

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KUANTUM MEKANİKSEL YARI AMPİRİK
YÖNTEMLERLE ORGAÑOLİTYUM
BİLEŞİKLERİNİN YAPILARININ TAYİNİ**

Kimya Müh. Gülin KOÇTÜRK

**F.B.E Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Bilim Dalında
hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Zekiye ÇINAR

İSTANBUL, 1997



Kaan'a
ve
Serdar'a

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
İÇİNDEKİLER	I
ŞEKİL LİSTESİ	IV
TABLO LİSTESİ	VI
TEŞEKKÜR	VIII
ÖZET	IX
ABSTRACT	X
I. GİRİŞ	1
II. ORGANOLİTYUM BİLEŞİKLERİ	3
2.1. GİRİŞ	3
2.2. ELDE EDİLİŞ YÖNTEMLERİ	4
2.2.1. Metalik Lityum ile Reaksiyonlar	4
2.2.1.1. Metalik Lityumun Hazırlanması	4
2.2.1.2. Organik Cıva Bileşikleri ile Reaksiyon	5
2.2.1.3. Alkil Halojenürler ile Reaksiyon	6
2.2.2. Yer Değiştirme Reaksiyonları	7
2.2.2.1. Metal-Metal Yer Değiştirme Reaksiyonları	7
2.2.2.2. Metal-Halojen Yer Değiştirme Reaksiyonları	7
2.2.2.3. Metal-Hidrojen Yer Değiştirme Reaksiyonları	8
2.3. ÇÖZÜNÜRLÜKLERİ	9
2.4. YAPI VE ÖZELLİKLERİ	10
III. KUANTUM MEKANİKSEL YARI AMPİRİK YÖNTEMLER	15
3.1. GİRİŞ	15
3.2. MOLEKÜLER ORBİTAL TEORİLERİ	16
3.2.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	18
3.2.2. Varyasyon Teoremi	19

	<u>Sayfa No</u>
3.2.2. Atomik Orbitalerin Lineer Kombinasyonu, (LCAO) Yöntemi	19
3.2.4. Hückel Yaklaşımları	21
3.2.5. π Yaklaşımı	22
3.3. YARI AMPİRİK YÖNTEMLER	23
3.3.1. Tarihçesi	23
3.3.2. Diferansiyel Çakışmanın Tümüyle İhmali (CNDO)	24
3.3.3. Diferansiyel Çakışmanın Kısmi İhmali (INDO)	27
3.3.4. İki Atomlu Diferansiyel Çakışmanın İhmali (NDDO)	27
3.3.5. İki Atomlu Çakışmanın Geliştirilmiş İhmali (MNDO)	29
3.3.6. Austin Modeli 1 (AM1)	30
3.3.7. Parametrik Yöntem Numara 3 (PM3)	31
3.3.8. Yarı Ampirik Yöntemlerin Kıyaslanması	32
IV. KURAMSAL ÇALIŞMA	35
4.1. GİRİŞ	35
4.2. KURAMSAL YÖNTEM	36
4.2.1. Programın Çalışma Esası	36
4.2.2. Z-Matrisinin Yazılışı	37
4.3. HESAPLAMALAR	41
V. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	43
5.1. GİRİŞ	43
5.2. OPTİMUM GEOMETRİK YAPILAR	44
5.2.1. Metillityum	49
5.2.2. Metillityum Dimer	51
5.2.3. Metillityum Tetramer	53
5.2.4. Etillityum	57

	<u>Sayfa No</u>
5.2.5. Propillityum	59
5.2.6. Butillityum	62
5.2.7. Pentillityum	65
5.2.8. Allillityum	69
5.2.9. Siklopentadienillityum	72
5.3. OLUŞUM ISILARI	75
5.4. DİPOL MOMENTLER	79
5.5. YÜK DAĞILIMI	81
5.6. ELEKTRONİK ENERJİ DÜZEYLERİ	82
5.7. SONUÇ	90
KAYNAKLAR	93
EKLER	98
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Metalik Lityum Hazırlanması İçin Düzenek	5
Şekil 2.2. Metillityum Şebekesinin Bir Birimi	12
Şekil 2.3. Etillityumun Kristal Yapısı	13
Şekil 4.1. Metillityum Dimerin Geometrik Modeli	39
Şekil 5.1. Metanın Geometrik Yapısı	44
Şekil 5.2. Etanın Geometrik Yapısı	45
Şekil 5.3. Propanın Geometrik Yapısı	46
Şekil 5.4. Butanın Geometrik Yapısı	47
Şekil 5.5. Pentanın Geometrik Yapısı	48
Şekil 5.6. Metillityumun Geometrik Yapısı	49
Şekil 5.7. Metillityum Dimerin Geometrik Yapısı	52
Şekil 5.8. Metillityum Tetramerin Geometrik Yapısı	54
Şekil 5.9. Etillityumun Geometrik Yapısı	57
Şekil 5.10. 1-Propillityumun Geometrik Yapısı	59
Şekil 5.11. 2-Propillityumun Geometrik Yapısı	60
Şekil 5.12. 1-Butillityumun Geometrik Yapısı	62
Şekil 5.13. 2-Butillityumun Geometrik Yapısı	63
Şekil 5.14. 1-Pentillityumun Geometrik Yapısı	66
Şekil 5.15. 2-Pentillityumun Geometrik Yapısı	67
Şekil 5.16. 3-Pentillityumun Geometrik Yapısı	68
Şekil 5.17. Allillityumun Geometrik Yapısı	70
Şekil 5.18. Siklopentadienillityumun Geometrik Yapısı	72
Şekil 5.19. Alkillityum Bileşiklerinin ve Alkanların Oluşum Isılarının Karbon Sayısı ile Değişimi	77
Şekil 5.20. Alkillityum Bileşiklerinin Dipol Momentlerinin Karbon Sayısı ile Değişimi	80

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 5.21. Alkillityum Zincir Modeli	81
Şekil 5.22. Alkillityum Bileşiklerinin ve Alkanların E_{HOMO} Değerlerinin Karbon Sayısı ile Değişimi	86
Şekil 5.23. Alkillityum Bileşiklerinin ve Alkanların E_{LUMO} Değerlerinin Karbon Sayısı ile Değişimi	88
Şekil 5.24. Alkillityum Bileşiklerinin ve Alkanların ΔE Değerlerinin Karbon Sayısı ile Değişimi	89



TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 3.1. Yarı Ampirik Yöntemlerin Ortalama Hatalarının Karşılaştırılması	34
Tablo 4.1. Metillityum Dimerin Z-Matrisi	38
Tablo 4.2. Z-Matrislerinde Kullanılan Geometrik Parametreler	41
Tablo 5.1. Metanın Optimum Geometrik Parametreleri	45
Tablo 5.2. Etanın Optimum Geometrik Parametreleri	45
Tablo 5.3. Propanın Optimum Geometrik Parametreleri	46
Tablo 5.4. Butanın Optimum Geometrik Parametreleri	47
Tablo 5.5. Pentanın Optimum Geometrik Parametreleri	48
Tablo 5.6. Metillityumun Optimum Geometrik Parametreleri	50
Tablo 5.7. Metillityumun Geometrik Parametrelerinin Karşılaştırılması	50
Tablo 5.8. Metillityum Dimerin Optimum Geometrik Parametreleri	52
Tablo 5.9. Metillityum Dimerin Geometrik Parametrelerinin Karşılaştırılması	53
Tablo 5.10. Metillityum Tetramerin Optimum Geometrik Parametreleri	55
Tablo 5.11. Metillityum Tetramerin Geometrik Parametrelerinin Karşılaştırılması	56
Tablo 5.12. Etillityumun Optimum Geometrik Parametreleri	58
Tablo 5.13. Etillityumun Geometrik Parametrelerinin Karşılaştırılması	58
Tablo 5.14. 1-Propillityumun Optimum Geometrik Parametreleri	60
Tablo 5.15. 2-Propillityumun Optimum Geometrik Parametreleri	61
Tablo 5.16. Propillityum İzomerlerinin Geometrik Parametrelerinin Karşılaştırılması	61
Tablo 5.17. 1-Butillityumun Optimum Geometrik Parametreleri	63
Tablo 5.18. 2-Butillityumun Optimum Geometrik Parametreleri	64
Tablo 5.19. Butillityum İzomerlerinin Geometrik Parametrelerinin Karşılaştırılması	65

