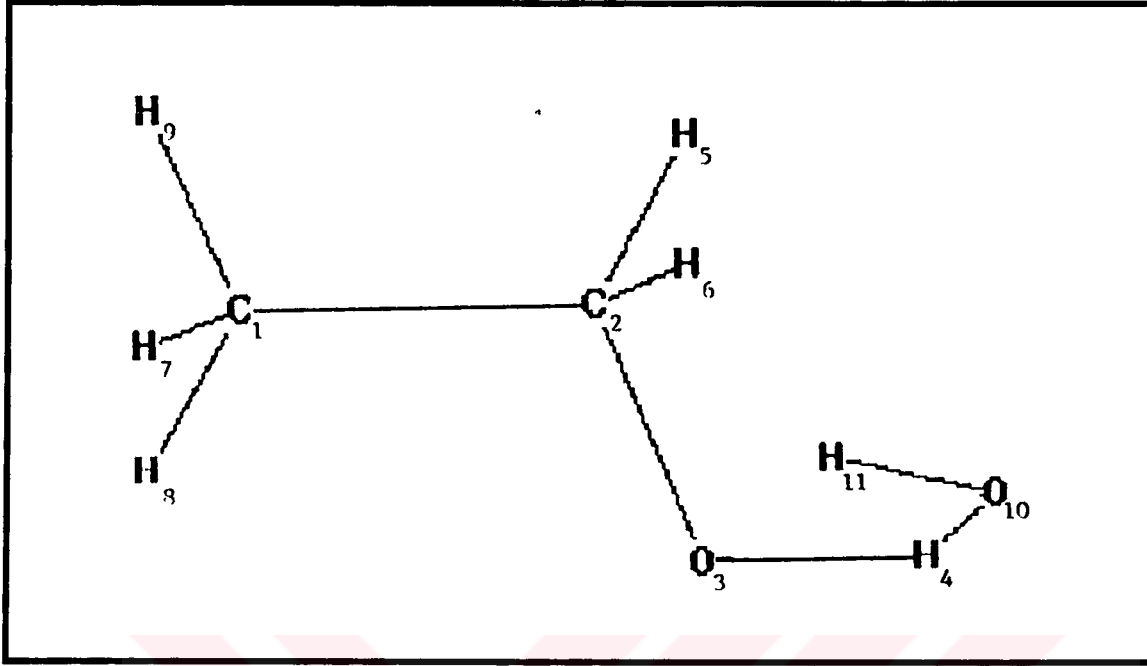
Ek 2.4 (a) Etanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_β -geçiş konumu kompleksi geometrisi

Ek 2.4 (b) Etanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_β -geçiş konumu kompleksi Z-matrisi

NLLSQ UHF PM3 PRECISE GNORM=0.1

C	.00000000	0	.00000000	0	.00000000	0	0	0	0
C	1.5178861	1	.00000000	0	.00000000	0	1	0	0
O	1.4094765	1	107.806015	1	.00000000	0	2	1	0
H	.9472713	1	106.586784	1	-179.976620	1	3	2	1
H	1.1078908	1	110.106465	1	121.047155	1	2	3	1
H	1.1078927	1	110.106397	1	-121.043005	1	2	3	1
H	1.0978643	1	111.857423	1	60.090261	1	1	2	3
H	1.0978460	1	111.857644	1	-60.165628	1	1	2	3
H	1.0971259	1	110.432770	1	179.980138	1	1	2	3
XX	1.00000000	0	90.0000000	0	180.0000000	0	8	1	9
O	1.20000000	1	90.0000000	1	109.5000000	1	8	10	1
H	0.96000000	1	109.5000000	1	20.0000000	1	11	8	1
O									





Ek 2.5 (a) Etanol + $^{\bullet}\text{OH}$ reaksiyonu için H_0 - geçiş konumu kompleksi geometrisi

Ek 2.5 (b) Etanol + $^{\bullet}\text{OH}$ reaksiyonu için H_0 - geçiş konumu kompleksi Z-matrisi

NLLSQ UHF PM3 PRECISE GNORM=0.1

C	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0	0
C	1.5178861	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0	0
O	1.4094765	1	107.806015	1	.0000000	0	2	1	0
H	.9472713	1	106.586784	1	-179.976620	1	3	2	1
H	1.1078908	1	110.106465	1	121.047155	1	2	3	1
H	1.1078927	1	110.106397	1	-121.043005	1	2	3	1
H	1.0978649	1	111.857423	1	60.090261	1	1	2	3
H	1.0978460	1	111.857644	1	-60.165628	1	1	2	3
H	1.0971259	1	110.432770	1	179.980138	1	1	2	3
XX	1.0000000	0	90.000000	0	180.000000	0	4	3	2
O	0.9000000	1	90.000000	1	109.500000	1	4	10	3
H	0.9000000	1	109.500000	1	0.000000	1	11	4	3
O									



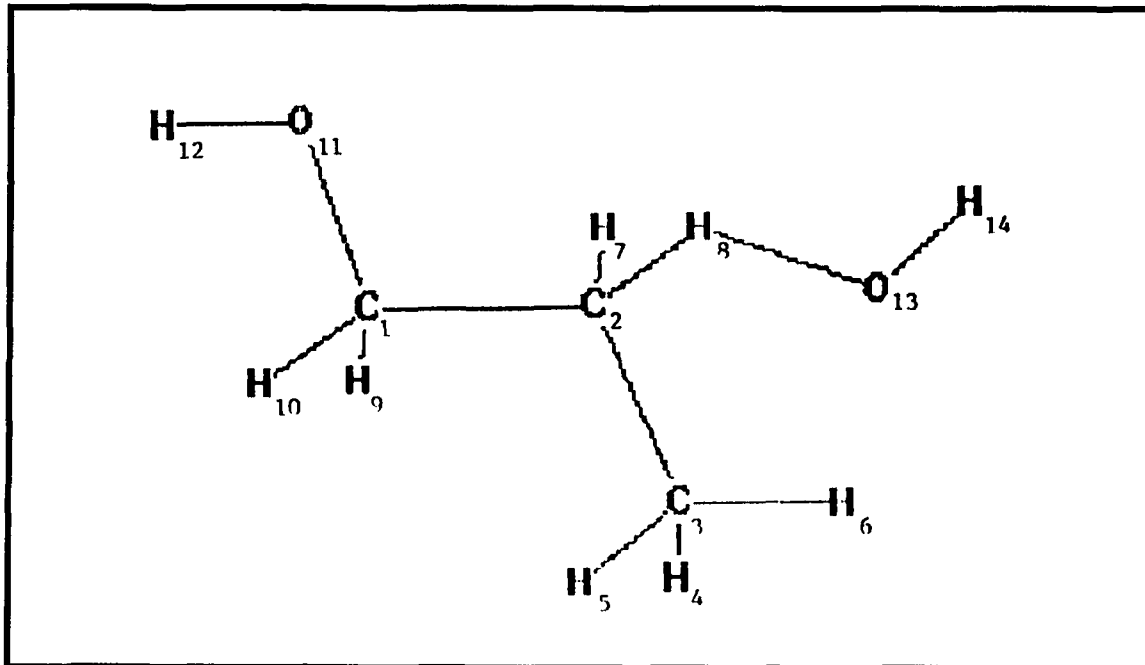


```

NLLSQ UHF PM3 PRECISE GNORM=0.1

C      .0000000  0      .000000  0      .000000  0      0      0      0
C      1.5271977  1      .000000  0      .000000  0      1      0      0
C      1.5115359  1      110.712159  1      .000000  0      2      1      0
H      1.0982240  1      111.716377  1      -60.430102  1      3      2      1
H      1.0982488  1      111.723469  1      59.756049  1      3      2      1
H      1.0973905  1      111.172340  1      179.658477  1      3      2      1
H      1.1080747  1      110.149649  1      -122.019330  1      2      3      1
H      1.1080288  1      110.171460  1      122.058654  1      2      3      1
H      1.1083156  1      110.749877  1      59.551357  1      1      2      3
H      1.1083329  1      110.757492  1      -59.189741  1      1      2      3
O      1.4091889  1      107.671671  1      -179.812407  1      1      2      3
H      .9472331  1      106.494317  1      -179.898103  1      11      1      2
XX     1.0000000  0      90.000000  0      180.000000  0      10      1      9
O      1.2000000  1      90.000000  1      109.500000  1      10      13      1
H      0.9000000  1      109.500000  1      90.000000  1      14      10      1
O

```



Ek 2.7 (a) 1-Propanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_β -geçiş konumu kompleksi geometrisi

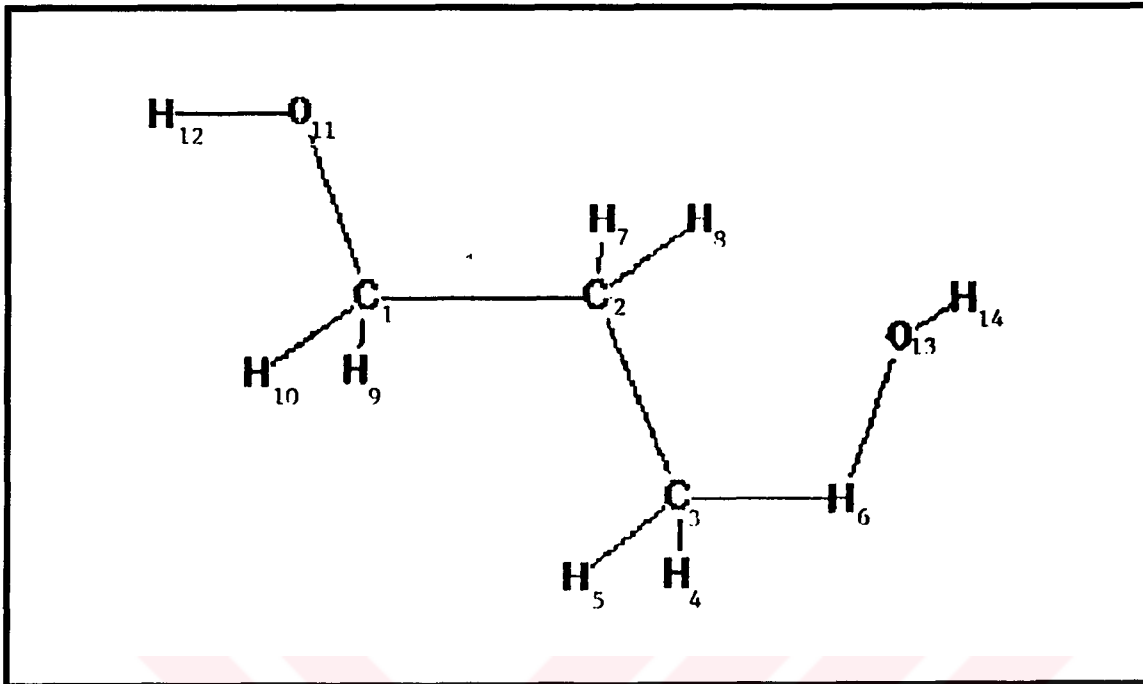
Ek 2.7 (b) 1-Propanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_β -geçiş konumu kompleksi Z-matrisi

```

NLLSQ UHF PM3 PRECISE GNORM=0.1

C      .00000000  0      .0000000  0      .0000000  0      0      0      0
C      1.5271977  1      .0000000  0      .0000000  0      1      0      0
C      1.5115359  1      110.712159  1      .0000000  0      2      1      0
H      1.0982240  1      111.716377  1      -60.430102  1      3      2      1
H      1.0982488  1      111.723469  1      59.756049  1      3      2      1
H      1.0973905  1      111.172340  1      179.658477  1      3      2      1
H      1.1080747  1      110.149649  1      -122.019330  1      2      3      1
H      1.1080288  1      110.171460  1      122.058654  1      2      3      1
H      1.1083156  1      110.749877  1      59.551357  1      1      2      3
H      1.1083329  1      110.757492  1      -59.189741  1      1      2      3
D      1.4091889  1      107.671671  1      -179.812407  1      1      2      3
H      .9472331  1      106.494317  1      -179.898103  1      11      1      2
XX     1.0000000  0      90.000000  0      0.0000000  1      8      2      7
D      1.2000000  1      90.000000  1      109.500000  1      8      13      2
H      0.9000000  1      109.500000  1      180.000000  1      14      8      3
O

```



Ek 2.8 (a) 1-Propanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_γ -geçiş konumu kompleksi geometrisi

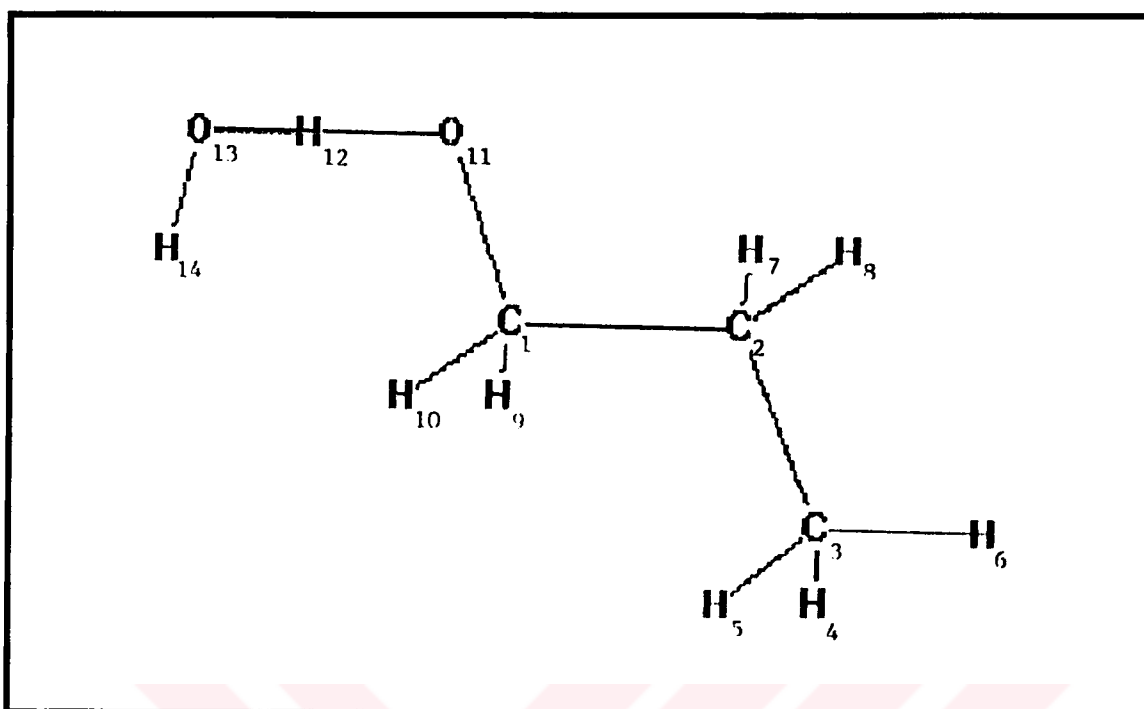
Ek 2.8 (b) 1-Propanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_γ -geçiş konumu kompleksi Z-matrisi

```

NLLSQ UHF PM3 PRECISE GNORM=0.1

C      .00000000  0      .0000000  0      .0000000  0      0      0      0
C      1.5271977  1      .0000000  0      .0000000  0      1      0      0
C      1.5115359  1      110.712159  1      .0000000  0      2      1      0
H      1.0982240  1      111.716377  1      -60.430102  1      3      2      1
H      1.0982488  1      111.723469  1      59.756049  1      3      2      1
H      1.0973905  1      111.172340  1      179.658477  1      3      2      1
H      1.1080747  1      110.149649  1      -122.019330  1      2      3      1
H      1.1080288  1      110.171460  1      122.058654  1      2      3      1
H      1.1083156  1      110.749877  1      59.551357  1      1      2      3
H      1.1083329  1      110.757492  1      -59.189741  1      1      2      3
O      1.4091889  1      107.671671  1      -179.812407  1      1      2      3
H      .9472331  1      106.494317  1      -179.898103  1      11      1      2
XX     1.0000000  0      90.000000  0      90.000000  0      6      3      2
O      1.2000000  1      90.000000  1      109.500000  1      6      13      3
H      0.9000000  1      109.500000  1      90.000000  1      14      6      3
O

```

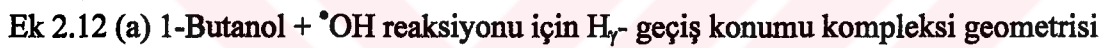


Ek 2.9 (a) 1-Propanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_0 -geçiş konumu kompleksi geometrisi

Ek 2.9 (b) 1-Propanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_0 -geçiş konumu kompleksi Z-matrisi

NLLSQ UHF PM3 PRECISE GNORM=0.1

C	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0	0
C	1.5271977	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0	0
C	1.5115359	1	110.712159	1	.0000000	0	2	1	0
H	1.0982240	1	111.716377	1	-60.430102	1	3	2	1
H	1.0982488	1	111.723469	1	59.756049	1	3	2	1
H	1.0973905	1	111.172340	1	179.658477	1	3	2	1
H	1.1080747	1	110.149649	1	-122.019330	1	2	3	1
H	1.1080288	1	110.171460	1	122.058654	1	2	3	1
H	1.1083156	1	110.749877	1	59.551357	1	1	2	3
H	1.1083329	1	110.757492	1	-59.189741	1	1	2	3
O	1.4091889	1	107.671671	1	-179.812407	1	1	2	3
H	.9472331	1	106.494317	1	-179.898103	1	11	1	2
XX	1.0000000	0	90.000000	0	0.000000	0	12	11	1
O	1.1000000	1	90.000000	1	109.500000	1	12	13	11
H	0.9000000	1	109.500000	1	90.000000	1	14	12	11