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 5.20. 1-Pentillityumun Optimum Geometrik Parametreleri	66
Tablo 5.21. 2-Pentillityumun Optimum Geometrik Parametreleri	67
Tablo 5.22. 3-Pentillityumun Optimum Geometrik Parametreleri	68
Tablo 5.23. Pentillityum İzomerlerinin Geometrik Parametrelerinin Karşılaştırılması	69
Tablo 5.24. Allillityumun Optimum Geometrik Parametreleri	70
Tablo 5.25. Allillityumun Geometrik Parametrelerinin Karşılaştırılması	71
Tablo 5.26. Siklopentadienillityumun Optimum Geometrik Parametreleri	73
Tablo 5.27. Siklopentadienillityumun Geometrik Parametrelerinin Karşılaştırılması	74
Tablo 5.28. Alkanların Oluşum Isıları	75
Tablo 5.29. Alkillityum Bileşiklerinin Oluşum Isıları	75
Tablo 5.30. Metillityumun Dimerleşme Enerjisinin Karşılaştırılması	78
Tablo 5.31. Alkillityum Bileşiklerinin Dipol Momentleri	79
Tablo 5.32. Alkillityum Bileşiklerinin Yük Yoğunlukları	81
Tablo 5.33. Alkillityum Bileşiklerinin MO Enerji Düzeyleri	83
Tablo 5.34. Alkillityum Bileşikleri ve Alkanların HOMO ve LUMO Enerjileri	85
Tablo 5.35. Lityum ve Hidrojen Atomlarının Yük Yoğunlukları	91

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanmasında bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren ve beni her an sıcak ilgisiyle yüreklendiren değerli hocam Sayın Prof. Dr. Zekiye ÇINAR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tezimin yazılması ve şekillerinin çizilmesinde emeği geçen arkadaşım Arş Gör. Kadir TURHAN'a, çalışmama katkılarından dolayı sevgili arkadaşım Arş. Gör. Arzu HATIPOĞLU'na, grafik çizimlerinde yardımlarını esirgemeyen Arş.Gör.Dr. Nevim SAN'a, kütüphane çalışmalarında benimle birlikte olan arkadaşım Arş. Gör. Ayfer SARAÇ'a ve maddi ve manevi yardımlarını benden esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

ÖZET

Organolityum bileşikleri reaktifliklerinin yüksek oluşu, kolay hazırlanmaları ve inert çözücülerde çözünür olmaları nedeni ile kimyasal sentezlerde giderek büyük önem kazanmışlardır. Fakat bu bileşikler oldukça karmaşık bir yapıya sahiptirler. Günümüzde yapılarına ilişkin yeterli bilgi mevcut değildir. Organolityum bileşiklerinin oluşum ısıları, dipol momentleri ve iyonizasyon potansiyelleri ile ilgili deneysel veri yok denecek kadar azdır. Bu nedenle, bu bileşikler ile ilgili moleküler orbital hesaplarının yapılması gerekmektedir. Bu hesaplamalar sonucunda bileşiğin hem yapısal hem de enerjisi ile ilgili tüm bilgiler bulunabilmektedir.

Bu çalışmada ; geometrik ve elektronik yapılarını, aynı zamanda karbon-lityum bağının özelliğini belirleyebilmek amacı ile, 13 değişik alkil ve alkenillityum bileşiğinin, MNDO yöntemi ile moleküler orbital hesaplamaları yapılmıştır. Hesaplamalarda öncelikle bileşiklerin moleküler geometrileri optimize edilmiş, optimum parametreler kullanılarak molekülün elektronik enerji hesaplamaları yapılmıştır. İncelenen tüm organolityum bileşiklerinin iyonizasyon potansiyelleri, dipol momentleri, oluşum ısıları, yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve elektronik enerji düzeyleri hesaplanmıştır.

Sonuç olarak ; lityum atomunun boş olan 2p orbitallerinin de bağa katkısı olduğu bulunmuştur. İncelenen bileşiklerin, beklenilenden farklı geometrilerinin karbon-lityum bağının kısmi iyonik karakterinden ve lityumun σ -verici, π -alıcı özelliğinden kaynaklandığı belirtilmiştir. Ayrıca ; lityumun molekülün dayanıklılığına etkisini saptayabilmek için moleküllerin oluşum ısıları ve dipol momentleri birbirleri ile ve aynı sayıda karbon içeren alkanlarla karşılaştırılmıştır. Hesaplama sonuçları, alkil grubundaki karbon atomlarının sayısı cinsinden açıklanmıştır.

ABSTRACT

Organolithium compounds are important reactive intermediates and reagents for a variety of chemical synthesis, because of their extremely high reactivities, easy preparation and solubility in inert solvents. However, these compounds have considerably complex structures, and there is unfortunately not enough structural or energetic information in literature. Reliable experimental data on heats of formation, ionization potentials and dipole moments are rare. Therefore, molecular orbital calculations for these compounds are needed in order to obtain more reliable information.

In this work, molecular orbital calculations have been carried out for 13 different alkyl and alkenyllithium compounds by using MNDO method with the intent to determine their geometric and electronic structures and also the nature of the carbon-lithium bond. In the calculations, the geometries of the molecules have been optimized and the electronic energies have been calculated by using these optimum parameters. For all of the organolithium compounds investigated, ionization potentials, dipole moments, heats of formation, charge densities, electron densities and the energies of the electronic levels have been obtained.

As a result ; it has been determined that the empty 2p orbitals of lithium atom also take place in the bonding. The unexpected geometries of the compounds investigated are attributed to the partial ionic character of carbon-lithium bonds and to the σ -donor and π -acceptor characters of lithium. Furthermore ; the heats of formation and dipole moments of the molecules have been compared with each other and also with the corresponding alkane in order to explain the effect of lithium on the stability of the molecule. The results of the calculations have been explained in terms of the number of carbon atoms in the alkyl chain.

BÖLÜM I

GİRİŞ

Organo alkali metal bileşiklerinin sentezi ilk olarak, Grignard bileşiklerinden 14 yıl sonra, 1914 yılında gerçekleştirilmiştir (Weiss, E., 1993). Ancak, 1930 yıllarına kadar, konuya ilişkin, kayda değer bir çalışma yapılmamıştır. Organolityum kimyasındaki önemli gelişmeler Karl Ziegler, Georg Wittig ve Henry Gilman'ın önderliğinde kısa bir süre sonra başlamıştır (Seyferth, D., 1964). Organolityum bileşikleri çok reaktif oluşları, kolay hazırlanabilmeleri ve inert çözücülerde çözünür olmaları nedeni ile büyük ilgi çekmişler ve yaygın olarak sentetik kimyada kullanılmaya başlanmışlardır.

1950 yıllarında, ferrosenin bulunuşundan sonra sadece organolityum değil, genel olarak organometalik kimya büyük önem kazanmıştır. Bu yıllardan sonra, organometalik bileşiklerin yapılarını belirlemek üzere yoğun çalışmalar yapılmaya başlanmıştır (Li, J., et. al., 1992). Organolityum bileşiklerinin yapısal incelemeleri 1960 yıllarında ilk sonuçlarını vermiş, bu bileşiklerin, o yıllarda açıklanması mümkün olmayan son derece karmaşık yapılarının olduğu anlaşılmıştır (Weiss, E., 1993). Organolityum bileşikleri sentetik kimyada kullanıldıklarından, reaksiyon mekanizmalarını belirleyebilmek için elektronik ve geometrik yapılarının detaylı olarak

bilinmesi gereklidir. Ancak, günümüzde dahi yapılarına ilişkin deneysel bilgi yok denecek kadar azdır (Anders, E., et.al., 1993). Bu nedenle ; bu bileşiklerin geometrik ve elektronik yapılarını açıklayabilmek için moleküler orbital, MO hesaplarının yapılması zorunlu olmuştur.

Organolityum bileşiklerinin elektronik ve kimyasal yapısını belirleyebilmek için, günümüzde, ab initio ve yarı-ampirik yöntemler olmak üzere, kullanılabilir iki ayrı kuantum mekaniksel hesaplama tekniği bulunmaktadır. Ab initio yöntemler, maliyetlerinin çok yüksek oluşları ve hesaplama için uzun bir süreye gerek duymaları nedeni ile ancak çok küçük moleküllere uygulanabilmektedirler. Yarı-ampirik yöntemler ise daha kısa bir sürede çok büyük moleküller için dahi her türlü bilgiyi hesaplayabilecek kapasitededirler. Son yıllara kadar, yarı-ampirik yöntemlerden sadece MNDO yöntemi lityum atomuna ait parametreleri içeriyordu. SINDO/1 yöntemi de organolityum bileşikleri için uygun bir yöntem olmasına karşın, elde yeterli deneysel bilgi olmadığından güvenilir sonuçlar vermemektedir (Li, J., et. al., 1992). Bu nedenle ; MNDO organolityum bileşikleri için en uygun yöntem olarak kabul edilmiştir (Bauer, W., et. al., 1991, Pratt, L.M., et. al., 1995). Son yıllarda ise PM3 yöntemi de organolityum bileşikleri için kullanılabilir düzeye getirilmiştir (Anders, E., et. al., 1993). Bugün, deneysel çalışmalar (Andrews, L., 1967, McKeever, L.D., et.al., 1969, Neugebauer, W., et. al., 1980, Dietrich, H., 1981, Williard, P.G., et. al., 1986, Arnett, E.M., et. al., 1990, Steinborn, D., 1992) yanı sıra, organolityum bileşiklerinin yapılarını belirlemek için yapılmış ve yapılmakta olan teorik çalışmalar (Clark, T., et. al., 1978, Decker, G., et. al., 1983, Würthwein, E.U., et. al., 1983, Waterman, K.C., et. al., 1983, Romesberg, F.E., et. al., 1992, Koch, R., et. al., 1993, Pratt, L.M., et. al., 1995) da mevcuttur.

Bu çalışmada, geometrik ve elektronik yapılarını belirleyebilmek için 13 adet alkillityum ve alkenillityum bileşiğinin MNDO yöntemi ile moleküler orbital hesapları yapılmıştır. Aynı sayıda karbon atomu içeren alkanlar için de aynı hesaplamalar yapılarak lityum atomunun etkisi ve C-Li bağının özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır.

BÖLÜM II

ORGANOLİTYUM BİLEŞİKLERİ

2.1. GİRİŞ

Organo alkali metal bileşikleri ilk olarak 1914 yılında Grignard bileşiklerinin keşfinden 14 yıl sonra bulunmuşlardır. Bu konuda ilk yayın Wilhelm Schlerk tarafından yapılmıştır (Weiss, E., 1993). 1930 yıllarına kadar organo alkali metal bileşikleri konusunda büyük bir gelişme olmamıştır. Organolityum kimyasındaki en büyük başarı kısa bir süre sonra ortaya çıkmıştır. Bu konuda çalışanlar Karl Ziegler, Georg Wittig, Henry Gilman'dır (Cotton, F.A., et al., 1976). Lityum bileşiklerinin asıl ilgi çekici tarafı sentetik kimyada kullanılmalarıdır (Steinborn, D., 1992 ; Hall, P.L., et al., 1991). Bu maddeler kısa sürede Grignard bileşiklerine benzeyen bir önem kazanmışlardır. 1950'li yılların başlarında ferrosen'in bulunmasını takiben organometalik kimya kimyanın en hızlı gelişen kolu olmuştur ve teorik çalışmalar için büyük olanaklar yaratmıştır (Li, J., 1992 ; Lambert, C., et al., 1994 ; Anders, E., et al., 1993). 1960'lı yıllarda yapılarına ilişkin araştırmalar gerçekleştirilmiştir ve o günden bu yana yeni ve beklenilmeyen ilginç sonuçlar elde edilmiştir.

2.2. ELDE EDİLİŞ YÖNTEMLERİ

Organolityum bileşikleri, çoğunlukla metalik lityumdan başlayarak veya yer değiştirme reaksiyonları ile elde edilirler (Coates, G.E., 1967).

2.2.1. Metalik Lityum ile Reaksiyonlar

Metalik lityumun temin edilebileceği, en kolay kaynak mineral yağ içindeki dağılımı veya lityum teli halindedir. Küçük miktarlarda reaktiflerin hazırlanması gerektiğinde, parçalar halindeki metali kullanmak her zaman daha ekonomiktir. Ancak, reaksiyon gerçekleştirilmeden önce metal yüzeyinde bulunabilecek oksit, karbonat veya nitrür tabakalarının temizlenmesi gereklidir.

2.2.1.1. Metalik Lityumun Hazırlanması

Metalik lityumun hazırlanması için genel olarak kullanılan yöntem, belirli bir parça lityumu levha haline getirmektir. Bu levha daha sonra hekzan veya benzeri bir çözücü ile temizlenir. Temizlenmiş olan metal levha mümkün olduğunca çabuk parçalara ayrılır ve lityum parçaları bekletilmeden, reaksiyonu başlatmak üzere reaksiyon kabına atılır. Bu işlem gerçekleştirilirken oksijenden arındırılmış kuru azot atmosferinin olması gereklidir.

Metalik lityumun hazırlanması için kullanılan başka bir yöntem, inert bir yağ içinde ergimiş metali karıştırmaya dayanır. Bu amaçla Şekil 2.1 de gösterilmiş olan düzenek kullanılır. Tartılmış lityum parçaları balon içinde, parafin yağı üzerinde yüzmeye bırakılır. Karıştırıcı, ergimiş lityumla reaksiyona girmeyen tantal telinden yapılmıştır. Azot sıcak lityumla reaksiyona girdiği için, bu işlem sırasında bir argon atmosferinin olması gereklidir. Metalin tamamı sıvı hale geçinceye kadar yağ ve lityum ısıtılır. Metal ergidikten bir kaç saniye sonra küçük parçalar halinde lityum katılaşır. Balonun içindekiler 40-50 °C ye kadar soğutulur. Bu arada ortamda bulunan kir

ve korozyon ürünleri balonun dibine çöker ve balonun dibindeki musluktan yağ ile birlikte dışarı alınır. Bu şekilde hazırlanan lityum tanecikleri bütün çözücü yüzeylerinde yüzebilirler. Bunlar daha sonra uygun çözücüyle yıkanır ve kuru azot atmosferinde reaksiyon kabına atılırlar.



Şekil 2.1. Metalik lityum hazırlanması için düzenek (Coates, G.E., 1967)

2.2.1.2. Organik Cıva Bileşikleri ile Reaksiyon

Organolityum bileşikleri, bir sentezde kullanılmaktan çok tek başlarına izole edilmek istenirlerse, metalik lityumun organik cıva bileşikleri ile reaksiyonundan faydalanılır. Bu yöntemde reaksiyonun tamamlanabilmesi için aşırı miktarda lityum kullanılması gereklidir.



Reaksiyon ortamında inert bir çözücünün bulunması şarttır. Çözücü olarak genellikle benzen kullanılır. Bazen eter de kullanılmaktadır, fakat bu durumda reaksiyon ürününün hiç bekletilmeden alınması gereklidir. Reaksiyon süresince metal yüzeyinin temiz kalması için karışım cam parçacıkları beraberinde sürekli karıştırılır. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$

gibi katı ürünler kristallenerek karışımdan ayrılırlar ve filtre edilirler. $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Li}$ gibi sıvı ürünler ise vakumda çözücünün buharlaştırılması ile elde edilirler. Eşitlik (2.1) ile gösterilen reaksiyon reversibldır. RLi un aşırı cıva ile karıştırılması sonucunda R_2Hg oluşur. Bu yöntem genellikle fenillityumun halojensiz eter çözeltilerini elde etmek amacıyla kullanılır.

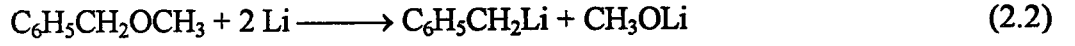
2.2.1.3. Alkil Halojenürler ile Reaksiyon

Organolityum bileşikleri, lityum metali ve alkil halojenürler ile reaksiyon sonucu elde edilebilirler. Fakat bu yöntemin en güç yanı elde edilen üründen halojenin uzaklaştırılmasıdır. Etilityum, etilbromürün lityum ve penten (veya pentan) karışımına ilavesi ile elde edilebilir. Etilbromürün sürekli olarak 3-4 saat süresince ve çok yavaş ilavesi sonucunda, bu reaksiyondan çok iyi verim alınır. Reaksiyon sonucunda elde edilen ilk ürünler lityum bromür ve etillityumdan oluşan bir çökelektir. Etilityum penten (veya pentan) içinde çok az çözünür, fakat oda sıcaklığında benzen içindeki çözünürlüğü pentana kıyasla on katı fazladır. Bu nedenle benzende çözümlenerek kolaylıkla lityum bromürden ayrılır ve daha sonra kristallendirilir.

Metillityum, etillityumun $5\text{-}10\text{ }^\circ\text{C}$ de benzen içinde metil iyodür ile reaksiyonu sonucu elde edilir. Birkaç saniye içinde ince beyaz bir çökelek oluşur, fakat bu çökelek % 5 oranında, iyodür içerir. $n\text{-Butillityum}$ ve aril iyodürler arasındaki yer değiştirme reaksiyonu lityum arillerin hazırlanması için daha uygun bir yöntemdir. Fenillityum reaksiyon karışımından çökerek ayrılır. Öncelikle eterde çözümlenerek, daha sonra düşük sıcaklıklarda kristallendirilerek % 99.8 oranında saflaştırılabilir.

Bazı organolityum bileşiklerini, çok kolay reaksiyona girdikleri için, halojenürlerden elde etmek mümkün değildir. Örneğin ; benzillityum, benzilchlorür ve lityumun reaksiyonundan elde edilemez. Reaksiyon sonucunda dibenzil meydana gelir. Bu gibi durumlarda reaksiyon eter kullanılarak gerçekleştirilir. Dibenzil eter ve benzil

metil eter tetrahidrofuranda suspansiyon halinde bulunan lityumla $-5-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ da reaksiyona girer.