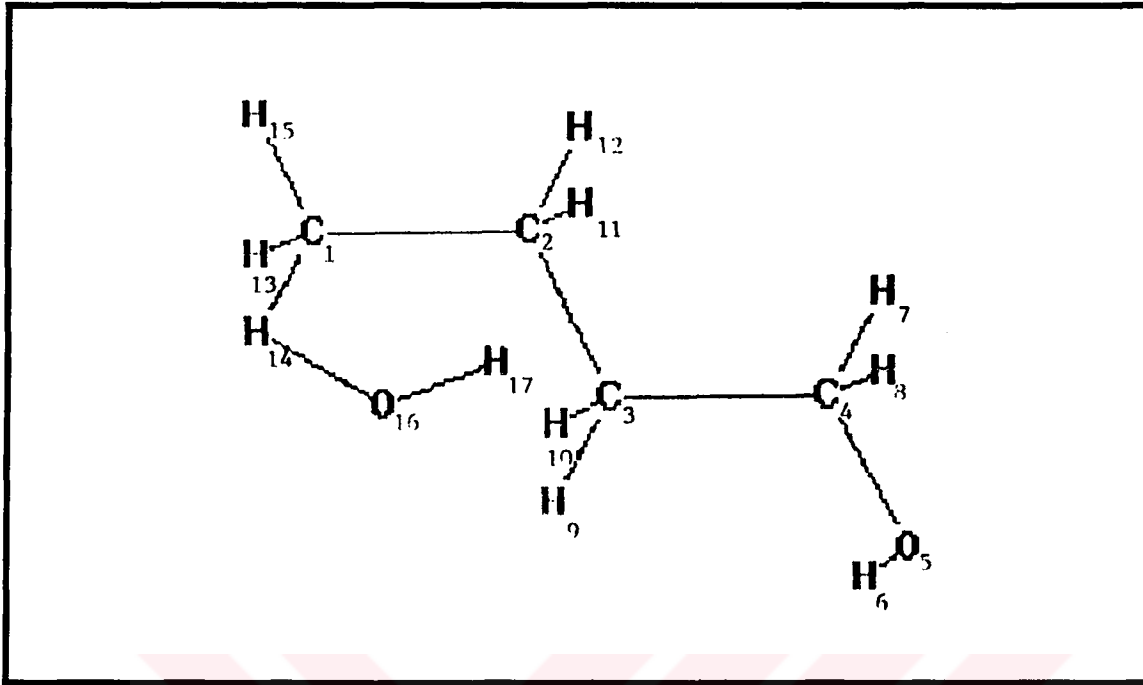


```

NLLSQ UHF PM3 PRECISE GNORM=0.1

C      .0000000  0      .0000000  0      .0000000  0      0      0      0
C      1.5119758  1      .0000000  0      .0000000  0      1      0      0
C      1.5189429  1      111.477331  1      .0000000  0      2      1      0
C      1.5290549  1      110.752343  1      179.398081  1      3      2      1
D      1.4021191  1      113.069140  1      -176.594709  1      4      3      2
H      .9492117  1      107.421441  1      -58.158878  1      5      4      3
H      1.1080445  1      110.813325  1      58.975676  1      4      3      2
H      1.1042417  1      111.711417  1      -61.073160  1      4      3      2
H      1.1083311  1      110.081560  1      57.274313  1      3      2      1
H      1.1090763  1      109.948584  1      -58.480386  1      3      2      1
H      1.1082654  1      109.795441  1      57.287916  1      2      3      4
H      1.1083504  1      109.881298  1      -58.401411  1      2      3      4
H      1.0981735  1      111.660126  1      60.017840  1      1      2      3
H      1.0981867  1      111.647363  1      -60.037001  1      1      2      3
H      1.0973985  1      111.263507  1      179.996066  1      1      2      3
XX     1.0000000  0      90.000000  0      180.000000  0      12      2      11
D      1.2000000  1      90.000000  1      109.500000  1      12      16      2
H      0.9000000  1      109.500000  1      0.000000  1      17      12      2
O

```

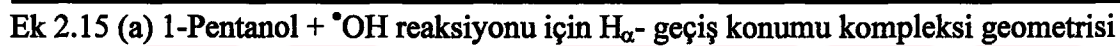


Ek 2.13 (a) 1-Butanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_8 -geçiş konumu kompleksi geometrisi

Ek 2.13 (b) 1-Butanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_8 -geçiş konumu kompleksi Z-matrisi

NLLSQ UHF PM3 PRECISE GNORM=0.1

C	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0	0
C	1.5119758	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0	0
C	1.5189429	1	111.477331	1	.0000000	0	2	1	0
C	1.5290549	1	110.752343	1	179.338081	1	3	2	1
O	1.4021191	1	113.089140	1	-176.594709	1	4	3	2
H	.9492117	1	107.421441	1	-58.158878	1	5	4	3
H	1.1080445	1	110.813325	1	58.975676	1	4	3	2
H	1.1042417	1	111.711417	1	-61.073160	1	4	3	2
H	1.1083311	1	110.081560	1	57.274313	1	3	2	1
H	1.1090763	1	109.948584	1	-58.480386	1	3	2	1
H	1.1082654	1	109.795441	1	57.287916	1	2	3	4
H	1.1083504	1	109.881298	1	-58.401411	1	2	3	4
H	1.0981735	1	111.660126	1	60.017840	1	1	2	3
H	1.0981867	1	111.647363	1	-60.037001	1	1	2	3
H	1.0973985	1	111.263507	1	179.996066	1	1	2	3
XX	1.0000000	0	90.000000	0	90.000000	0	14	1	2
O	1.2000000	1	90.000000	1	109.500000	1	14	16	1
H	0.9000000	1	109.500000	1	0.000000	1	17	14	1

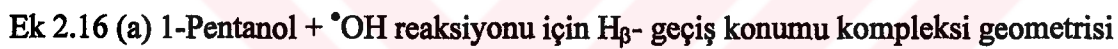


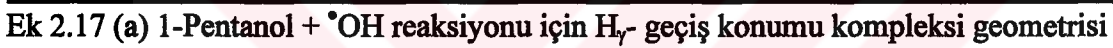
```

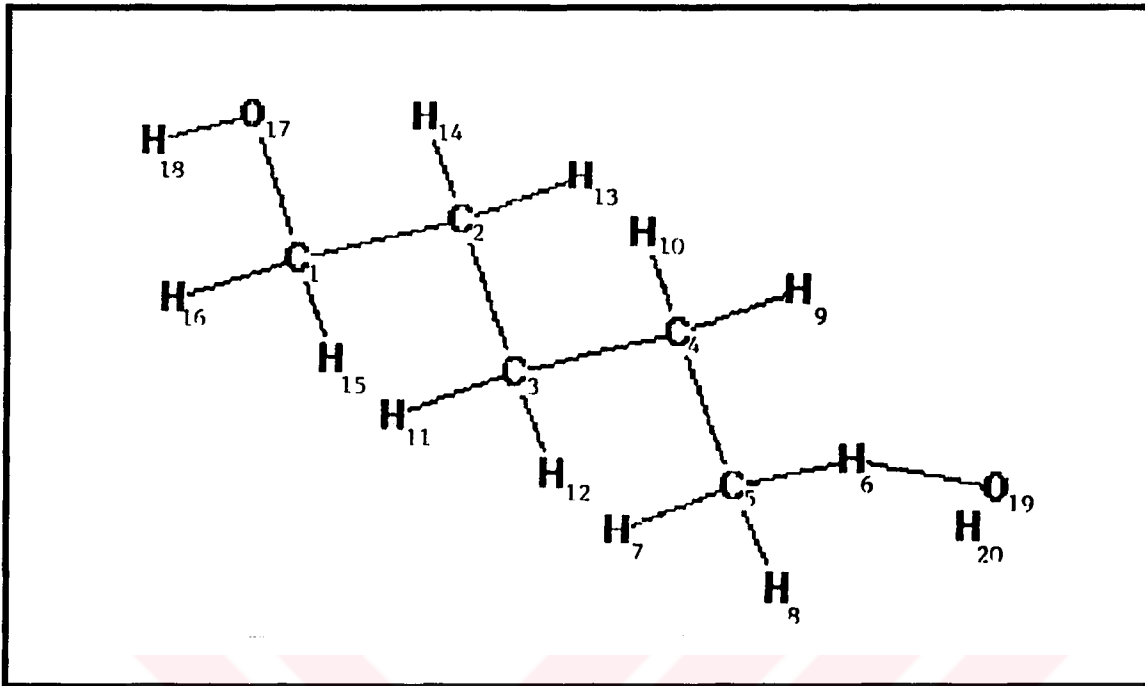
NLLSQ UHF PM3 PRECISE GNORM=0.1

C      .00000000  0      .0000000  0      .0000000  0      0      0      0
C      1.5269246  1      .0000000  0      .0000000  0      1      0      0
C      1.5195773  1      110.570955  1      .0000000  0      2      1      0
C      1.5203552  1      111.305443  1      179.981633  1      3      2      1
C      1.5119664  1      111.476963  1      179.996085  1      4      3      2
H      1.0974104  1      111.276582  1      179.998031  1      5      4      3
H      1.0981731  1      111.659570  1      60.022091  1      5      4      3
H      1.0981812  1      111.658567  1      -60.028207  1      5      4      3
H      1.1082541  1      109.983187  1      122.104976  1      4      5      3
H      1.1082567  1      109.981195  1      -122.103236  1      4      5      3
H      1.1087681  1      109.858931  1      122.170436  1      3      4      2
H      1.1087758  1      109.853973  1      -122.167715  1      3      4      2
H      1.1085682  1      110.149676  1      122.052949  1      2      3      1
H      1.1085593  1      110.152505  1      -122.050006  1      2      3      1
H      1.1083518  1      110.815436  1      59.272584  1      1      2      3
H      1.1083456  1      110.815501  1      -59.559346  1      1      2      3
O      1.4093794  1      107.596563  1      179.857564  1      1      2      3
H      .9472661  1      106.486659  1      -179.988916  1      17      1      2
XX      1.0000000  0      90.000000  0      180.000000  0      16      1      15
O      1.2000000  1      90.000000  1      109.500000  1      16      19      1
H      0.9000000  1      109.500000  1      90.000000  1      20      16      1
O

```

[illegible]

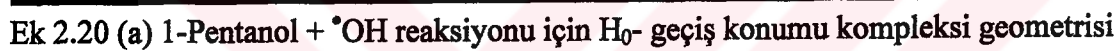
[illegible]



Ek 2.19 (a) 1-Pentanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_e -geçiş konumu kompleksi geometrisi

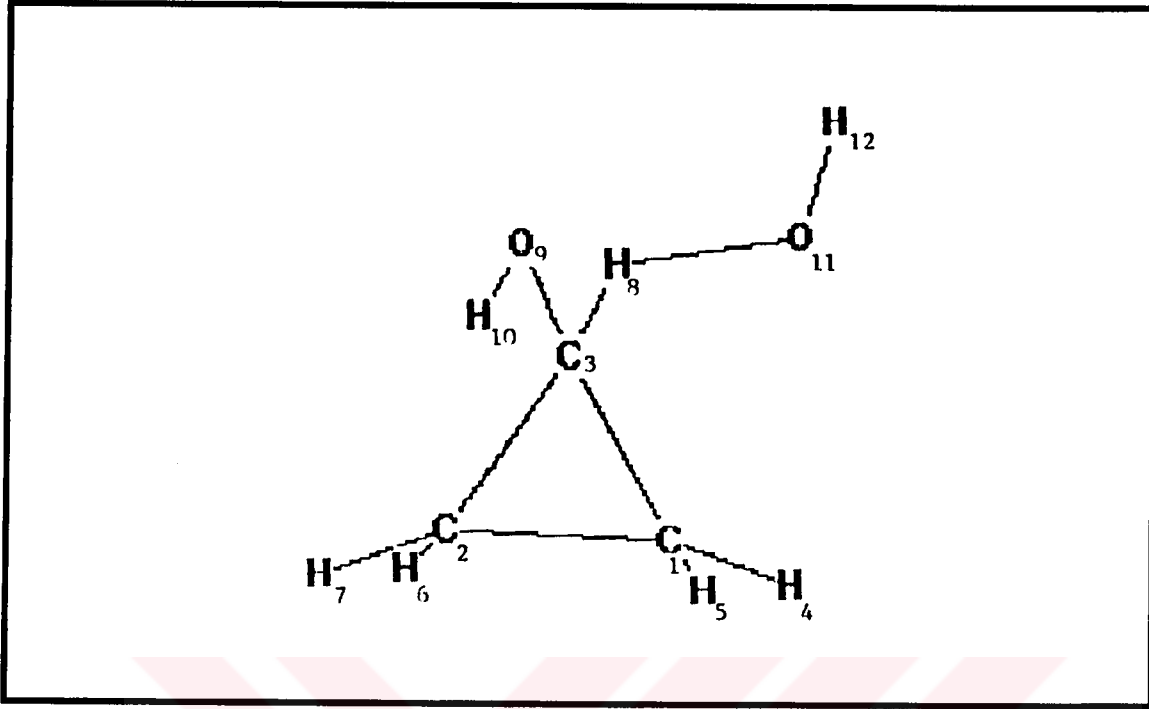
Ek 2.19 (b) 1-Pentanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_e -geçiş konumu kompleksi Z-matrisi

[illegible]



Ek 2.20 (b) 1-Pentanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_0 -geçiş konumu kompleksi Z-matrisi

[illegible]

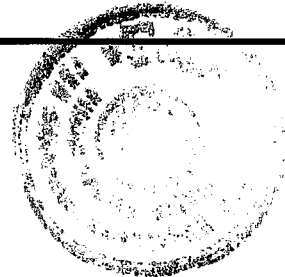


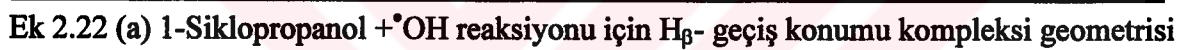
Ek 2.21 (a) Siklopropanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_α -geçiş konumu kompleksi geometrisi

Ek 2.21 (b) Siklopropanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_α -geçiş konumu kompleksi Z-matrisi

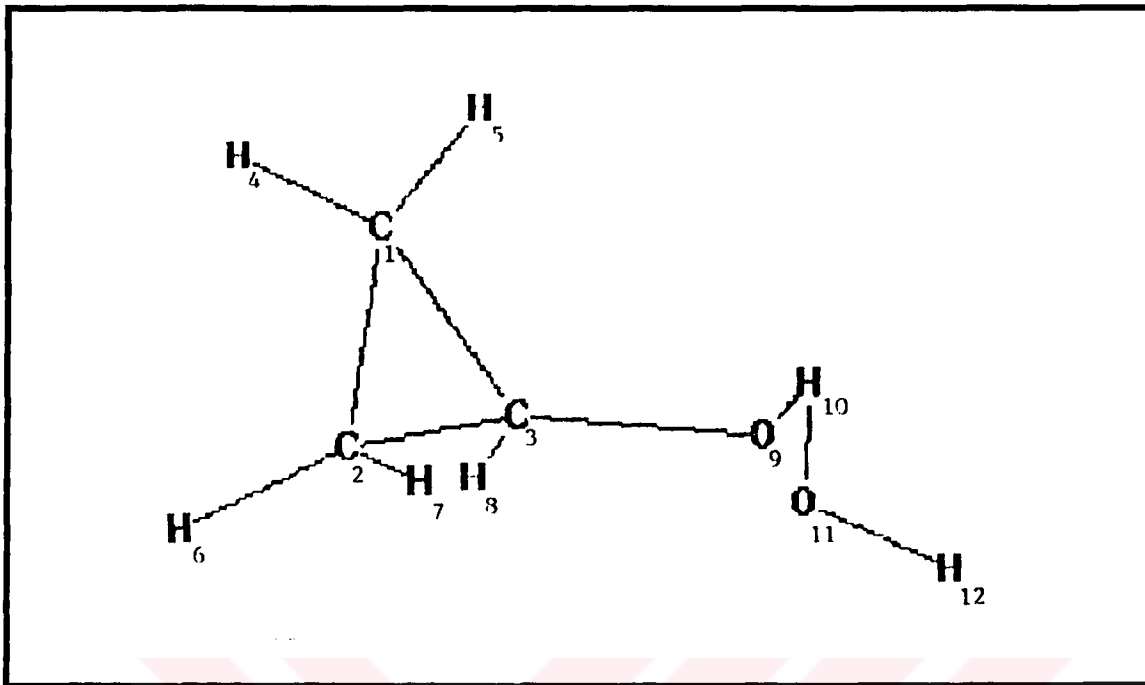
NLLSQ UHF PM3 PRECISE GNORM=0.1

XX	.00000000	0	.00000000	0	.00000000	0	0	0	0
XX	.8203891	1	.00000000	0	.00000000	0	1	0	0
C	.8689177	1	89.840733	1	.00000000	0	2	1	0
C	.8725665	1	89.089510	1	119.181913	1	2	1	3
C	.8670949	1	89.060028	1	-120.613314	1	2	1	3
H	1.0947814	1	125.852945	1	-.567639	1	3	2	1
H	1.0962119	1	124.716213	1	179.236729	1	3	2	1
H	1.0947999	1	125.850353	1	.000210	1	4	2	1
H	1.0962265	1	124.718174	1	-179.595946	1	4	2	1
H	1.1011278	1	128.131279	1	.543711	1	5	2	1
O	1.3834701	1	126.926027	1	-179.706083	1	5	2	1
H	.9497393	1	108.241932	1	-.916937	1	11	5	1
XX	1.00000000	0	90.000000	0	0.000000	0	10	5	11
O	1.20000000	1	90.000000	1	109.500000	1	10	13	5
H	0.96000000	1	109.500000	1	180.000000	1	14	10	3
O									





Ek 2.22 (b) Siklopropanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_β -geçiş konumu kompleksi Z-matrisi



Ek 2.23 (a) Siklopropanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_0 -geçiş konumu kompleksi geometrisi