Dibenzilin oluşmaması için benzil eter, lityum süspansiyonuna yavaşça ilave edilir ve sonuçta elde edilen benzillityum konsantrasyonu 0.2 M olur.

2.2.2. Yer Değiştirme Reaksiyonları

Organolityum bileşiklerinin elde edilmesi için kullanılan başlıca 3 çeşit yer değiştirme reaksiyonu bulunmaktadır (Seyferth, D., 1964, Coates, G.E., 1967).

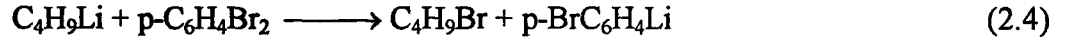
2.2.2.1. Metal-Metal Yer Değiştirme Reaksiyonları

Bu tür reaksiyonlar “Transmetalasyon” olarak da isimlendirilirler. Özellikle ; vinil, allil ve izopropenillityum bileşiklerinin elde edilmesi için kullanılırlar. Fenil ve butillityum, tetravinilkalay ve tetravinilkurşun ile hızla reaksiyona girer. Reaksiyon oda sıcaklığında yarım saat içinde tamamlanır.



2.2.2.2. Metal-Halojen Yer Değiştirme Reaksiyonları

Metal-halojen yer değiştirme reaksiyonlarında, lityum kaynağı olarak n-butillityum kullanılır. Bu reaksiyonlarda, lityum atomu en elektronegatif olan organik radikale bağlanır, diğer bir deyişle en dayanıklı karbanyonu meydana getirecek olan radikale bağlanır.

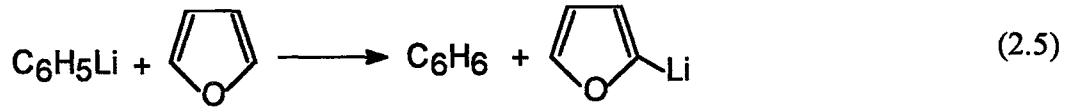


Reaksiyonlarda butillityumun tercih edilmesinin nedeni, butilin elektronegativitesinin düşük oluşudur. Bunun sonucu olarak, özellikle aril halojenürlerle olan reaksiyonun % 100 oranında tamamlanması sağlanır.

Metal-halojen yer değiştirme reaksiyonları kullanılan çözücünden büyük ölçüde etkilenirler. Genel olarak, eter içindeki reaksiyonlar, petrol eterinde gerçekleşen reaksiyonlardan daha hızlıdır.

2.2.2.3. Metal-Hidrojen Yer Değiştirme Reaksiyonları

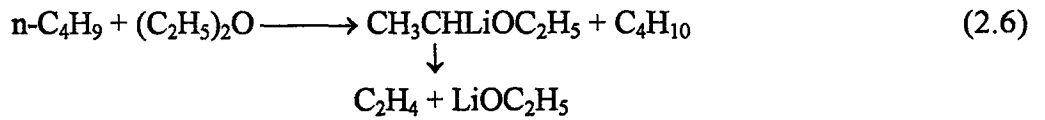
Organolityum bileşiklerinin eldesi için kullanılan yer değiştirme reaksiyonlarının üçüncü şekli metal-hidrojen yer değiştirme reaksiyonlarıdır. Bu reaksiyonlar, aynı zamanda, "metalasyon" olarak da isimlendirilirler. Aşağıda, fenillityum ve furandan 2-furillityum oluşumu örnek olarak gösterilmiştir.



Metal-hidrojen yer değiştirme reaksiyonlarında fenillityum ve n-butillityum kullanılır. Bu reaksiyonlar, organolityumun nükleofilik karakterdeki kısmı olan hidrokarbonun, metallenen bileşiğin bir hidrojen atomuna bağlanması ile gerçekleşirler. Çözücü bu reaksiyonları da büyük ölçüde etkiler. Genellikle, metal-hidrojen yer değiştirme reaksiyonları etil eterde, petrol eterinde olduğundan daha büyük bir hızla gerçekleşirler. Alkylityum bileşikleri bazik çözücüler içinde çok hızlı reaksiyona girerler. Bunun nedeni, bazik çözücü içinde, metale bağlı olan karbon atomunun negatif elektrik yükünün fazla oluşudur.

2.3. ÇÖZÜNÜRLÜKLERİ

Organolityum bileşiklerinin hazırlanması ve kullanılmasında en uygun çözücünün seçilmesi oldukça büyük önem taşır (Crompton, T.R., 1973, Seyferth, D., 1964). Eterler bir çok organolityum bileşikleri ile çok çabuk reaksiyona girerler. Fakat reaksiyon hızlarında büyük farklılıklar vardır. Metillityum ve fenillityum genellikle dietileter içinde hazırlanır. n-Butillityum ise diğer lityum bileşiklerinin hazırlanması için bir aracı olarak kullanılır. Dietiletere karşı yaygın organolityum bileşikleri arasında en kararlı olanı metillityumdur : 0.54 M çözeltisinin konsantrasyonu bir yıl sonra 0.14 M olmuştur. Fenillityum daha az karalıdır. 0.4 M çözeltisi oniki gün sonra 0.2 M'a düşmüş, otuz gün sonra ise konsantrasyonu 0.09 M olmuştur. Fenillityum % 70 hidrokarbon içeren eter-hidrokarbon karışımlarında daha karalıdır ve bu tür karışık çözücülerde en az bir yıl saklanabilir. n-Butillityumun konsantrasyonu dietil eter içinde 25 °C de bir haftada başlangıçtaki değerinin yarısına düşer. Genelde n-butillityumu buzdolabında saklamak daha avantajlıdır. Sekonder ve tersiyer alkililyum bileşikleri eter içerisinde daha az karalıdır. Dietil eterdeki kararlılık sıralaması şöyledir : t-butil < s-butil ≅ izopropil ≅ sikloheksil < izobutil < n-propil < etil < n-butil < n-pentil < 1-naftil < fenil < p-dimetilaminofenil < p-bifenil < metil. Çözücü ile meydana gelen reaksiyon esas olarak, α karbon atomuna nükleofilik saldırı ve bunu takip eden olefin eliminsasyonu reaksiyonudur (Coates, G.E., 1967).



Alkililyum bileşikleri tetrahidrofurana dietileterden daha hızlı reaksiyona girerler. Bunun nedeni, bazik çözücünün lityuma bağlı olan karbon atomunun karbanyon, diğer bir deyişle nükleofilik karakterini arttırmasıdır.

n-Butillityum parafin hidrokarbonlarında, eterdeki haline göre daha çok kararludur. Bu bileşimin derişik çözeltileri saf hekzan ve heptan içerisinde günümüzde ticari olarak mevcuttur. Hava ve nemden korunursa uzun süre bozulmadan saklanabilir. Butillityum çözeltilerinde tortu oluşmaması oksijenin dışlandığını göstermez.

Alkillityum çözeltilerinin hava ve nemden korunması oldukça önemlidir. Hava ve nem sadece organolityum bileşiklerine zarar vermekle kalmaz, daha da önemlisi hava ve nem etkisi ile oluşan lityum alkoksidler, alkillityum bileşiklerinin ayrışmalarına neden olur. Bu gerçek sadece n-butillityum için değil, sekonder ve tersiyer alkillityum bileşikleri için de önemlidir. Örneğin ; t-butillityum çözeltileri termik ayrışmadan kaynaklanan büyük bir kayıp olmaksızın hekzan içinde kaynatılabilir. Fakat, ortamda butoksit bulunursa kolayca ayrışır.

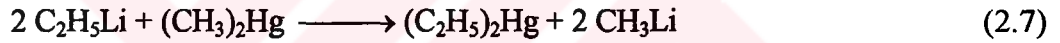
2.4. YAPI VE ÖZELLİKLERİ

Alkillityumların kimyasal bileşimi ve bunların bağ yapıları, yıllardır organometalik kimyanın en çok ilgilendiği konulardan biri olmuştur. T.L. Brown ve R. West'in spektroskopik çalışmaları bu konuya büyük bir açıklık getirmiştir (Coates, G.E., 1967). Bu çalışmalar metillityum ve etillityumun kristal yapı analizlerini kapsar. Alkillityumların elektron eksikliği olan oligomerler halinde buldukları artık bilinmektedir. Bu bileşikler berilyum, magnezyum ve alüminyum alkilerine benzerlik gösterirler.

Alkillityum bileşiklerinin ilginç yapıları ve özellikleri içerdikleri C-Li bağından kaynaklanmaktadır (Lambert, C., et. al., 1994). Bu bağlar elektron eksikliği olan bağlardır. Lityum atomu pozitif, bağlı olduğu karbon atomu ise negatif elektrik yüküdür. Bu nedenle, alkillityumlar karbanyon özelliği gösterirler (Lambert, C., et. al., 1994). Yapılan teorik çalışmalar C-Li bağının büyük ölçüde % 57-80 iyonik karakterde olduğunu göstermiştir (Würthwein, E.U., et. al., 1983, Lambert, C., et. al., 1994). Bağın çok az kovalent karakteri vardır.