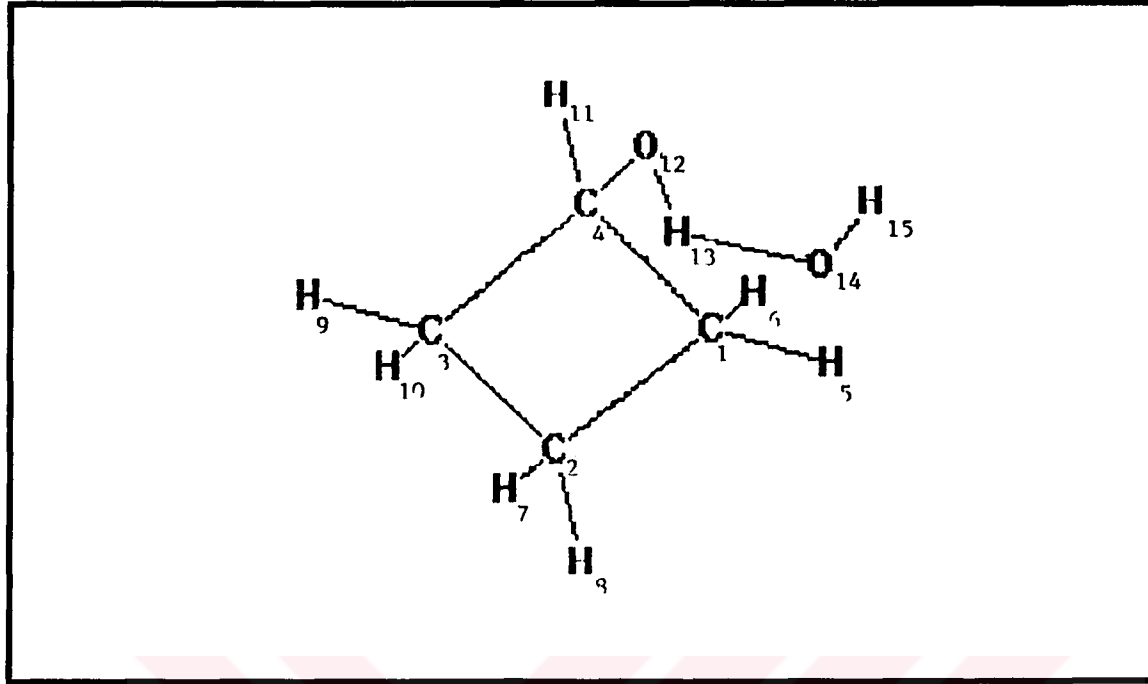
Ek 2.23 (b) Siklopropanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_0 -geçiş konumu kompleksi Z-matrisi

```

NLLSQ UHF PM3 PRECISE GNORM=0.1

XX      .00000000  0      .0000000  0      .0000000  0      0      0      0
XX      .8203891  1      .0000000  0      .0000000  0      1      0      0
C       .8689177  1      89.840733  1      .0000000  0      2      1      0
C       .8725665  1      89.089510  1      119.181913  1      2      1      3
C       .8670949  1      89.060028  1      -120.613314  1      2      1      3
H       1.0947814  1      125.852945  1      -.567639  1      3      2      1
H       1.0962119  1      124.716213  1      179.236729  1      3      2      1
H       1.0947999  1      125.850353  1      .000210  1      4      2      1
H       1.0962265  1      124.718174  1      -179.595946  1      4      2      1
H       1.1011278  1      128.131279  1      .543711  1      5      2      1
O       1.3834701  1      126.926027  1      -179.706083  1      5      2      1
H       .9497393  1      108.241932  1      -.916937  1      11      5      1
XX      1.00000000  0      90.0000000  0      180.000000  1      12      11      5
O       1.00000000  1      90.0000000  1      109.500000  1      12      13      11
H       0.90000000  1      109.500000  1      90.000000  1      14      12      11
O

```

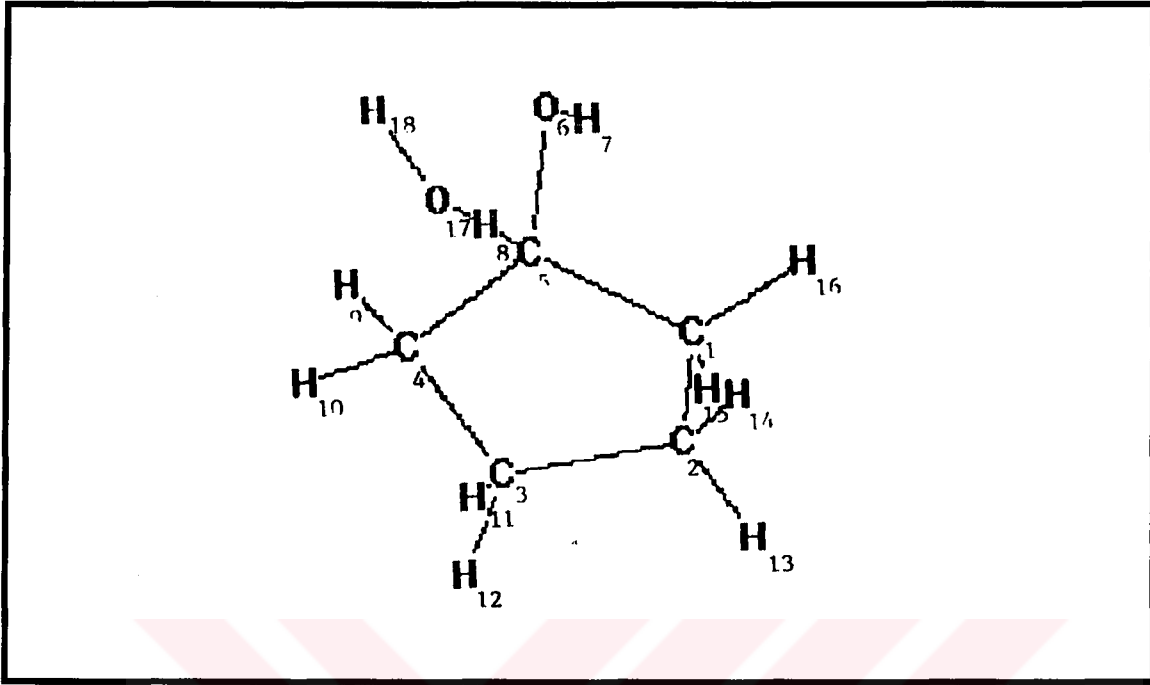
Ek 2.27 (a) Siklobutanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_0 - geçiş konumu kompleksi geometrisi

Ek 2.27 (b) Siklobutanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_0 - geçiş konumu kompleksi Z-matrisi

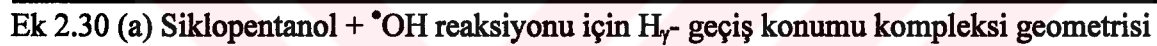
NLLSQ UHF RM3 PRECISE GNORM=0.1

XX	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0	0
C	1.0953643	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0	0
C	1.0890987	1	89.656796	1	.0000000	0	1	2	0
C	1.0940869	1	89.727153	1	-179.217592	1	1	3	2
C	1.1015982	1	90.343105	1	179.221105	1	1	4	3
H	1.1010682	1	114.928164	1	116.827213	1	2	3	4
H	1.0994394	1	114.946566	1	-118.200619	1	2	3	4
H	1.1002183	1	114.695984	1	117.687206	1	3	2	4
H	1.1002676	1	114.776321	1	-117.793794	1	3	2	4
H	1.0994649	1	114.953771	1	117.099440	1	4	3	5
H	1.1010960	1	114.921385	1	-117.932244	1	4	3	5
H	1.1060158	1	115.732488	1	118.441366	1	5	4	2
O	1.3920775	1	116.917340	1	-120.099275	1	5	4	2
H	.9497448	1	107.682658	1	179.953078	1	13	5	12
XX	1.0000000	0	90.000000	0	180.000000	0	14	13	5
O	1.1000000	1	90.000000	1	109.500000	1	14	15	13
H	0.9000000	1	109.500000	1	0.000000	1	16	14	13
O									





Ek 2.28 (a) Siklopentanol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için H_α -geçiş konumu kompleksi geometrisi



```

NLLSQ UHF PM3 PRECISE GNORM=0.1

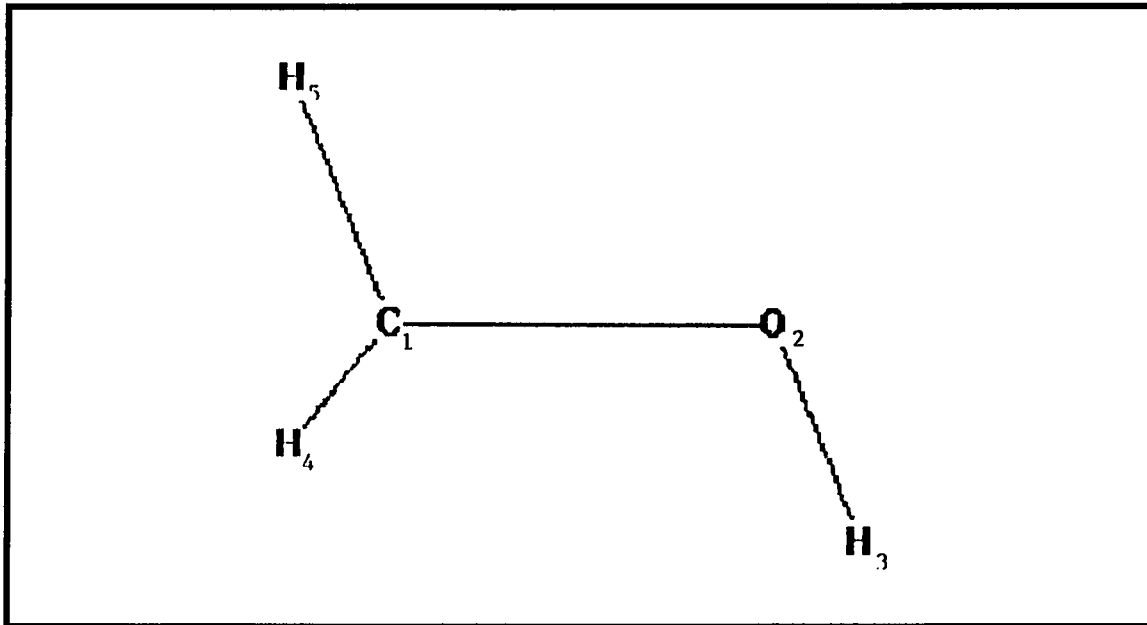
XX      .00000000  0      .0000000  0      .0000000  0      0      0      0
C      1.2315252  1      .0000000  0      .0000000  0      1      0      0
C      1.6588328  1      61.470119  1      .0000000  0      1      2      0
C      1.6315030  1      55.201083  1      168.766179  1      1      3      2
C      1.2426351  1      62.417219  1      -169.778185  1      1      4      2
C      .9284157  1      89.453615  1      -148.262739  1      1      5      3
D      1.4067178  1      112.874550  1      -124.185356  1      6      5      2
H      .9495724  1      107.417294  1      61.887437  1      7      6      5
H      1.1115353  1      101.121426  1      119.858855  1      6      7      5
H      1.1073246  1      111.416428  1      122.132965  1      5      6      4
H      1.1050517  1      110.493745  1      -121.238140  1      5      6      4
H      1.1049913  1      111.749002  1      134.066085  1      4      5      6
H      1.1063066  1      110.642912  1      -108.727304  1      4      5      6
H      1.1045979  1      111.956901  1      -122.407786  1      3      4      2
H      1.1067864  1      110.695753  1      120.020810  1      3      4      2
H      1.1059320  1      112.052215  1      123.061564  1      2      3      6
H      1.1057573  1      110.714961  1      -119.232880  1      2      3      6
XX      1.0000000  0      90.000000  0      180.000000  0      13      4      3
D      1.2000000  1      90.000000  1      180.000000  1      13      18      4
H      0.9600000  1      109.500000  1      0.000000  1      19      13      3
O

```



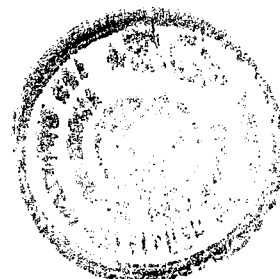

EK-3

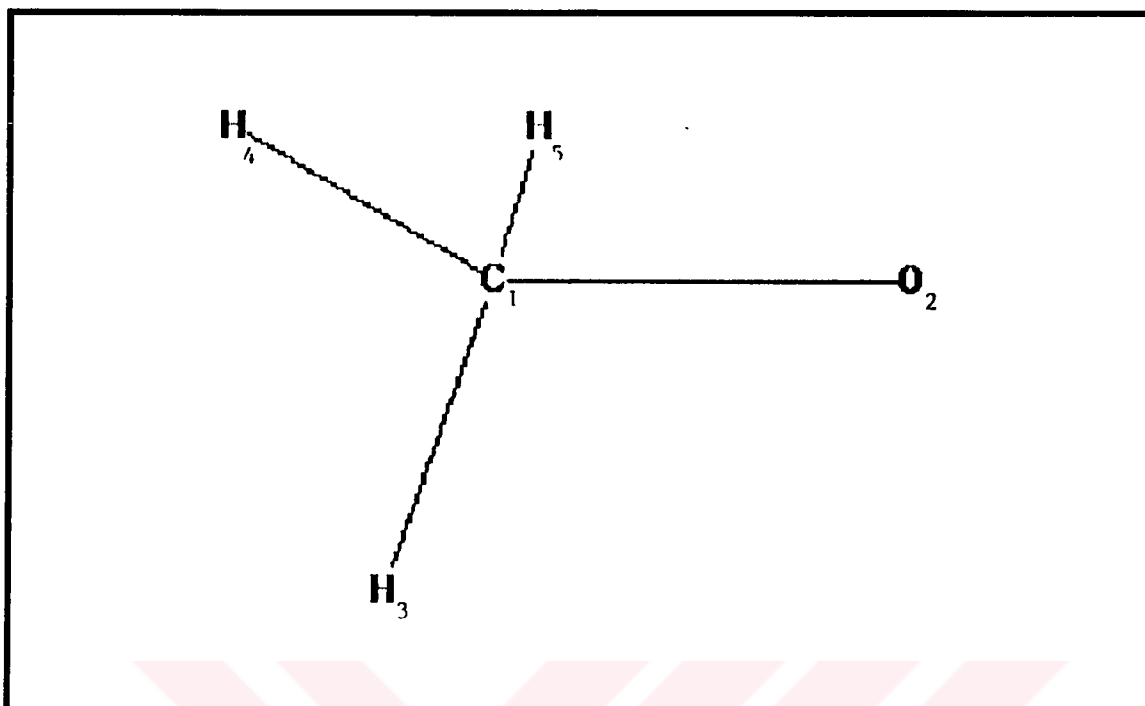


Ek 3.1 (a) α -Hidroksimetil radikalinin geometrik modeliEk 3.1 (b) α -Hidroksimetil radikalinin Z-matrisi

UHF PM3 PRECISE GNORM=0.1

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
O	1.400000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
H	0.960000	1	109.500000	1	0.000000	0	2	1	0
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	1	2	3
H	1.090000	1	109.500000	1	180.000000	1	1	2	3
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0





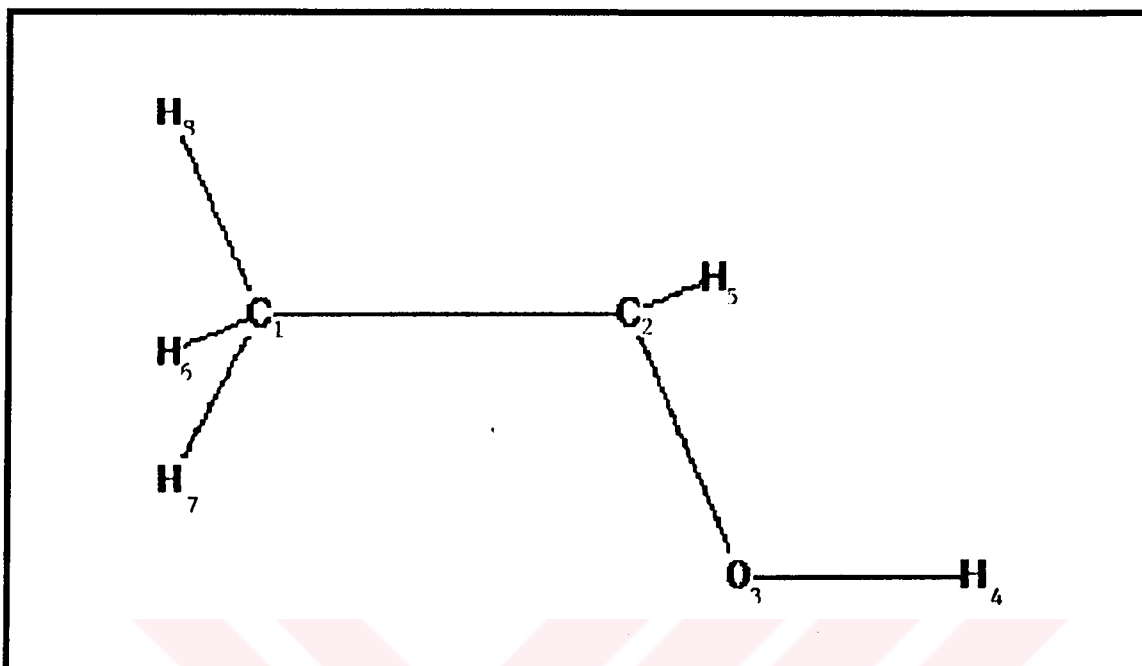
Ek 3.2 (a) Metoksil radikalinin geometrik modeli

Ek 3.2 (b) Metoksil radikalinin geometrik modeli Z-matrisi

UHF PM3 PRECISE GNORM=0.1

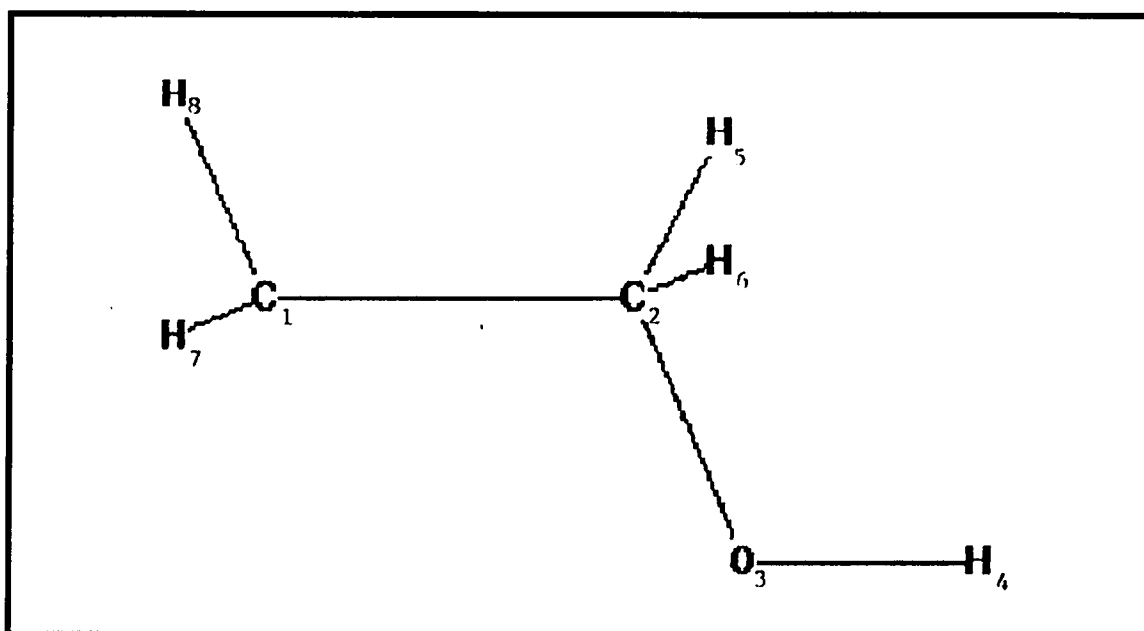
C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
O	1.400000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
H	1.090000	1	109.500000	1	0.000000	0	1	2	0
H	1.090000	1	109.500000	1	-120.000000	1	1	2	3
H	1.090000	1	109.500000	1	120.000000	1	1	2	3
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0