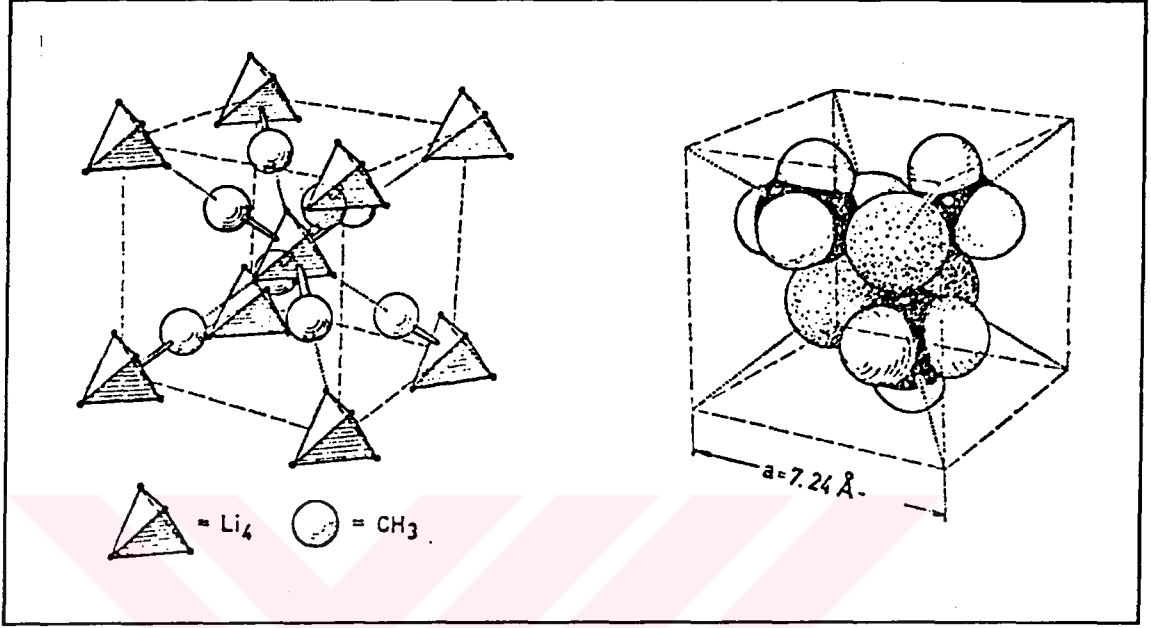
Metil alkali metal bileşiklerinin yapılarının tayinine 1964 yılında metillityum ile başlanmıştır (Weiss, E., 1993). Tek kristalleri mevcut olmadığından X-ışınları toz yöntemleri uygulanmıştır. Metil ve etillityumun her ikisi de Li_4C_4 şebekesine sahip tetramerler meydana getirirler (Pratt, L.M., et. al., 1995). Metillityumun tetramerleri iç merkezli kübik şebekeler oluştururlar. Bir şebeke birimi 8 molekülden oluşur. Hidrojen atomlarının yerleri incelendiğinde metil gruplarının piramidal bir yapıları olduğu anlaşılmıştır. Her tetramer sekiz komşusu ile etkileşir ve karbonun koordinasyon sayısı yedi olur. Bu üç boyutlu şebeke yapısı nedeni ile metillityum ergimez ve uçuculuğu oldukça düşüktür. Bu etkileşimlerin kuvveti etillityumda büyük ölçüde bir azalma gösterir (Weiss, E., 1993).

Metillityum, benzen veya petrol eterinde aşağıdaki reaksiyonlar ile çökeltilir ;



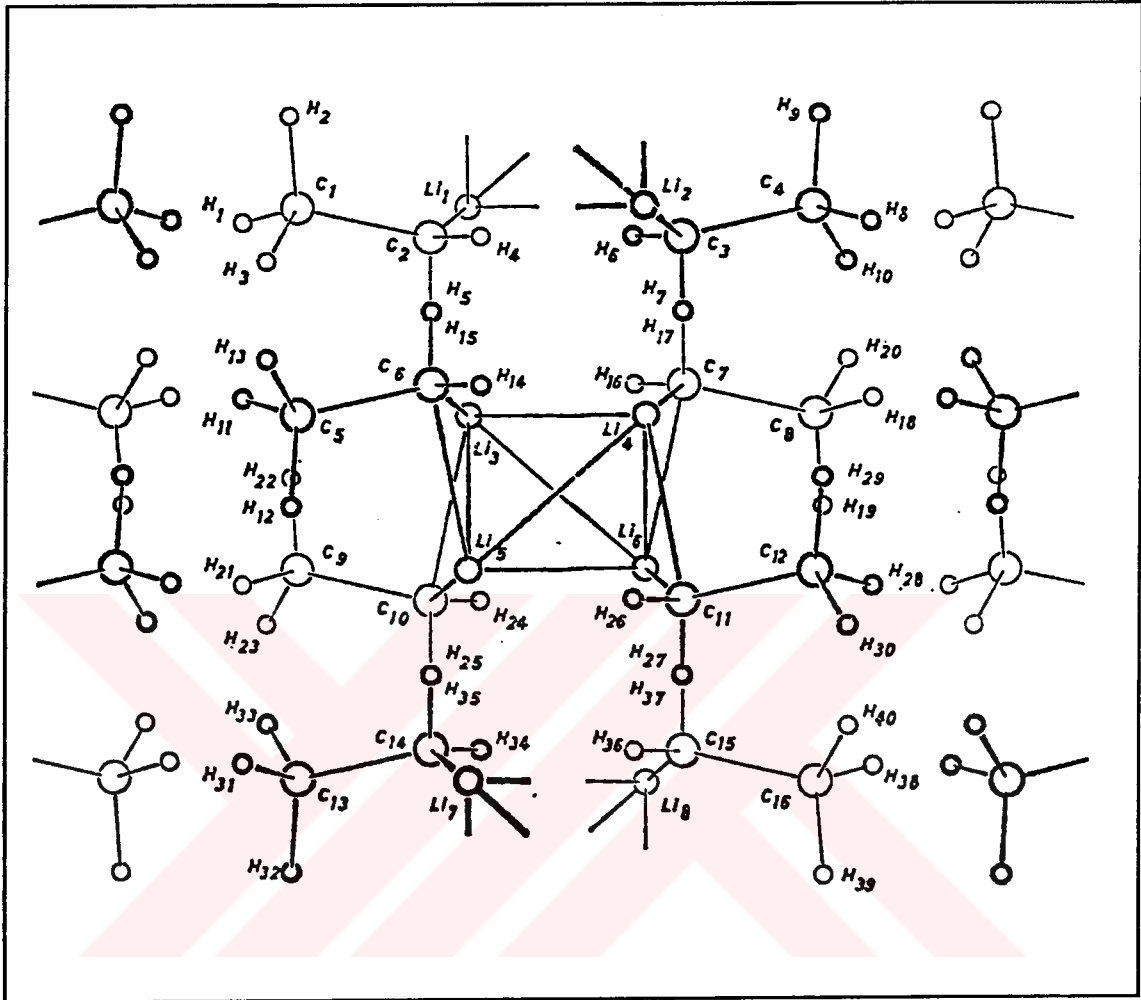
Bu çökelek beyaz toz halinde mikrokristallerden oluşmuştur (Coates, G.E., 1967). Eşitlik (2.7) ve (2.8) ile gösterilen reaksiyonlar, etil grupları ile kirlenmiş ürünler verme eğilimindedirler. Sonuçta oluşan katı, elektron eksikliği olan polimerik yapıda olmasına rağmen, bu katının eterdeki çözeltilerinin karbanyon içermeye olasılığı yok gibidir.

Metillityumun, hidrokarbon çözücüler içindeki çözünürlüğü çok düşüktür. Kristal yapısı Şekil 2.2 de gösterilmiştir. Birbirine bitişik tetramerlerdeki metil grupları lityum atomlarına çok yakındır. Her metil grubu, kendi bulunduğu tetramerdeki 3 lityum atomuna çok yakındır. Komşu tetramere olan uzaklığı ise 5-10 pm daha fazladır (Weiss, E., 1993). Bu da metillityumun uçuculuğunun ve çözünürlüğünün düşük olmasına yol açar. Metillityumdaki bütün hidrojen atomlarının, metil grupları tarafından değiştirilmesi t-butillityum verir ve tetramerler arasındaki etkileşimi büyük oranda azaltır.



Şekil 2.2. Metillityum şebekesinin bir birimi (Coates, G.E., 1967)

Etillityumda, metillityuma benzeyen fakat daha az simetrik olan dimer ve tetramerler meydana getirir (Weiss, E., 1993). Her bir tetramer, birbiri ile bağlantılı iki adet dimer içerir ve Şekil 2.3 de görüldüğü gibi bunlar birbiri ile iç içe geçmiş bir düzgün dörtyüzlü oluştururlar. Herbir tetramer çevresindeki tetramer birimlerine bağlıdır ve levha benzeri bir yapı oluştururlar (Dietrich, H., 1981, Pratt, L.M., et. al., 1995). Bu nedenle kristal haldeki etillityum, mika gibi kolayca bükülebilir. Herhangi bir tetramerde, komşu tetramerler dikkate alınmaz ise karbonun koordinasyon sayısı altı olur. Fakat komşu tetramerler arasında bir etkileşim vardır. Bu etkileşimler dikkate alındığında metilen grubundaki karbon atomlarının koordinasyon sayısı yedi olur. Benzer olarak lityumun koordinasyon sayısı da yedi olarak kabul edilebilir. Birbirlerine kuvvetli bağlarla bağlanmış iki dimer içeren zayıf bağlı tetramerlerden oluşan bu yapı bir polimer olarak da tanımlanabilir.



Şekil 2.3. Etililyumun kristal yapısı (Coates, G.E., 1967)

Polimerlerin molekül ağırlıkları ve polimer çözeltilerinin akıcılıkları arasındaki ilişkilerin avantajlarından yararlanılarak, alkililyum ile stiren veya izoprenin polimerizasyonundan oluşan, uzun alkililyum zincirlerinin molekül ağırlıklarının incelenmesi mümkün olmuştur. Bu teknik ile lityum içeren polimerlerin, verici çözücülerde monomer, hidrokarbonlar içinde ise dimer oldukları gösterilmiştir (Coates, G.E., 1967).

Organolityum bileşikleri sadece eterde değil aynı zamanda benzen ve parafin hidrokarbonlarında da çözünebilirler. Oksijen ve neme oldukça duyarlıdırlar. Bu nedenle azot altında vakumda veya inert bir atmosferde tutulmaları gerekir (Coates, G.E., 1967).

n-Propillityum ve n-butillityum oda sıcaklığında sıvıdırlar. n-Butillityum 80-90°C de iyi bir vakumda distile edilebilir. Fakat distilasyon sırasında bir miktar ayrışma da gerçekleşir. Hem 1-butillityum ve hem de 2-butillityum -76 °C ye soğutulduklarında akışkanlıkları azalır, fakat donmaz. n-butillityum yaklaşık 100 °C de yavaşca ayrışır, 150 °C de ise hızla ve tamamen ayrışır. n-Butillityumun termik ayrışması için aktivasyon enerjisi 31 kcal mol⁻¹ dir.

n-Butillityum ve etillityumun yanma ısıları 11.273 kcal g⁻¹ ve 11.549 kcal g⁻¹ olarak ölçülmüştür. Alkillityumlarda buhar basıncı ile ilgili çok az bilgi vardır. n-Butillityumun buhar basıncı 60 °C de 4.5x10⁻⁴ mmHg, 70 °C de ise 2x10⁻³ mmHg olduğu bildirilmiştir ki bu oldukça büyük bir değerdir. Etillityumun buhar basıncı 25-60 °C aralığında $\log P(\text{mmHg}) = 16.28 - 6090/T$ eşitliği ile gösterilir. Süblimleşme ısısı ise 27.9 ± 0.2 kcal mol⁻¹ dir (Coates, G.E., 1967).

BÖLÜM III

KUANTUM MEKANİKSEL YARI AMPİRİK YÖNTEMLER

3.1. GİRİŞ

Günümüzde moleküllerin özelliklerini incelemek için kullanılmakta olan başlıca 2 teorik yöntem bulunmaktadır. Bunlardan biri moleküler mekanik, diğeri ise moleküler orbital hesaplamalarıdır. Moleküler orbital hesaplamaları ise kendi içinde ikiye ayrılır ;

- 1) Yarı Ampirik Yöntemler
- 2) Ab initio Yöntemleri

Ab initio yöntemleri oluşum ısılarını hesaplamak yönünden ve optimize moleküler geometrileri bulmak bakımından deneysel çalışma sonuçları kadar hassas ve doğru sonuçlar verir. Bu sonuçlar yardımı ile geçiş konumları ve uyarılmış haller de hesaplanabilir.

Ab initio yöntemlerin tek olumsuz yanı bilgisayar kaynakları bakımından çok yüksek maliyetler gerektirmeleridir.

Diğer taraftan moleküler mekanik yöntemler oldukça hızlı yöntemlerdir, enzimler gibi çok büyük moleküler sistemleri dahi kolaylıkla hesaplayabilirler. Bazı moleküler mekanik yöntemler, özellikle hidrokarbonlar için ab initio yöntemleri kadar hassas ve doğru sonuçlar verirler. Fakat moleküler mekanik yöntemleri genellikle normal haldeki sistemlerle ilgili parametreler kullanırlar ve sonuç olarak bağ oluşumu-bağ kırılması işlemlerine ilişkin geometrileri bulamazlar.

Yarı ampirik yöntemler bu iki yöntem arasında yer alır. Moleküler mekanik yöntemleri gibi deneysel olarak belirlenmiş parametreleri kullanırlar. Ab initio yöntemleri gibi esas olarak kuantum mekaniksel yöntemlerdir. Yarı ampirik yöntemlerle ab initio yöntemleri arasındaki esas fark yarı ampirik yöntemlerde büyük ölçüde yaklaşımların yapılmış olmasıdır. Bu yaklaşımlar sonucu yarı ampirik yöntemlerde çok büyük sayıdaki terimin hesaplanmasına gerek olmaz, bu arada yaklaşımlarda kullanılması gereken parametreleri, deneysel bilgiye dayanarak kullanıyor olması yöntemin kimyasal açıdan hassas ve güvenilir olmasını sağlar.

Teorik hesaplamaların en büyük avantajı, molekülün yapısı, dipol moment, oluşum ısı, yük yoğunluğu ve iyonizasyon potansiyeli gibi özelliklerini bir tek hesaplamayla bulabilmeleridir (Stewart, J.J.P., 1990).

3.2. MOLEKÜLER ORBİTAL TEORİLERİ

Kuantum mekaniğinde dalga fonksiyonu, sistemin konumunu tanımlayan bir fonksiyondur ve sadece sistemin koordinatlarına ve zamana bağlıdır. Dalga fonksiyonu, koordinatlara ve zamana bağlı olan iki ayrı fonksiyonun çarpımı olarak yazılabilir. Sistemin özellikleri çoğunlukla zamandan bağımsız olduğu için dalga fonksiyonu sadece koordinatlara bağlı olarak yazılabilir.

Bir sistem için Schrödinger eşitliği genel olarak;

$$H \psi = E \psi \quad (3.1)$$

ile gösterilebilir. Bu eşitlikte;

H : Hamilton operatörü

E : Sistemin toplam enerjisi

ψ : Dalga fonksiyonudur.

Hamilton operatörü, sistemlerin toplam enerji operatörü olup, dalga fonksiyonu ve sistemin toplam enerjisini bulmak için kullanılır. Dalga fonksiyonu, Hamilton operatörünün öz fonksiyonu, sistemin enerjisi ise özdeğeridir (Çınar, Z., 1988).

Moleküler orbital hesaplamaları, en düşük enerjili atomik orbitallerin kombinasyonuna dayanır. Bu da (LCAO) olarak bilinen atomik orbitallerin lineer kombinasyonu yöntemidir. Atomların veya moleküllerin enerjileri hakkında bilgi edinebilmek için Schrödinger denkleminin çözülmesi gereklidir.

N elektronlu ve M çekirdek içeren bir molekülde Hamilton operatörü :

$$H = - \sum_{i=1}^N (1/2 M_i) \bar{V}_i^2 - \sum_{A=1}^M (1/2 M_A) \bar{V}_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M Z_A / r_{iA} + \sum_{i=1}^N \sum_{J>1}^N 1 / r_{ij} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M Z_A Z_B / R_{AB} \quad (3.2)$$

şeklinde yazılabilir (Hanna, 1981). Aynı zamanda Hamilton operatörü

$$H = T_n + T_e + V \quad (3.3)$$

olarak da yazılabilir. Burada ;

T_e : Elektronun kinetik enerjisi

T_n : Çekirdeğin kinetik enerjisi

V : Potansiyel enerji'dir.

Basit bir molekül için dahi kuantum mekaniği prensipleri kullanılarak hesapların yapılması ve belirli sonuçların elde edilmesi oldukça zordur. Bu nedenle hesaplamaların yapılabilmesi için çeşitli yaklaşımların yapılması gerekmektedir. Bunlar aşağıda sırayla anlatılmıştır.