Ek 3.3 (a) α -Hidroksietil radikalinin geometrik modeliEk 3.3 (b) α -Hidroksietil radikalinin Z-matrisi

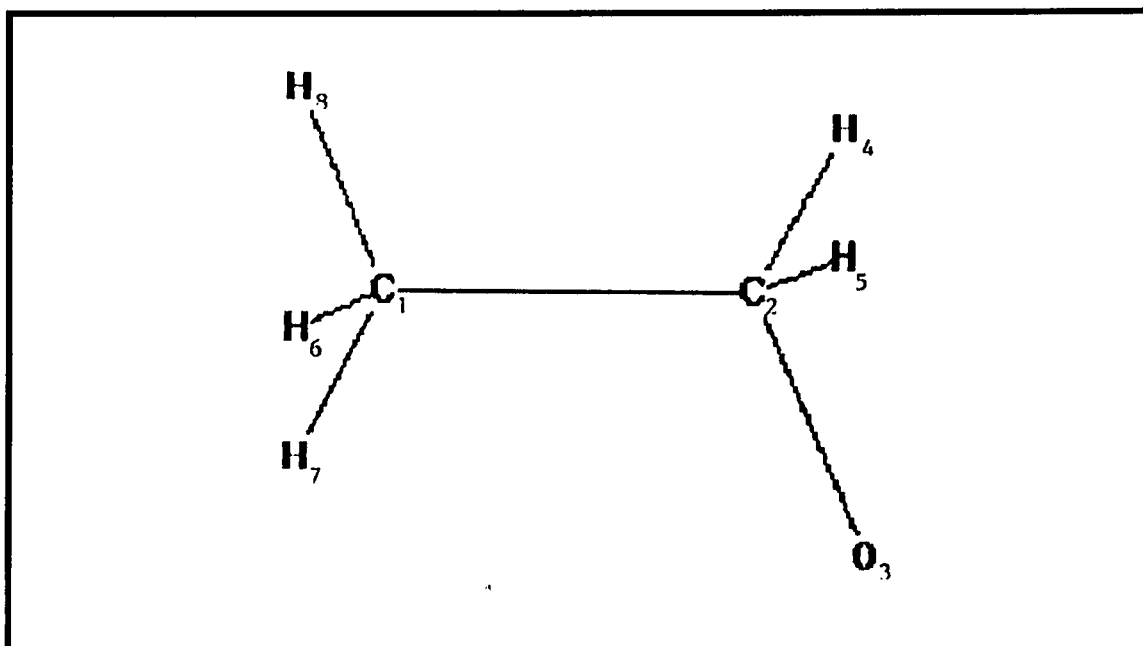
UHF PM3 PRECISE GNORM=0.1

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
O	1.400000	1	109.500000	1	0.000000	0	2	1	0
H	0.960000	1	109.500000	1	180.000000	1	3	2	1
H	1.090000	1	109.500000	1	-120.000000	1	2	3	1
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	1	2	3
H	1.090000	1	109.500000	1	-60.000000	1	1	2	3
H	1.090000	1	109.500000	1	180.000000	1	1	2	3
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

Ek 3.4 (a) β -Hidroksietil radikalının geometrik modeliEk 3.4 (b) β -Hidroksietil radikalının Z-matrisi

PM3 PRECISE GNORM=0.1 UHF

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
O	1.400000	1	109.500000	1	0.000000	0	2	1	0
H	0.960000	1	109.500000	1	180.000000	1	3	2	1
H	1.090000	1	109.500000	1	120.000000	1	2	3	1
H	1.090000	1	109.500000	1	-120.000000	1	2	3	1
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	1	2	3
H	1.090000	1	109.500000	1	180.000000	1	1	2	3
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0



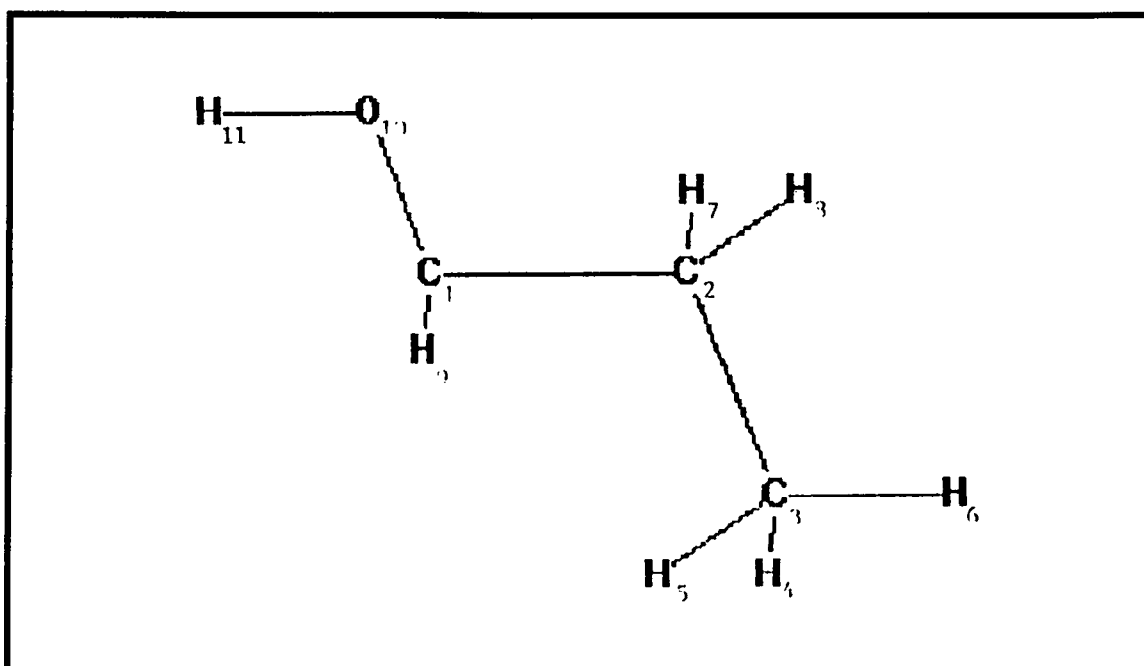
Ek 3.5 (a) Etoksil radikalinin geometrik modeli

Ek 3.5 (b) Etoksil radikalinin Z-matrisi

PM3 PRECISE GNORM=0.1 UHF

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
O	1.400000	1	109.500000	1	0.000000	0	2	1	0
H	1.090000	1	109.500000	1	120.000000	1	2	3	1
H	1.090000	1	109.500000	1	-120.000000	1	2	3	1
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	1	2	3
H	1.090000	1	109.500000	1	-60.000000	1	1	2	3
H	1.090000	1	109.500000	1	180.000000	1	1	2	3
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

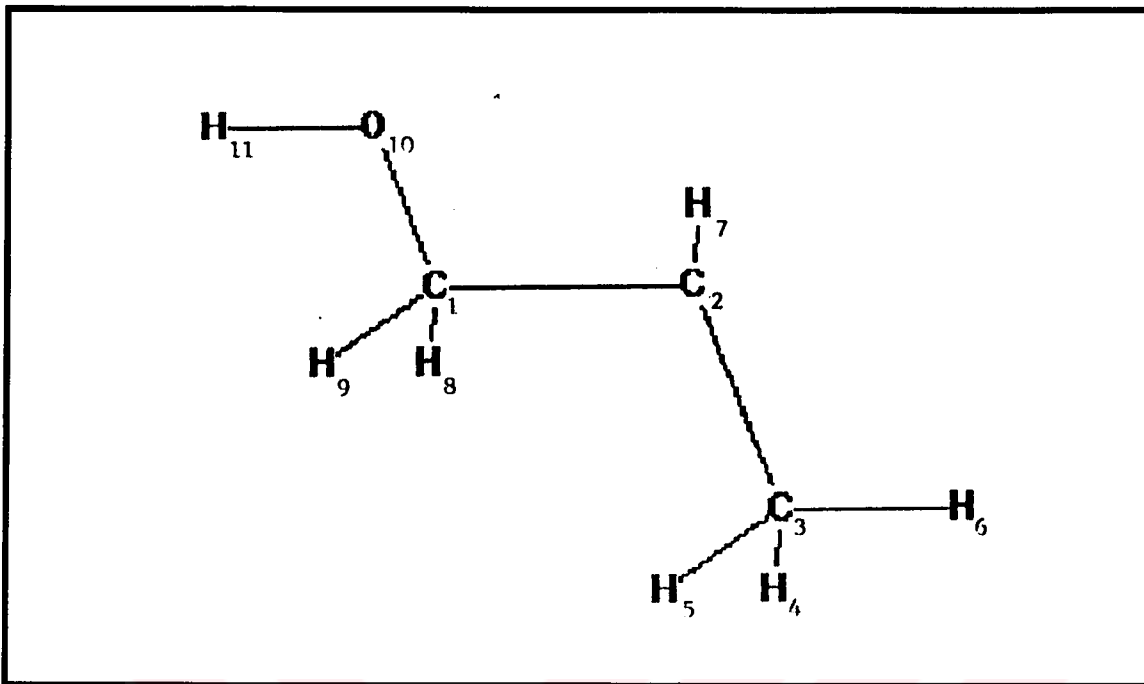


Ek 3.6 (a) α -Hidroksipropil radikalinin geometrik modeliEk 3.6 (b) α -Hidroksipropil radikalinin Z-matrisi

PM3 PRECISE GNORM=0.1 UHF

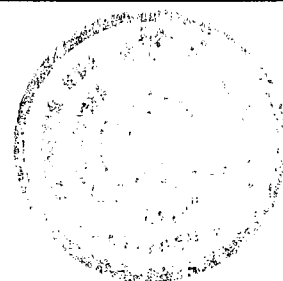
C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	109.500000	1	0.000000	0	2	1	0
H	1.090000	1	109.500000	1	-60.000000	1	3	2	1
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	3	2	1
H	1.090000	1	109.500000	1	180.000000	1	3	2	1
H	1.090000	1	109.500000	1	-120.000000	1	2	3	1
H	1.090000	1	109.500000	1	120.000000	1	2	3	1
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	1	2	3
O	1.090000	1	109.500000	1	180.000000	1	1	2	3
H	0.960000	1	109.500000	1	180.000000	1	10	1	2
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

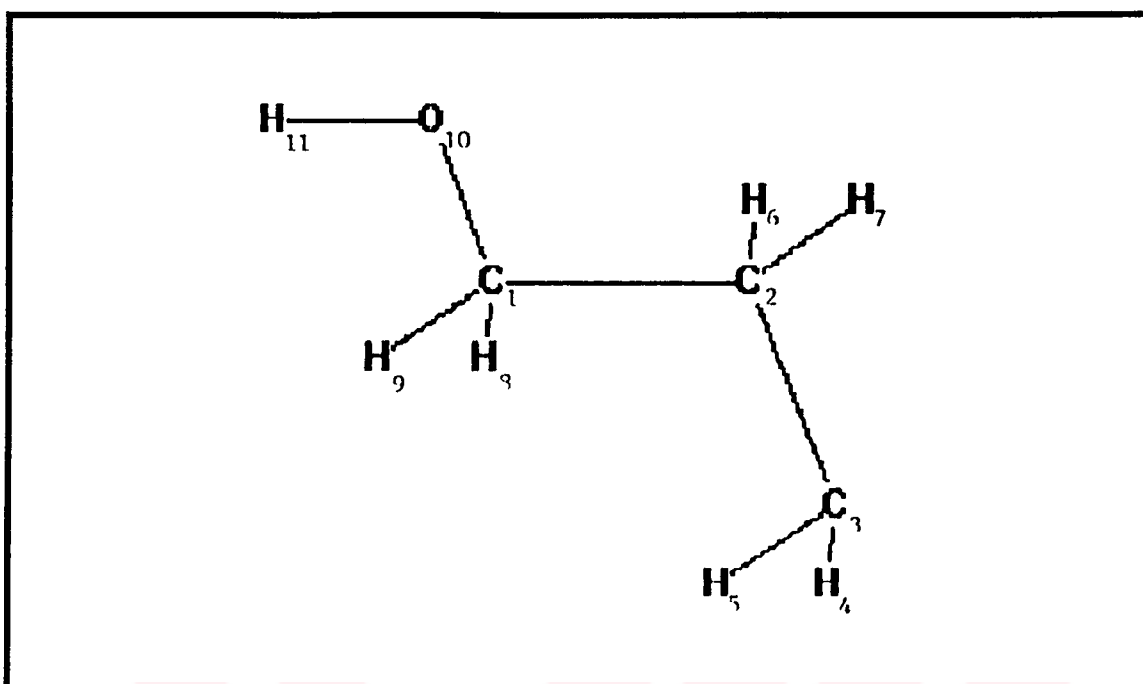


Ek 3.7 (a) β -Hidroksipropil radikalinin geometrik modeliEk 3.7 (b) β -Hidroksipropil radikalinin Z-matrisi

UHF PM3 PRECISE GNORM=0.1

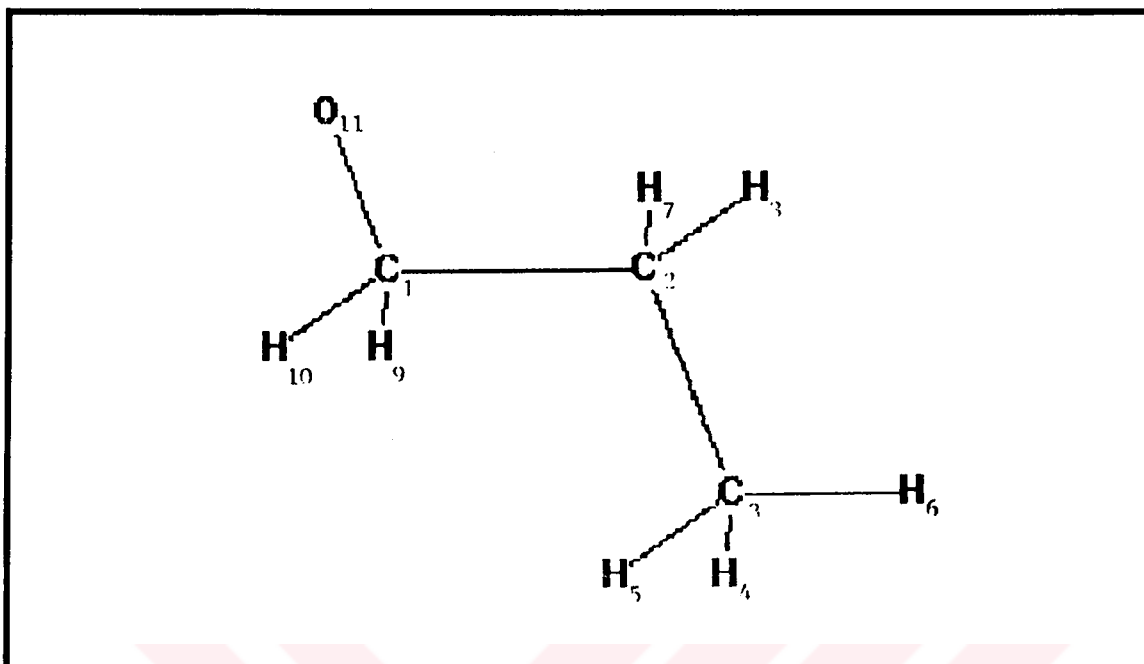
C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	109.500000	1	0.000000	0	2	1	0
H	1.090000	1	109.500000	1	-60.000000	1	3	2	1
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	3	2	1
H	1.090000	1	109.500000	1	180.000000	1	3	2	1
H	1.090000	1	109.500000	1	-120.000000	1	2	3	1
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	1	2	3
H	1.090000	1	109.500000	1	-60.000000	1	1	2	3
O	1.090000	1	109.500000	1	180.000000	1	1	2	3
H	0.960000	1	109.500000	1	180.000000	1	10	1	2
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0



Ek 3.8 (a) γ -Hidroksipropil radikalinin geometrik modeliEk 3.8 (b) γ -Hidroksipropil radikalinin Z-matrisi

UHF PM3 PRECISE GNORM=0.1

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	109.500000	1	0.000000	0	2	1	0
H	1.090000	1	109.500000	1	-60.000000	1	3	2	1
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	3	2	1
H	1.090000	1	109.500000	1	-120.000000	1	2	3	1
H	1.090000	1	109.500000	1	120.000000	1	2	3	1
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	1	2	3
H	1.090000	1	109.500000	1	-60.000000	1	1	2	3
O	1.090000	1	109.500000	1	180.000000	1	1	2	3
H	0.960000	1	109.500000	1	180.000000	1	10	1	2
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