3.2.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Kuantum mekaniği prensipleri kullanılarak yapılacak hesapların, kolaylaştırılması için Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılır. Born-Oppenheimer çekirdeklerin hareketinin, elektronların hareketlerinin yanında ihmal edilebilecek kadar yavaş olduğu esasına dayanır (Lowe, J.P., 1993). Buna göre dalga fonksiyonu,

$$\Psi = \Psi_N \cdot \Psi_e \quad (3.4)$$

şeklinde yazılabilir. Burada,

Ψ_N : Çekirdeklerin hareketini gösteren nükleer dalga fonksiyonu

Ψ_e : Elektronların hareketini gösteren elektronik dalga fonksiyonu

dur. Ψ_N ihmal edilirse moleküler dalga fonksiyonu olarak sadece Ψ_e kullanılabilir.

Born-Oppenheimer yaklaşımının kullanılması ile molekülün enerjisi,

$$E = \int \Psi^* H \Psi d\tau \quad (3.5)$$

eşitliği ile gösterilir. Bu eşitlikte ;

Ψ : Moleküldeki tüm elektronların hareketini gösteren dalga fonksiyonu

H : Çekirdeğin etki alanı içinde hareket etmekte olan elektronların toplam enerji operatörü'dür.

3.2.2. Varyasyon Teoremi

Schrödinger eşitliğinin özelliğinden dolayı, Eşitlik (3.5)'de ψ yerine yaklaşık bir dalga fonksiyonu kullanılır ise (3.6) Eşitliğindeki integralin değeri molekülün normal halindeki enerjisinden daima daha büyük olur.

$$\int \Phi^* H \Phi d\tau > E_0 \quad (3.6)$$

Burada ;

Φ : Elektronların hareketini gösteren yaklaşık dalga fonksiyonu

E_0 : Molekülün 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 dalga fonksiyonu ve molekülün enerjisi hesaplanabilir (Çınar, Z., 1988).

3.2.3. Atomik Orbitalerin Lineer Kombinasyonu, (LCAO) Yöntemi

Born-Oppenheimer yaklaşımı ile değişken sayısının belli bir ölçüde azaltılması, moleküler enerji seviyelerinin ve dalga fonksiyonlarının hesaplanması için yeterli olmamaktadır. Bu bakımdan LCAO yöntemine gerek duyulmuştur.

Bu yönteme göre, bir molekülde bulunan çekirdekler birbirlerinden çok uzak mesafelerde iseler kovalent bağları oluşturan elektronlar atomik orbitalerde bulunurlar. Bu nedenle, LCAO yönteminde molekülün dalga fonksiyonu, kendisini oluşturan atomların dalga fonksiyonlarının toplamı olarak yazılır (Levine, I.N., 1983).

$$\psi = C_1 X_1 + C_2 X_2 + \dots + C_n X_n \quad (3.7)$$

Burada ;

ψ : Moleküler dalga fonksiyonu

X_1, X_2, \dots, X_n : Atomik dalga fonksiyonları

C_1, C_2, \dots, C_n : Katsayılar'dır.

Bu eşitlikte gerçek fonksiyona en yakın dalga fonksiyonunun bulunması için C_1 ve C_2 katsayılarının uygun şekilde belirlenmesi gerekir. Molekülün normal haldeki enerjisi minimum değerdedir. Bu nedenle, dalga fonksiyonunun katsayıları enerjiyi minimum yapacak şekilde belirlenir. Bunun için de önce molekülün enerjisi hesaplanır. Molekülün Schrödinger eşitliği, Eşitlik (3.1) de olduğu gibi ;

$$H \psi = E \psi$$

dir. Bu eşitliğin her iki tarafı ψ ile çarpılır ve enerji, E çözülür ise ;

$$E = \frac{\int \Psi H \Psi d\tau}{\int \Psi^2 d\tau} \quad (3.8)$$

olduğu bulunur. Moleküler dalga fonksiyonu ψ 'nin, Eşitlik (3.7) deki 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.

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

Bu determinanta molekülün “seküler determinanı” denir. Burada integraller H_{nn}, S_{nn} gibi özel sembollerle gösterilmiştir. Bu determinantın çözülebilmesi için H_{nn}, S_{nn} ile gösterilen integrallerin anlamlarının ve değerlerinin bilinmesi gereklidir. Bu integraller aşağıdaki bölümlerde açıklanmıştır.

3.2.4. Hückel Yaklaşımları

Hückel yaklaşımları, seküler determinantta yer alan integrallerin yaklaşık değerlerini verir.

$$S_{ij} = \int X_i X_j d\tau \quad (3.10)$$

şeklindeki integrallere “çakışma integralleri” adı verilir ve

$i = j$ ise $S_{ij} = 1$ alınır.

$i \neq j$ ise $S_{ij} = 0$ kabul edilir.

$$H_{ij} = \int X_i H X_j d\tau \quad \text{veya} \quad H_{ji} = \int X_j H X_i d\tau \quad (3.11)$$

integrallerine ise “Coulomb integralleri” denir. 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 sembolenir.

$$H_{ii} = \alpha \quad (3.12)$$

α çekirdeğin elektrik yüküne ve orbitalin cinsine bağlıdır.

i ve j farklı atomlar olduğunda ;

$$i \neq j \quad H_{ij} = \int X_i H X_j d\tau = \beta \quad (3.13)$$

dır. Bu integrale “rezonans integralleri” denir ve β ile gösterilir. Rezonans integralleri, elektronların i ve j atomlarının ikisinin birden etki alanı içindeki enerjilerini gösterirler. Atomlar arasında bir bağ yok ise ;

$$H_{ij} = 0 \quad (3.14)$$

kabul edilir (Lowe, J.P., 1993).

3.2.5. π Yaklaşımı

Moleküler orbital dalga fonksiyonları ve enerji seviyeleri, atomik orbitallerin lineer kombinasyonu (LCAO) yöntemi ile hesaplanabilir. Ancak karmaşık yapılarda hesapları kolaylaştırmak ve daha güvenilir değerler elde etmek için π yaklaşımı gerçekleştirilmiştir. Buna göre, moleküldeki σ bağlarının tamamının “lokalize” oldukları kabul edilir. Bu bağlar, birleştirdikleri atomlar arasında sabit kalan bağlardır.

π bağları ise, hareketli elektronlardan oluşmuşlardır. π bağları σ bağlarından farklı olarak, sadece birleştirdikleri atomları değil, moleküldeki tüm atomları etkileyen delokalize bağlardır.

π yaklaşımına göre σ bağlarının molekülün elektronik özelliklerine hiçbir katkısı yoktur. Elektronik özellikler π bağlarından kaynaklanırlar (Levine, I.N., 1983).

3.3. YARI AMPİRİK YÖNTEMLER

3.3.1. Tarihçesi

1965'ten önce teorik olarak sadece kalitatif π moleküler orbital yöntemleri vardı. Bu yöntemler bugün artık tamamıyla valens elektron yöntemleri ile yer değiştirmiş bulunmaktadır. Fakat tarihsel olarak π moleküler orbital yöntemleri bugün kullandığımız modern yöntemlerin gelişiminde büyük rol oynamıştır. Bu yöntemler arasında PMO teorisi çok önemlidir. Bu teori 1952 yılında Dewar tarafından geliştirilmiştir (Stewart, J.J.P., 1990). Sadece kalitatif değil aynı zamanda organik bileşiklerin reaktivliklerinin yarı kantitatif tahminini de yapar.

Bu yöntemlerdeki hassasiyet 20 konjuge hidrokarbon için yapılmış olan hesap sonucunda atomizasyon ısısında 6.5 kcal/mol'lük ortalama hata ile ölçülebilir. En kötü sonuç bifenil için elde edilmiştir. Bu değer dışarda bırakılırsa hata 3.33 kcal/mol'e inmektedir. O yıllarda bilgisayarlar bugün yapılmakta olan uzun hesapları gerçekleştiremeyecek kadar ilkelidi. Gerçi PMO teorisi oldukça başarılı ve geniş bir sistemler grubuna uygulanabilecek durumda olmasına rağmen, yukarıda açıklanan nedenden dolayı genel uygulaması o yıllarda oldukça kısıtlıydı.

PMO teorisinin bu başarısı ; Dewar'ın bilgisayarlar geliştikçe tüm valens elektronları yönteminin pratik bir yöntem olacağına, dikkati çekmiştir.

PMO teorisi sadece π sistemi için kullanılan bir yöntemdir. Fakat başlangıçta Hückel teorisinin de bir π yöntemi olduğu düşünülürse bu yöntemin "genişletilmiş Hückel yöntemi" adı ile σ bağlarına da uygulanabilmesi PMO yönteminde geliştirilebileceğini ortaya koyar.