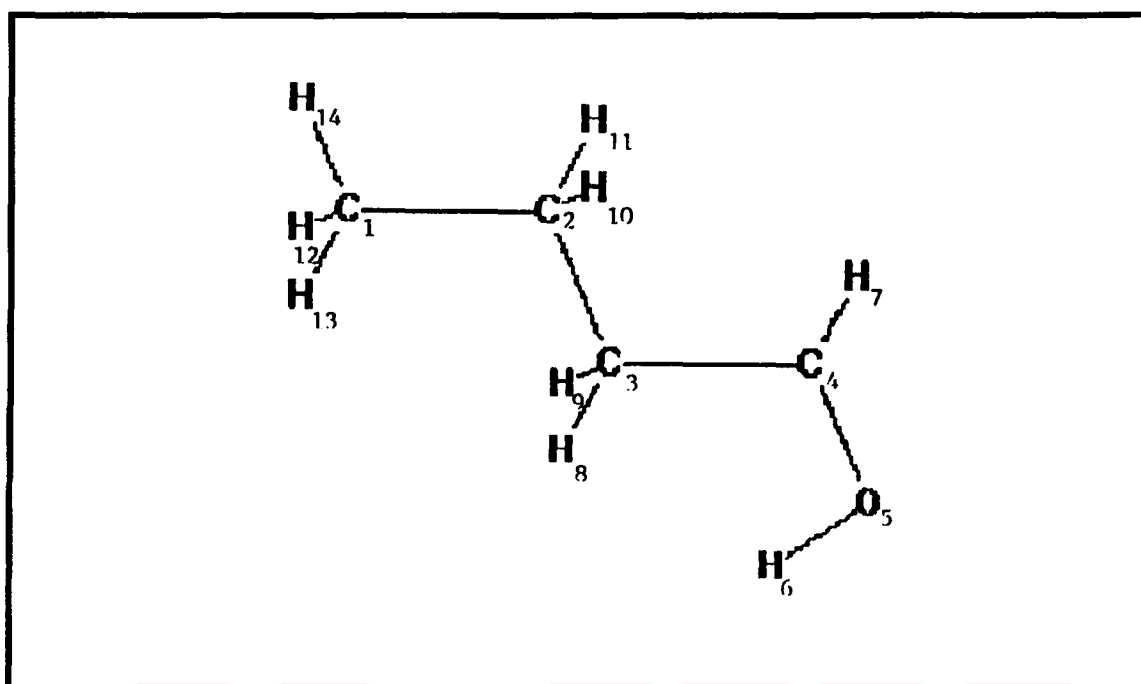


Ek 3.9 (a) Propoksil radikalinin geometrik modeli

Ek 3.9 (b) Propoksil radikalinin Z-matrisi

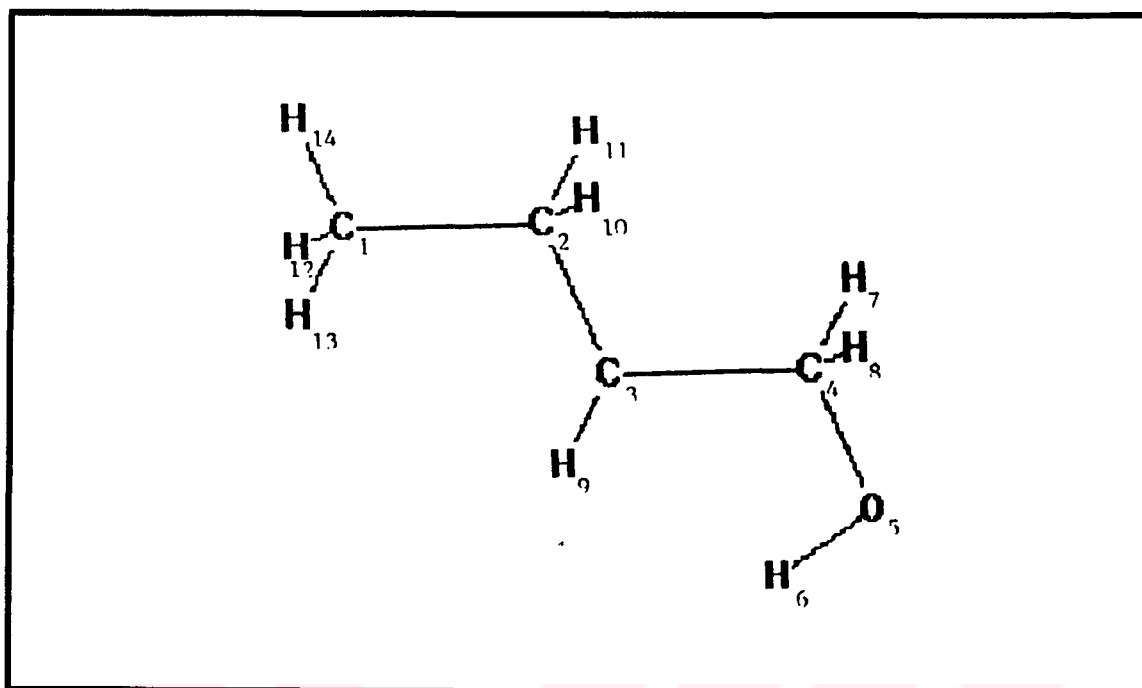
PM3 PRECISE GNORM=0.1 UHF

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	109.500000	1	0.000000	0	2	1	0
H	1.090000	1	109.500000	1	-60.000000	1	3	2	1
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	3	2	1
H	1.090000	1	109.500000	1	180.000000	1	3	2	1
H	1.090000	1	109.500000	1	-120.000000	1	2	3	1
H	1.090000	1	109.500000	1	120.000000	1	2	3	1
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	1	2	3
H	1.090000	1	109.500000	1	-60.000000	1	1	2	3
O	1.090000	1	109.500000	1	180.000000	1	1	2	3
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

Ek 3.10 (a) α -Hidroksibutil radikalinin geometrik modeliEk 3.10 (b) α -Hidroksibutil radikalinin Z-matrisi

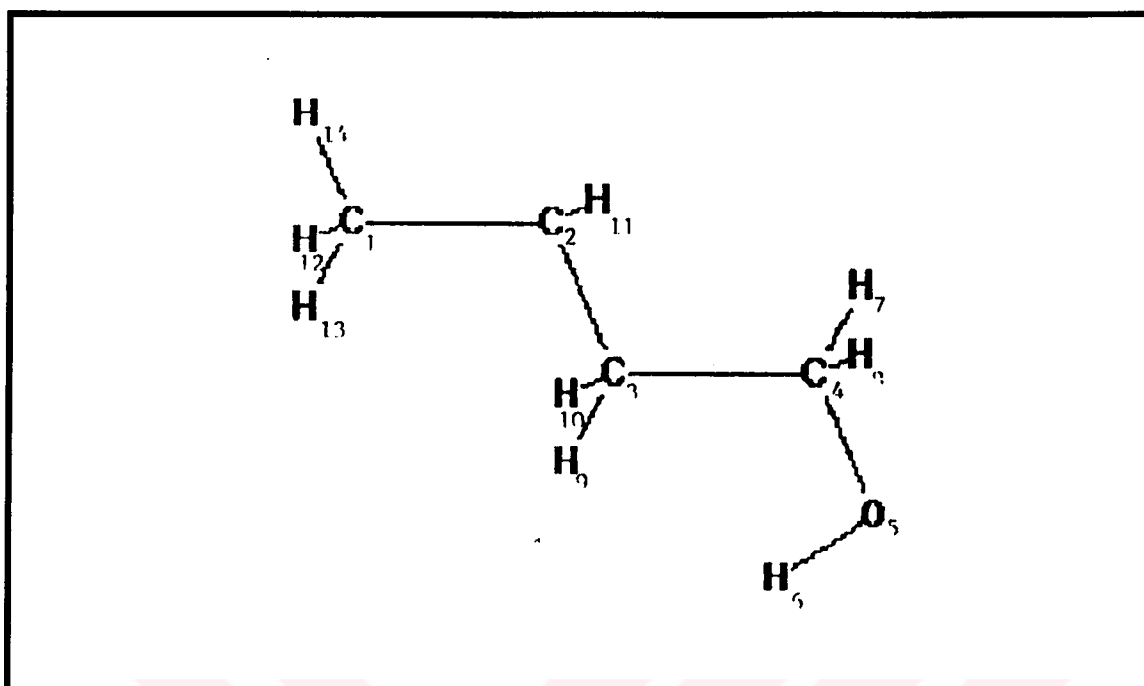
UHF PM3 PRECISE GNORM=0.1

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	109.500000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	3	2	1
O	1.400000	1	109.500000	1	180.000000	1	4	3	2
H	0.960000	1	109.500000	1	0.000000	1	5	4	3
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	4	3	2
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	3	2	1
H	1.090000	1	109.500000	1	-60.000000	1	3	2	1
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	2	3	4
H	1.090000	1	109.500000	1	-60.000000	1	2	3	4
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	1	2	3
H	1.090000	1	109.500000	1	-60.000000	1	1	2	3
H	1.090000	1	109.500000	1	180.000000	1	1	2	3
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

Ek 3.11 (a) β -Hidroksibutil radikalinin geometrik modeliEk 3.11 (b) β -Hidroksibutil radikalinin Z-matrisi

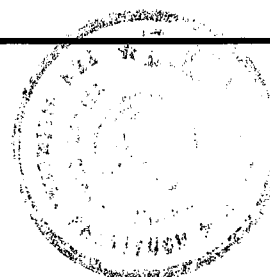
PM3 PRECISE GNORM=0.1 UHF

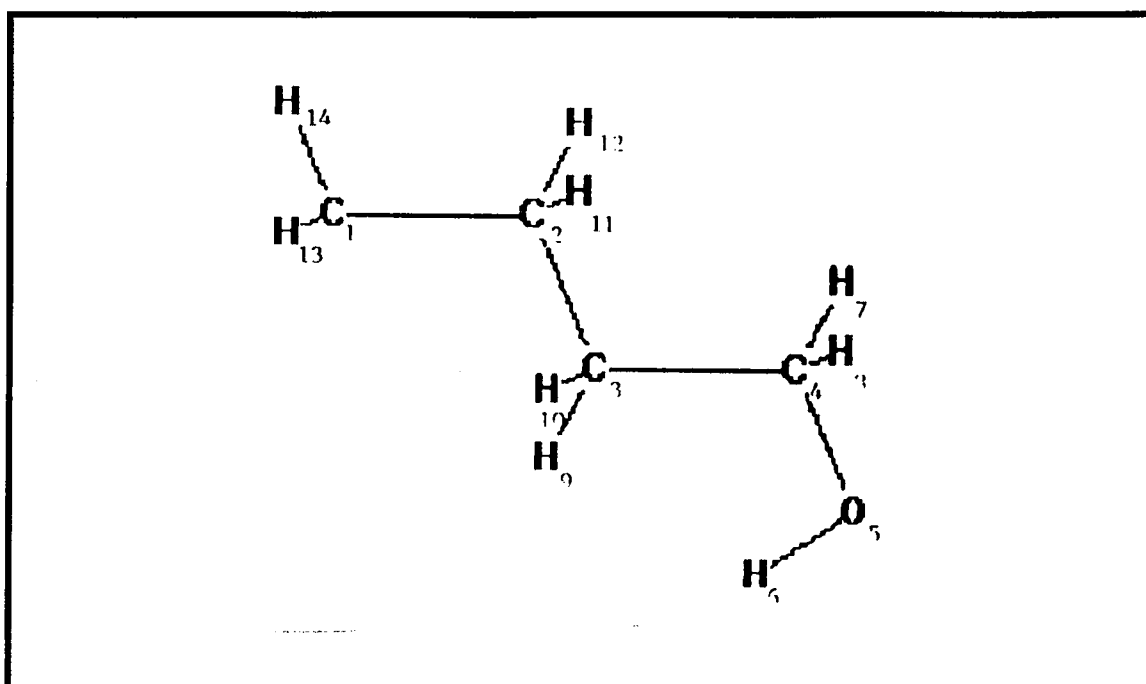
C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	109.500000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	3	2	1
O	1.400000	1	109.500000	1	180.000000	1	4	3	2
H	0.960000	1	109.500000	1	0.000000	1	5	4	3
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	4	3	2
H	1.090000	1	109.500000	1	-60.000000	1	4	3	2
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	3	2	1
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	2	3	4
H	1.090000	1	109.500000	1	-60.000000	1	2	3	4
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	1	2	3
H	1.090000	1	109.500000	1	-60.000000	1	1	2	3
H	1.090000	1	109.500000	1	180.000000	1	1	2	3
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

Ek 3.12 (a) γ -Hidroksibutil radikalinin geometrik modeliEk 3.12 (b) γ -Hidroksibutil radikalinin Z-matrisi

PM3 PRECISE GNORM=0.1 UHF

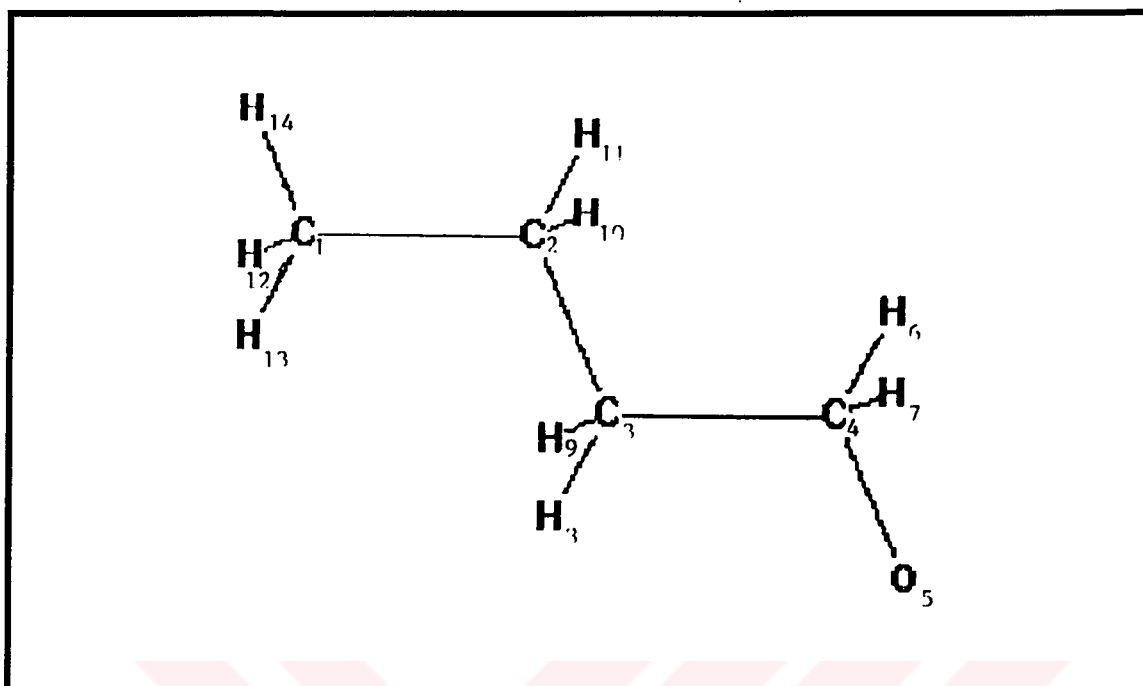
C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	109.500000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	3	2	1
O	1.400000	1	109.500000	1	180.000000	1	4	3	2
H	0.960000	1	109.500000	1	0.000000	1	5	4	3
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	4	3	2
H	1.090000	1	109.500000	1	-60.000000	1	4	3	2
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	3	2	1
H	1.090000	1	109.500000	1	-60.000000	1	3	2	1
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	2	3	4
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	1	2	3
H	1.090000	1	109.500000	1	-60.000000	1	1	2	3
H	1.090000	1	109.500000	1	180.000000	1	1	2	3
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0



Ek 3.13 (a) δ -Hidroksibutil radikalinin geometrik modeliEk 3.13 (b) δ -Hidroksibutil radikalinin Z-matrisi

PM3 PRECISE GNORM=0.1 UHF

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	109.500000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	3	2	1
O	1.400000	1	109.500000	1	180.000000	1	4	3	2
H	0.960000	1	109.500000	1	0.000000	1	5	4	3
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	4	3	2
H	1.090000	1	109.500000	1	-60.000000	1	4	3	2
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	3	2	1
H	1.090000	1	109.500000	1	-60.000000	1	3	2	1
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	2	3	4
H	1.090000	1	109.500000	1	-60.000000	1	2	3	4
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	1	2	3
H	1.090000	1	109.500000	1	180.000000	1	1	2	3
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

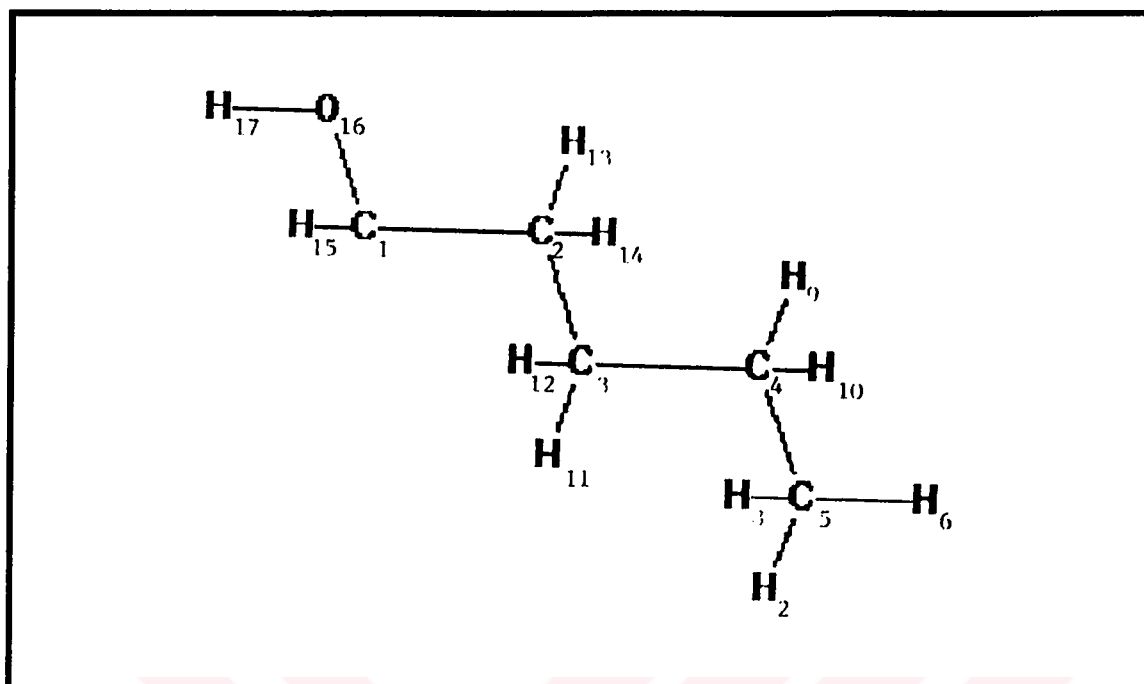


Ek 3.14 (a) Butoksil radikalinin geometrik modeli

Ek 3.14 (b) Butoksil radikalinin Z-matrisi

UHF PM3 PRECISE GNORM=0.1

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	109.500000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	3	2	1
O	1.400000	1	109.500000	1	180.000000	1	4	3	2
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	4	3	2
H	1.090000	1	109.500000	1	-60.000000	1	4	3	2
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	3	2	1
H	1.090000	1	109.500000	1	-60.000000	1	3	2	1
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	2	3	4
H	1.090000	1	109.500000	1	-60.000000	1	2	3	4
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	1	2	3
H	1.090000	1	109.500000	1	-60.000000	1	1	2	3
H	1.090000	1	109.500000	1	180.000000	1	1	2	3
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

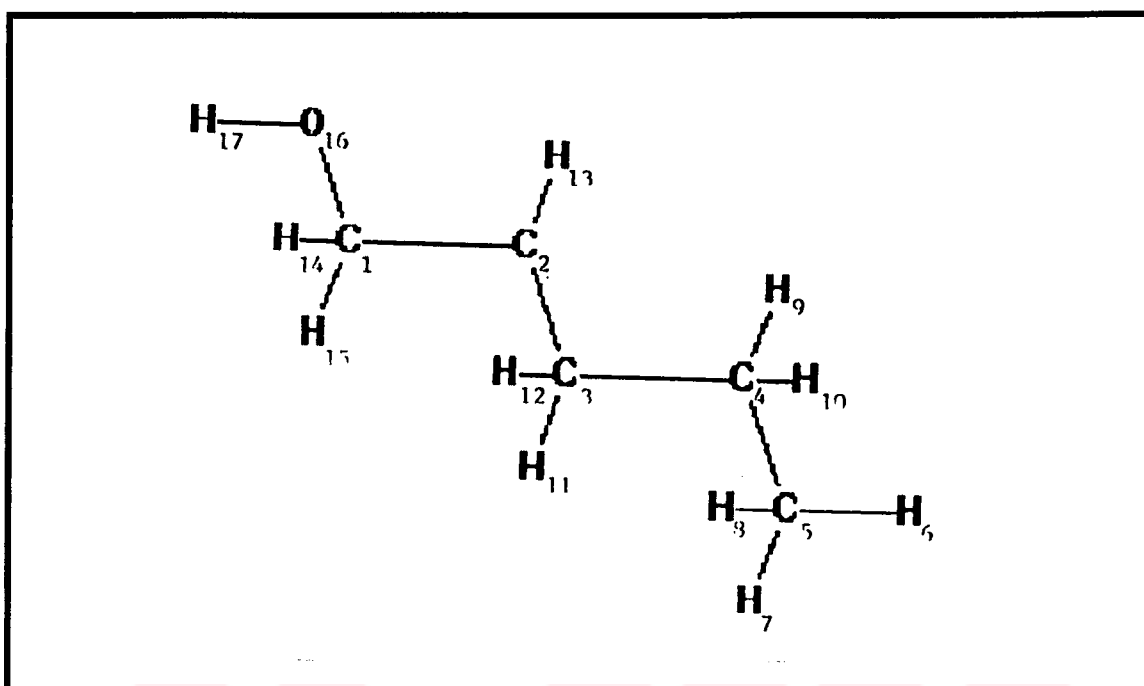


Ek 3.15 (a) α -Hidroksipentil radikalının geometrik modeli

Ek 3.15 (b) α -Hidroksipentil radikalının Z-matrisi

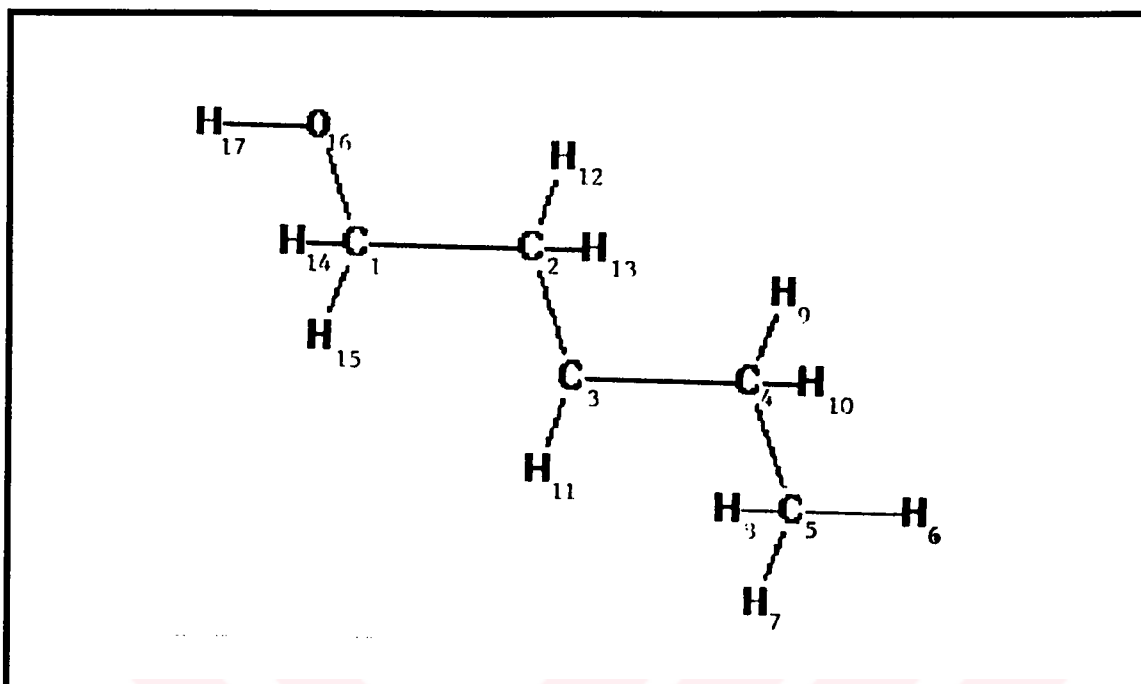
UHF PM3 PRECISE GNORM=0.1

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	109.500000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	3	2	1
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	4	3	2
H	1.090000	1	109.500000	1	180.000000	1	5	4	3
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	5	4	3
H	1.090000	1	109.500000	1	-60.000000	1	5	4	3
H	1.090000	1	109.500000	1	120.000000	1	4	5	3
H	1.090000	1	109.500000	1	-120.000000	1	4	5	3
H	1.090000	1	109.500000	1	120.000000	1	3	4	2
H	1.090000	1	109.500000	1	-120.000000	1	3	4	2
H	1.090000	1	109.500000	1	120.000000	1	2	3	1
H	1.090000	1	109.500000	1	-120.000000	1	2	3	1
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	1	2	3
O	1.400000	1	109.500000	1	180.000000	1	1	2	3
H	0.960000	1	109.500000	1	180.000000	1	16	1	2
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

Ek 3.16 (a) β -Hidroksipentil radikalinin geometrik modeliEk 3.16 (b) β -Hidroksipentil radikalinin Z-matrisi

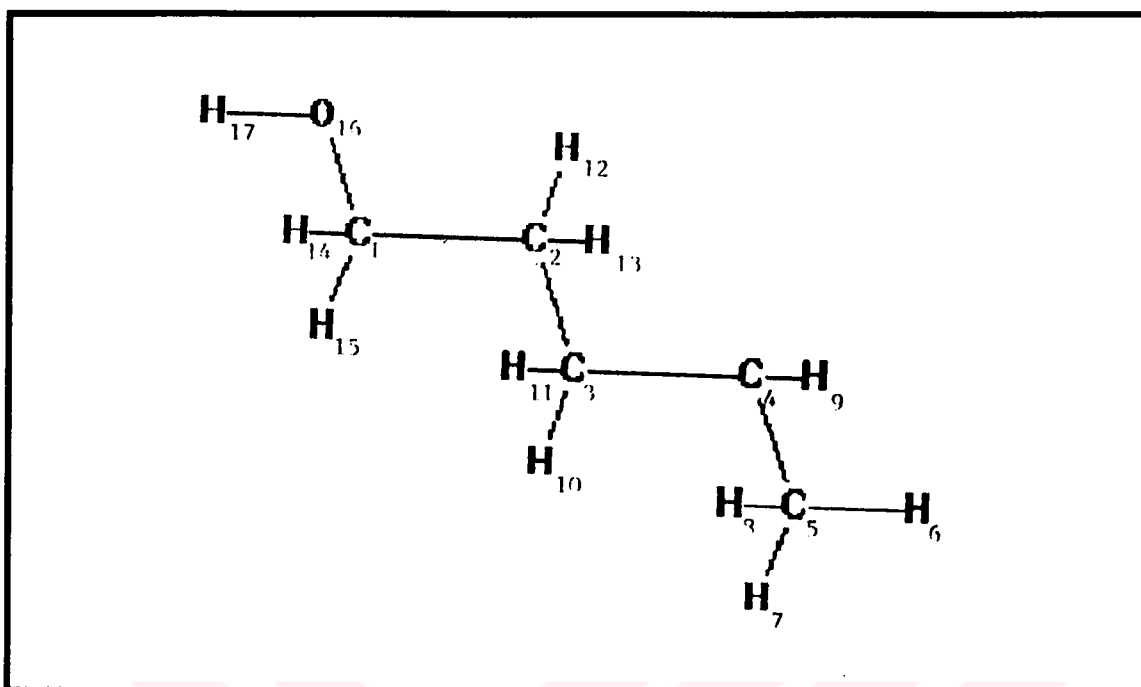
UHF PM3 PRECISE GNORM=0.1

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	109.500000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	3	2	1
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	4	3	2
H	1.090000	1	109.500000	1	180.000000	1	5	4	3
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	5	4	3
H	1.090000	1	109.500000	1	-60.000000	1	5	4	3
H	1.090000	1	109.500000	1	120.000000	1	4	5	3
H	1.090000	1	109.500000	1	-120.000000	1	4	5	3
H	1.090000	1	109.500000	1	120.000000	1	3	4	2
H	1.090000	1	109.500000	1	-120.000000	1	3	4	2
H	1.090000	1	109.500000	1	120.000000	1	2	3	1
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	1	2	3
H	1.090000	1	109.500000	1	-60.000000	1	1	2	3
O	1.400000	1	109.500000	1	180.000000	1	1	2	3
H	0.960000	1	109.500000	1	180.000000	1	16	1	2
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

Ek 3.17 (a) γ -Hidroksipentil radikalinin geometrik modeliEk 3.17 (b) γ -Hidroksipentil radikalinin Z-matrisi

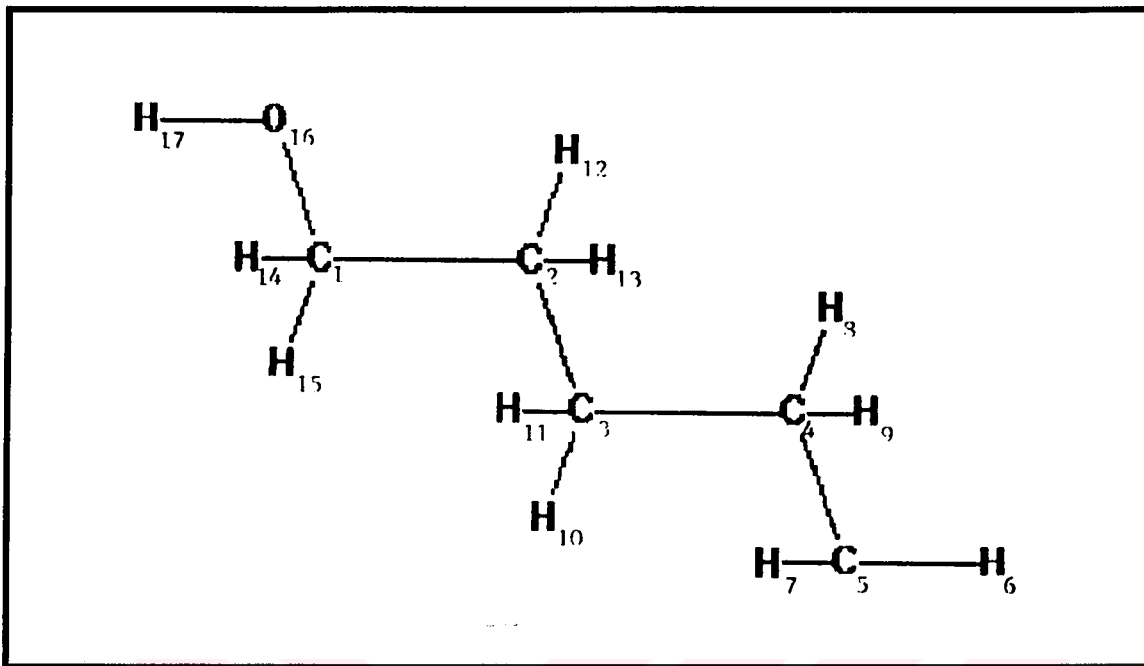
UHF PM3 PRECISE GNORM=0.1

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	109.500000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	3	2	1
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	4	3	2
H	1.090000	1	109.500000	1	180.000000	1	5	4	3
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	5	4	3
H	1.090000	1	109.500000	1	-60.000000	1	5	4	3
H	1.090000	1	109.500000	1	120.000000	1	4	5	3
H	1.090000	1	109.500000	1	-120.000000	1	4	5	3
H	1.090000	1	109.500000	1	120.000000	1	3	4	2
H	1.090000	1	109.500000	1	120.000000	1	2	3	1
H	1.090000	1	109.500000	1	-120.000000	1	2	3	1
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	1	2	3
H	1.090000	1	109.500000	1	-60.000000	1	1	2	3
O	1.400000	1	109.500000	1	180.000000	1	1	2	3
H	0.960000	1	109.500000	1	180.000000	1	16	1	2
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

Ek 3.18 (a) δ -Hidroksipentil radikalinin geometrik modeliEk 3.18 (b) δ -Hidroksipentil radikalinin Z-matrisi

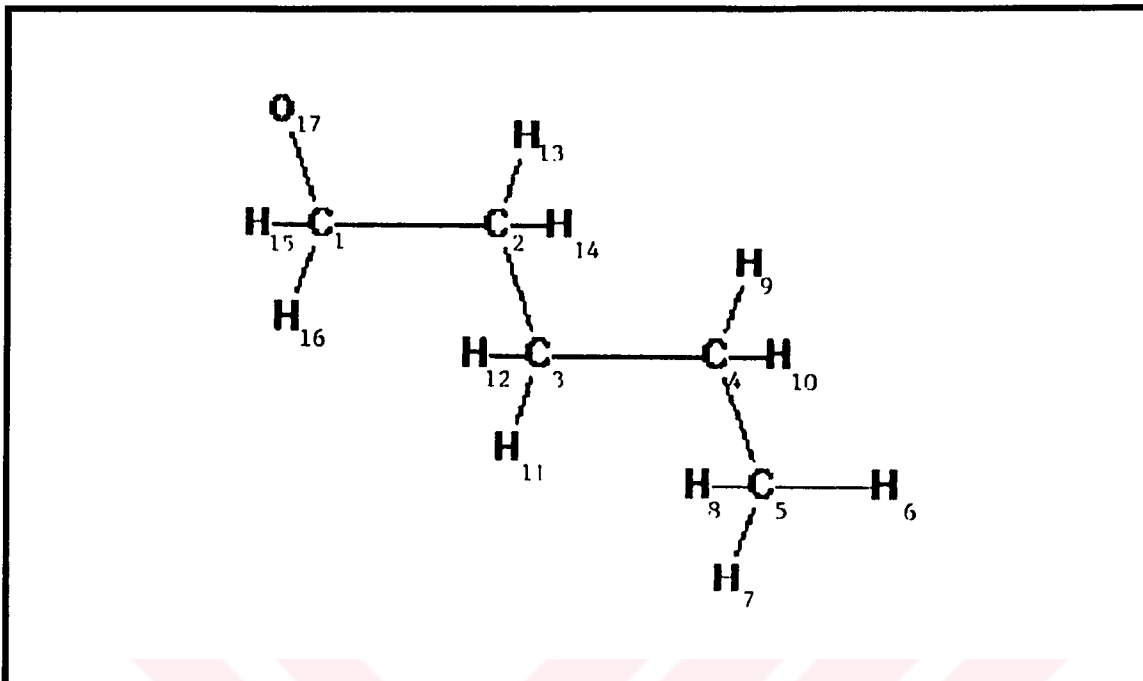
UHF PM3 PRECISE GNORM=0.1

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	109.500000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	3	2	1
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	4	3	2
H	1.090000	1	109.500000	1	180.000000	1	5	4	3
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	5	4	3
H	1.090000	1	109.500000	1	-60.000000	1	5	4	3
H	1.090000	1	109.500000	1	-120.000000	1	4	5	3
H	1.090000	1	109.500000	1	120.000000	1	3	4	2
H	1.090000	1	109.500000	1	-120.000000	1	3	4	2
H	1.090000	1	109.500000	1	120.000000	1	2	3	1
H	1.090000	1	109.500000	1	-120.000000	1	2	3	1
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	1	2	3
H	1.090000	1	109.500000	1	-60.000000	1	1	2	3
O	1.400000	1	109.500000	1	180.000000	1	1	2	3
H	0.960000	1	109.500000	1	180.000000	1	16	1	2
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

Ek 3.19 (a) ϵ -Hidroksipentil radikalinin geometrik modeliEk 3.19 (b) ϵ -Hidroksipentil radikalinin Z-matrisi

UHF PM3 PRECISE GNORM=0.1

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	109.500000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	3	2	1
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	4	3	2
H	1.090000	1	109.500000	1	180.000000	1	5	4	3
H	1.090000	1	109.500000	1	-60.000000	1	5	4	3
H	1.090000	1	109.500000	1	120.000000	1	4	5	3
H	1.090000	1	109.500000	1	-120.000000	1	4	5	3
H	1.090000	1	109.500000	1	120.000000	1	3	4	2
H	1.090000	1	109.500000	1	-120.000000	1	3	4	2
H	1.090000	1	109.500000	1	120.000000	1	2	3	1
H	1.090000	1	109.500000	1	-120.000000	1	2	3	1
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	1	2	3
H	1.090000	1	109.500000	1	-60.000000	1	1	2	3
O	1.400000	1	109.500000	1	180.000000	1	1	2	3
H	0.960000	1	109.500000	1	180.000000	1	16	1	2
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

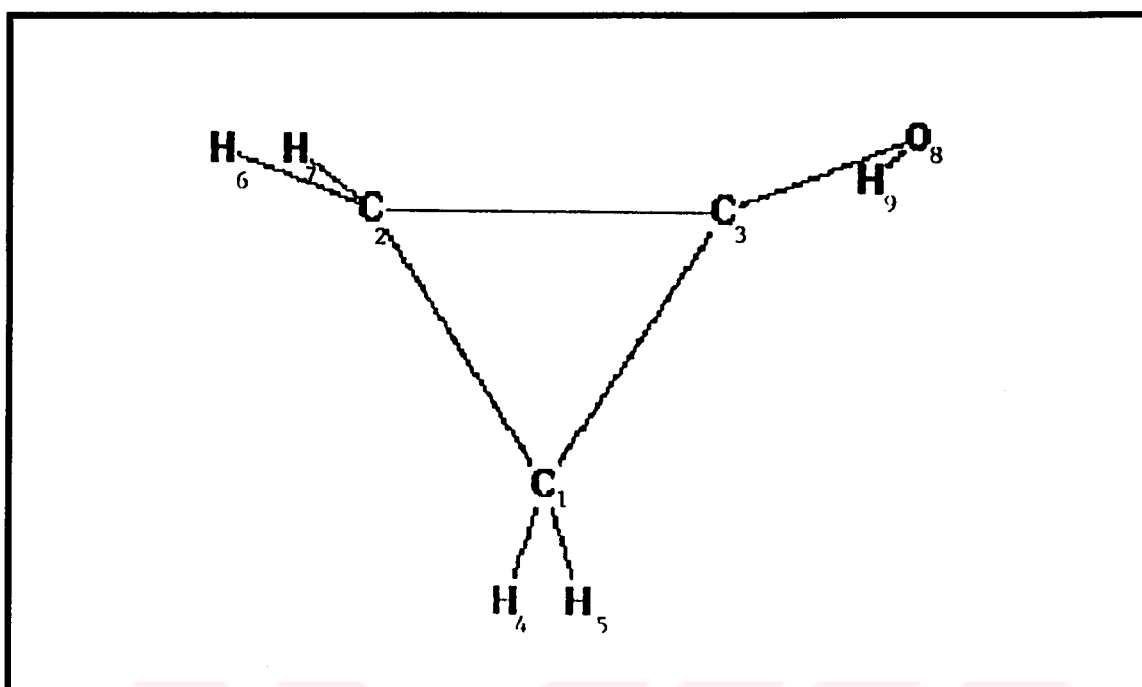


Ek 3.20 (a) Pentoksil radikalinin geometrik modeli

Ek 3.20 (b) Pentoksil radikalinin Z-matrisi

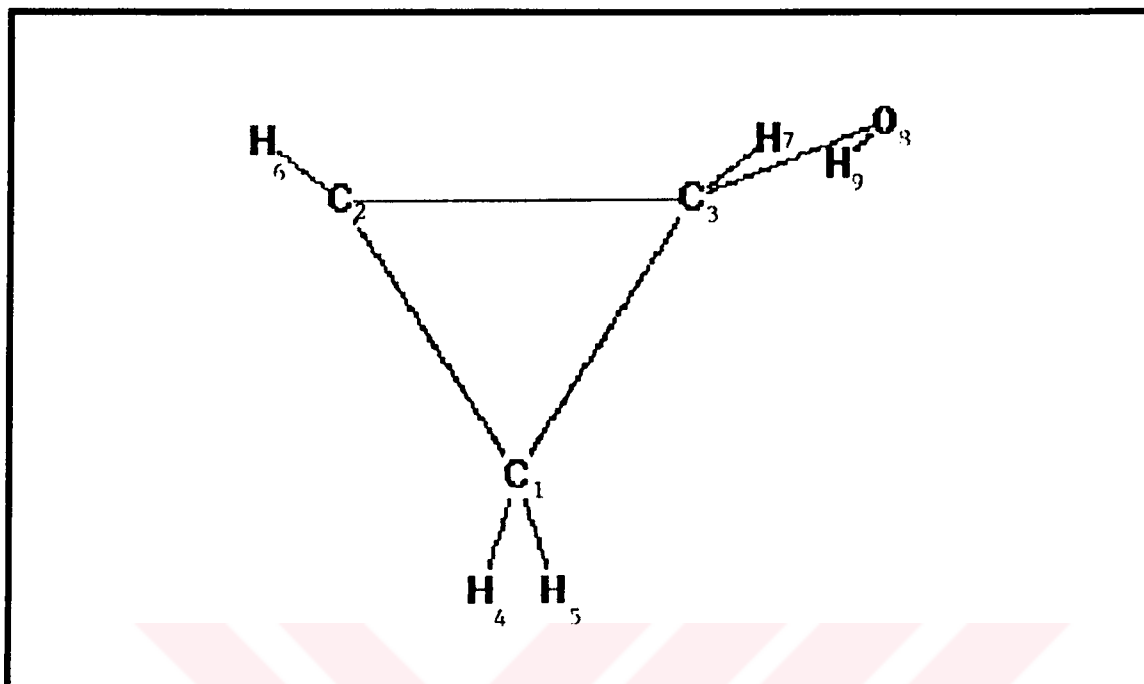
UHF PM3 PRECISE GNORM=0.1

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.540000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	109.500000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.540000	1	109.500000	1	180.000000	1	3	2	1
H	1.090000	1	109.500000	1	180.000000	1	4	3	2
H	1.090000	1	109.500000	1	180.000000	1	5	4	3
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	5	4	3
H	1.090000	1	109.500000	1	-60.000000	1	5	4	3
H	1.090000	1	109.500000	1	120.000000	1	4	5	3
H	1.090000	1	109.500000	1	-120.000000	1	4	5	3
H	1.090000	1	109.500000	1	120.000000	1	3	4	2
H	1.090000	1	109.500000	1	-120.000000	1	3	4	2
H	1.090000	1	109.500000	1	120.000000	1	2	3	1
H	1.090000	1	109.500000	1	-120.000000	1	2	3	1
H	1.090000	1	109.500000	1	60.000000	1	1	2	3
H	1.090000	1	109.500000	1	-60.000000	1	1	2	3
O	1.400000	1	109.500000	1	180.000000	1	1	2	3
O	0.000000	0	-0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

Ek 3.21 (a) α -Hidroksisiklopropil radikalinin geometrik modeliEk 3.21 (b) α -Hidroksisiklopropil radikalinin Z-matrisi

UHF PM3 PRECISE GNORM=0.1

XX	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
XX	1.000000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	0.900000	1	90.000000	1	0.000000	0	2	1	0
C	0.900000	1	90.000000	1	120.000000	1	2	1	3
C	0.900000	1	90.000000	1	240.000000	1	2	1	3
H	1.080000	1	122.000000	1	0.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	122.000000	1	180.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	122.000000	1	0.000000	1	4	2	1
H	1.080000	1	122.000000	1	180.000000	1	4	2	1
O	1.400000	1	122.000000	1	180.000000	1	5	2	1
H	0.960000	1	122.000000	1	0.000000	1	10	5	1
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

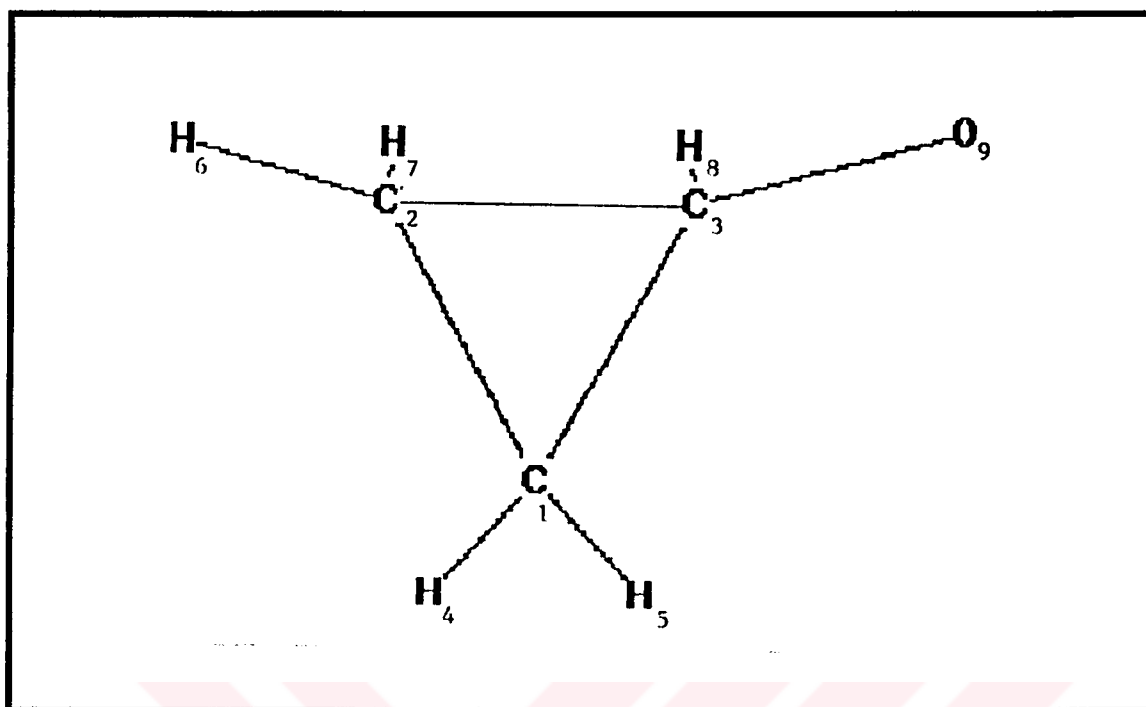


Ek 3.22 (a) β -Hidroksisiklopropil radikalinin geometrik modeli

Ek 3.22 (b) β -Hidroksisiklopropil radikalinin Z-matrisi

UHF PM3 PRECISE GNORM=0.1

XX	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
XX	1.000000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	0.900000	1	90.000000	1	0.000000	0	2	1	0
C	0.900000	1	90.000000	1	120.000000	1	2	1	3
C	0.900000	1	90.000000	1	240.000000	1	2	1	3
H	1.080000	1	122.000000	1	0.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	122.000000	1	180.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	122.000000	1	180.000000	1	4	2	1
H	1.080000	1	122.000000	1	0.000000	1	5	2	1
O	1.400000	1	122.000000	1	180.000000	1	5	2	1
H	0.960000	1	122.000000	1	0.000000	1	10	5	1
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

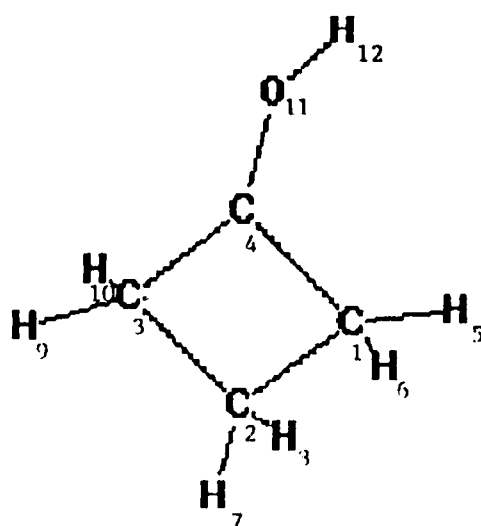


Ek 3.23 (a) Siklopropoksil radikalinin geometrik modeli

Ek 3.23 (b) Siklopropoksil radikalinin Z-matrisi

UHF PM3 PRECISE GNORM=0.1

XX	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
XX	1.000000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	0.900000	1	90.000000	1	0.000000	0	2	1	0
C	0.900000	1	90.000000	1	120.000000	1	2	1	3
C	0.900000	1	90.000000	1	240.000000	1	2	1	3
H	1.080000	1	122.000000	1	0.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	122.000000	1	180.000000	1	3	2	1
H	1.080000	1	122.000000	1	0.000000	1	4	2	1
H	1.080000	1	122.000000	1	180.000000	1	4	2	1
H	1.080000	1	122.000000	1	0.000000	1	5	2	1
O	1.400000	1	122.000000	1	180.000000	1	5	2	1
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

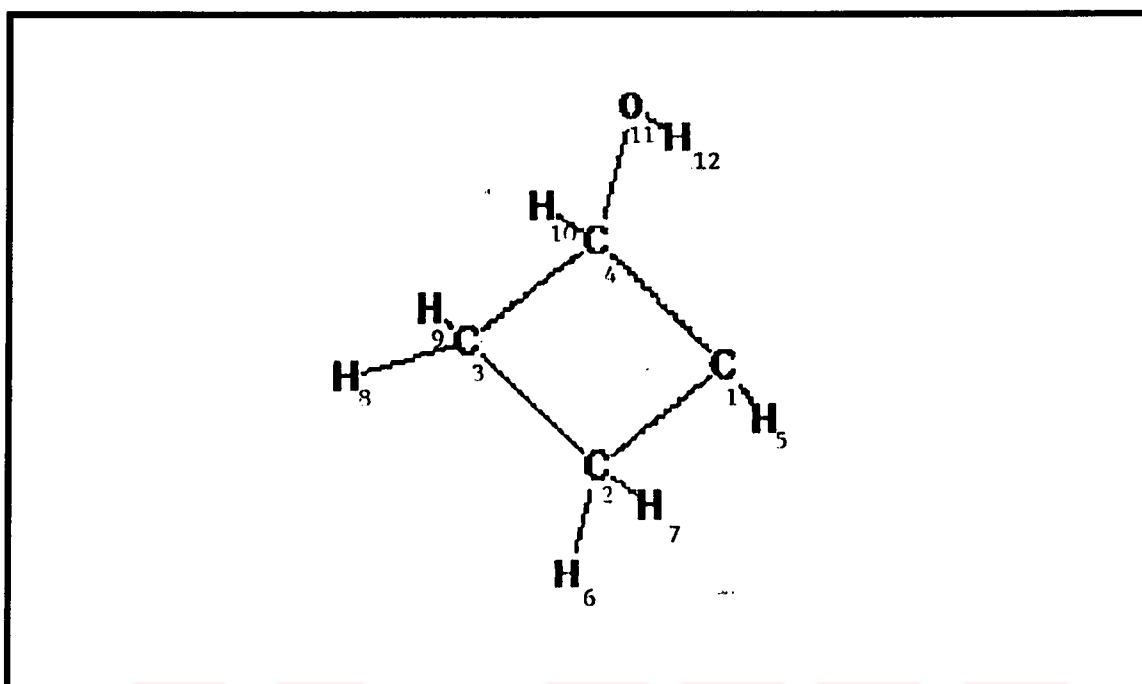


Ek 3.24 (a) α -Hidroksisiklobutil radikalinin geometrik modeli

Ek 3.24 (b) α -Hidroksisiklobutil radikalinin Z-matrisi

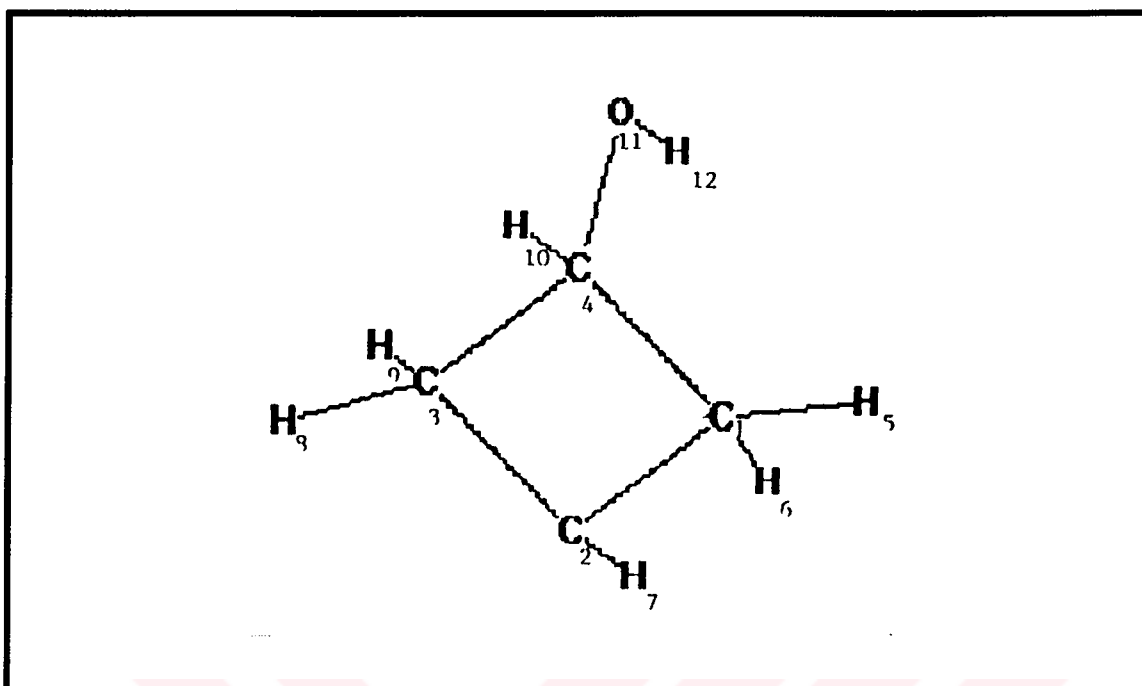
UHF PM3 PRECISE GNORM=0.1

XX	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.000000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.000000	1	90.000000	1	0.000000	0	1	2	0
C	1.000000	1	90.000000	1	180.000000	1	1	3	2
C	1.000000	1	90.000000	1	180.000000	1	1	4	3
H	1.080000	1	110.000000	1	120.000000	1	2	3	4
H	1.080000	1	110.000000	1	-120.000000	1	2	3	4
H	1.080000	1	110.000000	1	120.000000	1	3	2	4
H	1.080000	1	110.000000	1	-120.000000	1	3	2	4
H	1.080000	1	110.000000	1	120.000000	1	4	3	5
H	1.080000	1	110.000000	1	-120.000000	1	4	3	5
O	1.400000	1	110.000000	1	-120.000000	1	5	4	2
H	0.960000	1	109.500000	1	180.000000	1	12	5	11
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

Ek 3.25 (a) β -Hidroksisiklobutil radikalinin geometrik modeliEk 3.25 (b) β -Hidroksisiklobutil radikalinin Z-matrisi

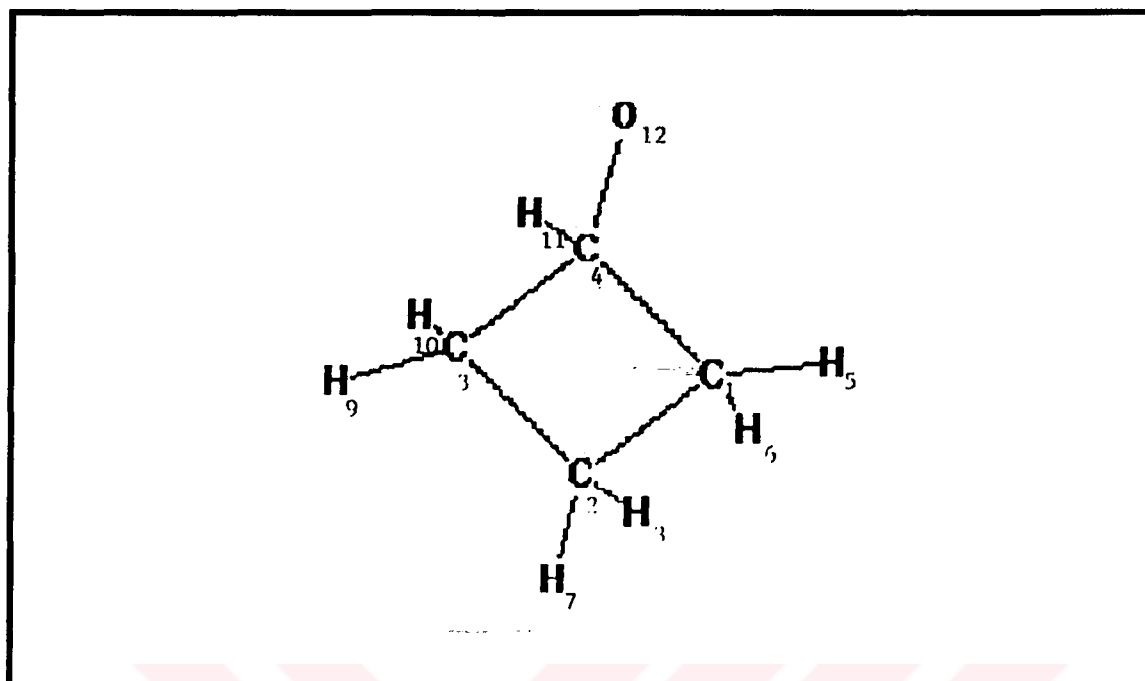
UHF PM3 PRECISE GNORM=0.1

XX	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.000000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.000000	1	90.000000	1	0.000000	0	1	2	0
C	1.000000	1	90.000000	1	180.000000	1	1	3	2
C	1.000000	1	90.000000	1	180.000000	1	1	4	3
H	1.080000	1	110.000000	1	-120.000000	1	2	3	4
H	1.080000	1	110.000000	1	120.000000	1	3	2	4
H	1.080000	1	110.000000	1	-120.000000	1	3	2	4
H	1.080000	1	110.000000	1	120.000000	1	4	3	5
H	1.080000	1	110.000000	1	-120.000000	1	4	3	5
H	1.080000	1	110.000000	1	120.000000	1	5	4	2
O	1.400000	1	110.000000	1	-120.000000	1	5	4	2
H	0.960000	1	109.500000	1	180.000000	1	12	5	11
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

Ek 3.26 (a) γ -Hidroksisiklobutil radikalinin geometrik modeliEk 3.26 (b) γ -Hidroksisiklobutil radikalinin Z-matrisi

UHF PM3 PRECISE GNORM=0.1

XX	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.000000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.000000	1	90.000000	1	0.000000	0	1	2	0
C	1.000000	1	90.000000	1	180.000000	1	1	3	2
C	1.000000	1	90.000000	1	180.000000	1	1	4	3
H	1.080000	1	110.000000	1	120.000000	1	2	3	4
H	1.080000	1	110.000000	1	-120.000000	1	2	3	4
H	1.080000	1	110.000000	1	-120.000000	1	3	2	4
H	1.080000	1	110.000000	1	120.000000	1	4	3	5
H	1.080000	1	110.000000	1	-120.000000	1	4	3	5
H	1.080000	1	110.000000	1	120.000000	1	5	4	2
O	1.400000	1	110.000000	1	-120.000000	1	5	4	2
H	0.960000	1	109.500000	1	180.000000	1	12	5	11
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0



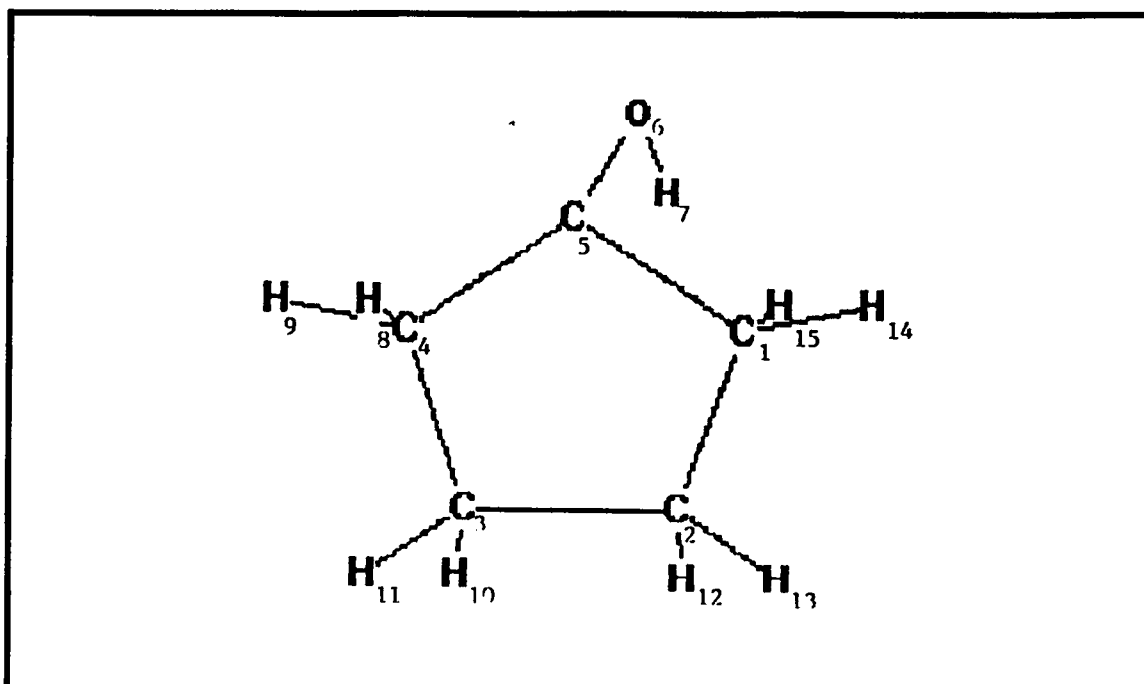
Ek 3.27 (a) Siklobutoksil radikalinin geometrik modeli

Ek 3.27 (b) Siklobutoksil radikalinin Z-matrisi

UHF PM3 PRECISE GNORM=0.1

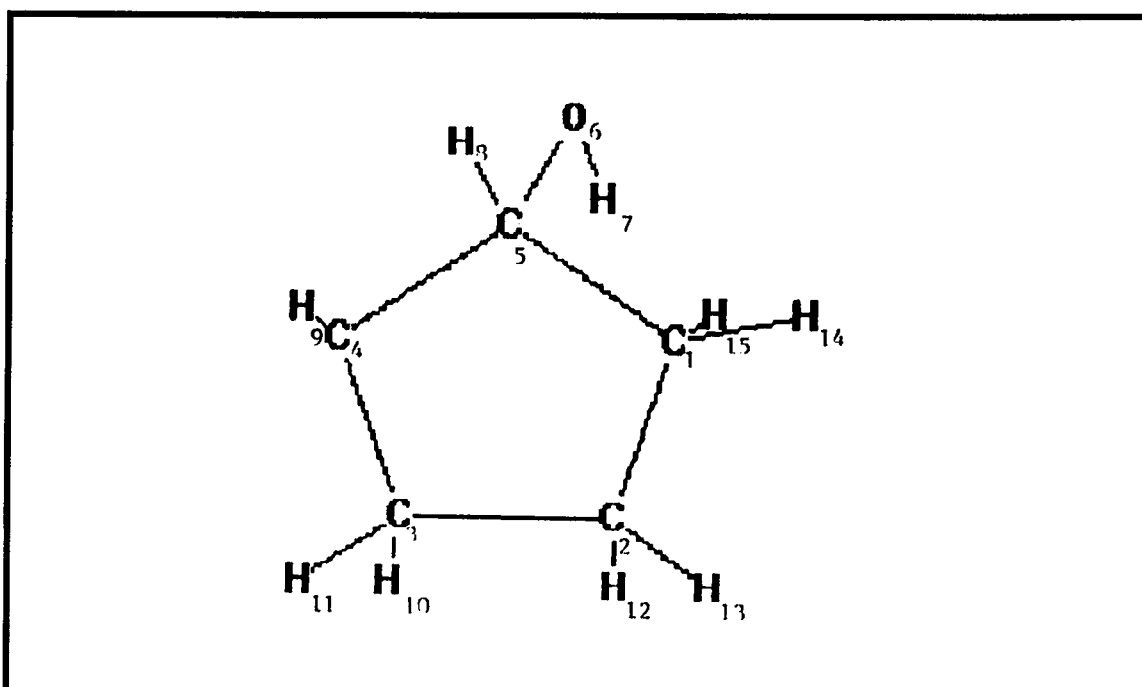
XX	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.000000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.000000	1	90.000000	1	0.000000	0	1	2	0
C	1.000000	1	90.000000	1	180.000000	1	1	3	2
C	1.000000	1	90.000000	1	180.000000	1	1	4	3
H	1.080000	1	110.000000	1	120.000000	1	2	3	4
H	1.080000	1	110.000000	1	-120.000000	1	2	3	4
H	1.080000	1	110.000000	1	120.000000	1	3	2	4
H	1.080000	1	110.000000	1	-120.000000	1	3	2	4
H	1.080000	1	110.000000	1	120.000000	1	4	3	5
H	1.080000	1	110.000000	1	-120.000000	1	4	3	5
H	1.080000	1	110.000000	1	120.000000	1	5	4	2
O	1.400000	1	110.000000	1	-120.000000	1	5	4	2
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0



Ek 3.28 (a) α -Hidroksisiklopentil radikalinin geometrik modeliEk 3.28 (b) α -Hidroksisiklopentil radikalinin Z-matrisi

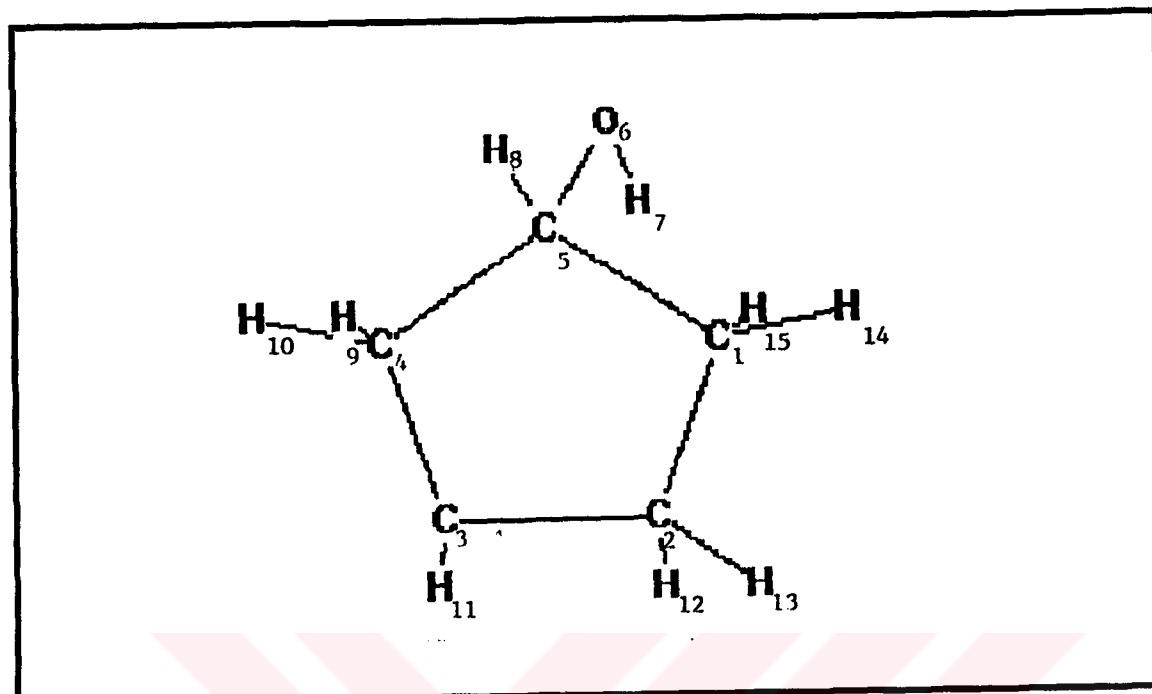
UHF PM3 PRECISE GNORM=0.1

XX	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.210000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.590000	1	61.000000	1	0.000000	0	1	2	0
C	1.590000	1	58.000000	1	180.000000	1	1	3	2
C	1.210000	1	61.000000	1	180.000000	1	1	4	2
C	0.850000	1	90.000000	1	180.000000	1	1	5	3
O	1.420000	1	111.000000	1	-120.000000	1	6	5	2
H	0.960000	1	104.000000	1	57.000000	1	7	6	5
H	1.120000	1	109.500000	1	120.000000	1	5	6	4
H	1.120000	1	109.500000	1	-120.000000	1	5	6	4
H	1.120000	1	109.500000	1	120.000000	1	4	5	6
H	1.120000	1	109.500000	1	-120.000000	1	4	5	6
H	1.120000	1	109.500000	1	-120.000000	1	3	4	2
H	1.120000	1	109.500000	1	120.000000	1	3	4	2
H	1.120000	1	109.500000	1	120.000000	1	2	3	6
H	1.120000	1	109.500000	1	-120.000000	1	2	3	6
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

Ek 3.29 (a) β -Hidroksisiklopentil radikalinin geometrik modeliEk 3.29 (b) β -Hidroksisiklopentil radikalinin Z-matrisi

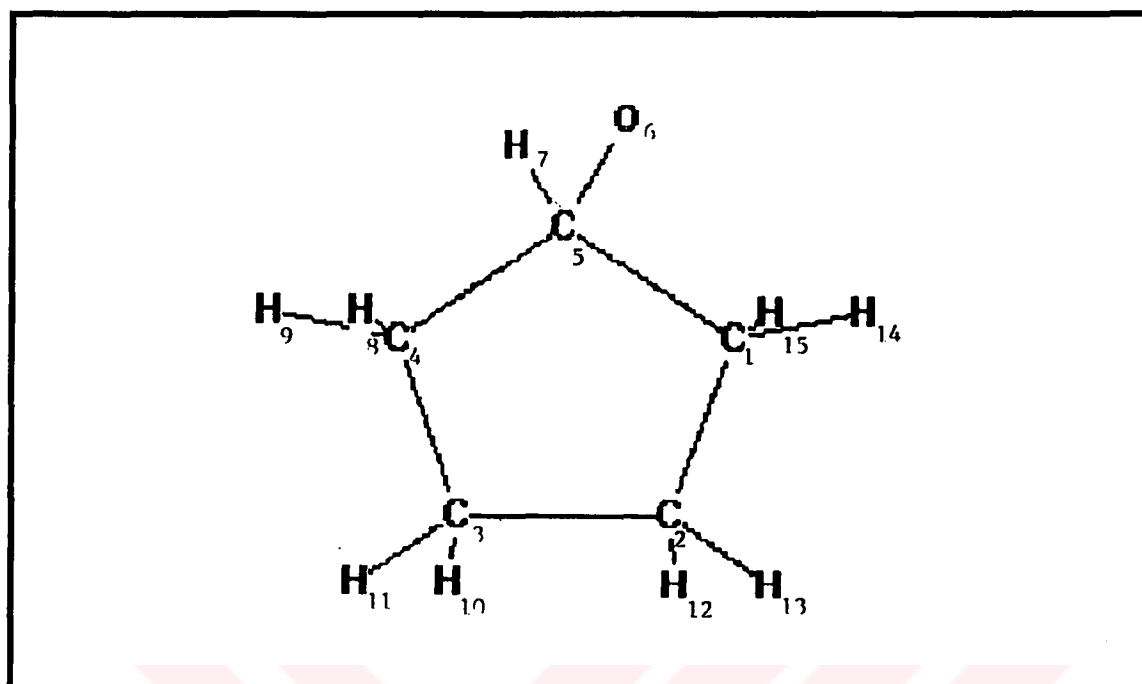
UHF PM3 PRECISE GNORM=0.1

XX	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.210000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.590000	1	61.000000	1	0.000000	0	1	2	0
C	1.590000	1	58.000000	1	180.000000	1	1	3	2
C	1.210000	1	61.000000	1	180.000000	1	1	4	2
C	0.850000	1	90.000000	1	180.000000	1	1	5	3
O	1.420000	1	111.000000	1	-120.000000	1	6	5	2
H	0.960000	1	104.000000	1	57.000000	1	7	6	5
H	1.120000	1	109.500000	1	120.000000	1	6	7	5
H	1.120000	1	109.500000	1	120.000000	1	5	6	4
H	1.120000	1	109.500000	1	120.000000	1	4	5	6
H	1.120000	1	109.500000	1	-120.000000	1	4	5	6
H	1.120000	1	109.500000	1	-120.000000	1	3	4	2
H	1.120000	1	109.500000	1	120.000000	1	3	4	2
H	1.120000	1	109.500000	1	120.000000	1	2	3	6
H	1.120000	1	109.500000	1	-120.000000	1	2	3	6
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

Ek 3.30 (a) γ -Hidroksisiklopentil radikalinin geometrik modeliEk 3.30 (b) γ -Hidroksisiklopentil radikalinin Z-matrisi

UHF PM3 PRECISE GNORM=0.1

XX	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.210000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.590000	1	61.000000	1	0.000000	0	1	2	0
C	1.590000	1	58.000000	1	180.000000	1	1	3	2
C	1.210000	1	61.000000	1	180.000000	1	1	4	2
C	0.850000	1	90.000000	1	180.000000	1	1	5	3
O	1.420000	1	111.000000	1	-120.000000	1	6	5	2
H	0.960000	1	104.000000	1	57.000000	1	7	6	5
H	1.120000	1	109.500000	1	120.000000	1	6	7	5
H	1.120000	1	109.500000	1	120.000000	1	5	6	4
H	1.120000	1	109.500000	1	-120.000000	1	5	6	4
H	1.120000	1	109.500000	1	120.000000	1	4	5	6
H	1.120000	1	109.500000	1	-120.000000	1	3	4	2
H	1.120000	1	109.500000	1	120.000000	1	2	3	2
H	1.120000	1	109.500000	1	120.000000	1	2	3	6
H	1.120000	1	109.500000	1	-120.000000	1	2	3	6
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0



Ek 3.31 (a) Siklopentoksil radikalinin geometrik modeli

Ek 3.31 (b) Siklopentoksil radikalinin Z-matrisi

PM3 PRECISE GNORM=0.1

XX	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.210000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.590000	1	61.000000	1	0.000000	0	1	2	0
C	1.590000	1	58.000000	1	180.000000	1	1	3	2
C	1.210000	1	61.000000	1	180.000000	1	1	4	2
C	0.850000	1	90.000000	1	180.000000	1	1	5	3
O	1.420000	1	111.000000	1	-120.000000	1	6	5	2
H	1.120000	1	109.500000	1	120.000000	1	6	7	5
H	1.120000	1	109.500000	1	120.000000	1	5	6	4
H	1.120000	1	109.500000	1	-120.000000	1	5	6	4
H	1.120000	1	109.500000	1	120.000000	1	4	5	6
H	1.120000	1	109.500000	1	-120.000000	1	4	5	6
H	1.120000	1	109.500000	1	-120.000000	1	3	4	2
H	1.120000	1	109.500000	1	120.000000	1	3	4	2
H	1.120000	1	109.500000	1	120.000000	1	2	3	6
H	1.120000	1	109.500000	1	-120.000000	1	2	3	6
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi	29 Aralık 1967	
Doğum Yeri	İstanbul	
İlkokul	1974-1979	Levent İlkokulu
Lise	1979-1985	Özel Yıldız Lisesi
Lisans	1985-1989	Yıldız Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	1989-1991	Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Programı
Doktora	1991-	Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Programı
Çalıştığı Kurum	1991-	Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Araştırma Görevlisi



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI
ARAŞTIRMA GÖREVLİSİ