Elektronik yapıları incelemek üzere geliştirilmiş olan bu iki yöntem hariç tutulursa kantitatif yöntem olarak geriye ab initio yöntemler kalır. Bu yöntemler toplam

enerjileri verirler. Toplam enerjileri oluşum ısılarına dönüştürmek kolay bir yol olmadığından bu yöntemlerin doğruluğu o zamanlar bilinmiyordu. Ab initio yöntemleri hesaplamalarını ışığın hızı, Planc sabiti ve elektronun elektrik yükü gibi çok küçük sayıdaki bazı ana sabit değerlere dayandırmaktaydı. İlk kullanılan ab initio yöntemleri, oluşum ısıları yerine toplam enerjileri verirlerdi. Çünkü ilk zamanlarda bu yöntemlerin amacı küçük sistemler için minimum toplam enerjiyi bulmaktı. Kimyasal olayların tahmini o zamanlar ikincil derece önemliydi.

Kısa sürede ab initio yöntemlerin poliatomik sistemlere uygulanmasının pratik olmayacağı sonucuna varıldı. Bu nedenle ab initio hesaplamalarda, kullanılan karmaşık integralleri ampirik olarak belirlenen bazı bilgileri kullanarak yaklaştırmak için çaba harcanmaya başlandı. Hesaplamaları zor olan 3 ve 4 merkezli integraller tamamen ihmal edildi. 1 ve 2 merkezli terimler ise atomik spektrumlara dayanan bir takım fonksiyonların kullanılması ile yaklaşıldı. Bunun gibi hem deneysel hem teorik tarafları olan hesap yöntemlerine genel olarak “yarı ampirik yöntemler” diyoruz.

Yarı ampirik yöntemler gerçekten oluşum hızlarını hesaplıyordu. Fakat o zamanlar çok güvenilir sonuçlar elde edilemediğinden yarı ampirik yöntemler fazla popüler değildi. Yarı ampirik yöntemlerin parametreleri atomik spektrumlara ve ab initio sonuçlarına dayanırdı. Bu yaklaşım daha sonraları moleküler bilgilere dayalı olan parametrelerin kullanılması ile yer değiştirmiştir. Aşağıda gelişim sırasına göre yarı ampirik yöntemler açıklanmıştır.

3.3.2. Diferansiyel Çakışmanın Tümüyle İhmali (CNDO)

En eski yöntem diferansiyel çakışmanın tümüyle ihmali yöntemidir. Bu yöntem literatürde CNDO yöntemi olarak geçer (Zerner, M.C., 1990). CNDO ab initio hesaplamalarda kullanılan integrallerin büyük bir kısmını ihmal etmiştir. Geriye kalan integralleri ise basit ifadeler kullanarak yaklaştırmıştır. İki elektron bir merkez integrali gibi pek çok terim deneysel bilgi kullanılarak elde edilmiştir.

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 iyonizasyon düzeylerini belirtir.

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

$$V_{AB} = Z_B \cdot \gamma_{AB} \quad (3.15)$$

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 fonksiyonu'dur.

Bu şekilde elde edilen yöntem CNDO/2 olarak isimlendirilir (Zerner, M.C., 1990). İki yöntemde de çekirdek-çekirdek etkileşiminin enerjisi,

$$E_{AB} = Z_A \cdot Z_B / R_{AB} \quad (3.16)$$

eşitliği ile verilmiştir.

Burada ;

E_{AB} : Çekirdek-çekirdek etkileşim enerjisini

Z_A : A atomunun atom numarası

R_{AB} : AB atomları arasındaki uzaklığı göstermektedir.

Elektron-elektron etkileşimi (V_{AB}), ve iki elektron (ortaklaşmamış elektron çifti)-çekirdek etkileşimi terimleri $-V_{AB}$ olduğu zaman iki atom arasındaki toplam etkileşim,

$$E_{H_1H_2} = \frac{1}{R_{12}} - V_{AB} \quad (3.17)$$

dir.

Burada ;

$E_{H_1H_2}$: İki atom arasındaki toplam etkileşim

R_{12} : İki atom arasındaki uzaklık'dır.

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.

3.3.3. Diferansiyel Çakışmanın Kısmi İhmali (INDO)

Yukarıda açıklandığı gibi diferansiyel çakışmanın tümüyle ihmal edilmesi radikallerdeki değişik spin durumları arasındaki farkı göstermez. Bu eksikliği gidermek amacıyla diferansiyel çakışmanın tümüyle değil kısmen ihmal edilmesinin daha doğru olacağı öne sürülmüştür. Literatürde ise INDO adı ile bilinen CNDO'daki tek merkezli iki elektron integrallerinin birbirine eşit olması kısıtlaması ortadan kaldırılmıştır. Bütün INDO yöntemleri, ağır bir atom için beş tane iki elektron bir merkez integraline sahiptirler. INDO yönteminde rezonans integrali, katkıda bulunan iki atomik orbitalin β teriminin bir ortalamasıdır (Stewart, J.J.P., 1990).

3.3.4. İki Atomlu Diferansiyel Çakışmanın İhmali (NDDO)

Şimdiye kadar anlatılan yöntemlerin hiçbiri iki elektron çifti arasındaki itmeyi gösteremez. NDDO yaklaşımında, tüm iki elektron iki merkez integralleri aynen bırakılmıştır. Bu Fock matrisini karmaşıklaştırmakla birlikte elektron çiftleri arasındaki itmeyi gösterebilir hale getirmiştir. Bu yaklaşım sistemdeki tüm ağır atomlar için iki elektron iki merkez integrallerinin sayısını 100 katı kadar arttırmıştır. Her ağır atomda dört tane valens atomik orbitali bulunur, bu da on ayrı çift demektir. Sonuç olarak her iki atom için 100 tane dört atomik orbital serisi meydana gelir (Stewart, J.J.P., 1990).

Bu yöntemler ancak bilgisayar yardımı ile uygulanabilir. Fakat yöntemlerin iki önemli hatası vardır. Genel olarak geometri optimizasyonu pratik değildir. Yapılabilse dahi elde edilen sonuçlar çok doğru olmaz. Bu da hesaplamaya başlamadan önce iyi bir deneysel geometri tahmininin gerektiğini gösterir. Bundan başka özel problemler için parametreler optimize edildiğinden yöntem sadece küçük gruplara uygulanabilir.

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

edilmiştir. Dewar'ın MINDO/3'ü geliştirmesinde amaç çok sayıda elemente uygulanabilecek genel bir yarı ampirik yöntem elde etmektir. İlk olarak MINDO/3'le bu hedefe ulaşılmıştır. Bu konuda yapılan çalışma milyonlarca dolara mal olmuş ve sadece üçüncü denemede uygulanabilir bir model elde edilmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda elde edilen yöntemler MINDO, MINDO/2, MINDO/2' unutulmuşlardır.

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

Çekirdek-çekirdek etkileşimi bu yöntemde değiştirilmiştir. Daha önce açıkladığımız gibi elektron-çekirdek çekmesi, elektron-elektron itmesine eşit kabul edildiğinden, sanki tüm uzaklıklarda hidrojen atomları birbirlerini itiyormuş gibi bir sonuç ortaya çıkar. Bunu düzeltmek için MINDO/3'te çekirdek-çekirdek itmesini gösteren terim, elektron-elektron integralinin bir fonksiyonu olarak kabul edilmiştir.

$$E_{AB} = (1-a) Z_A Z_B \gamma_{AB} + a (Z_A \cdot Z_B / R_{AB}) \quad (3.18)$$

Bu eşitlikte a , atomlar arası uzaklık R_{AB} 'nin ve iki atoma ait olan α_{AB} sabitinin bir fonksiyonudur. a aşağıdaki eşitlikte gösterildiği gibidir.

$$a = \alpha_{AB} e^{-R_{AB}} \quad (3.19)$$

MINDO/3'e ait olan çekirdek-çekirdek itme fonksiyonu incelendiğinde R_{AB} uzaklığı arttıkça fonksiyonun klasik nokta yük haline geldiği görülür.

Sonuç olarak MINDO/3 çok büyük bir başarıdır. Araştırmacılar ilk olarak kimyasal sistemleri modellemek için hızlı ve hassas olan genel teorik bir yöntem bulmuşlardır. Bu yöntem ortaya çıkıncaya kadar hiç bir teorik yöntemle bu denli hassas çalışmak ve sonuç elde etmek mümkün değildi. C, H, O ve N içeren bileşiklerin oluşum ısılarındaki ortalama hata 11 kcal/mol, bağ uzunluklarındaki hata 0.002 \AA (hemen hemen % 2) ve iyonizasyon potansiyellerindeki ortalama hata ise $0,07 \text{ eV}$ 'tur. Tüm başarısına rağmen kısa sürede Dewar, MINDO/3 yönteminde bazı kısıtlamaların olduğunu farketmiştir. Mesela oluşum ısılarındaki hata insanı rahatsız edecek kadar büyüktür. Yönteme göre trimetilenamin gibi bazı aminlerin düzlemsel bir yapıda olduğu sonucu ortaya çıkmıştır. Yöntem başka sistemlere uygulandığında başka geometrik hataların varlığı anlaşılmıştır. Mesela C_2F_4 'ün yapısı 2 C-F biriminin flor atomları birbirine bağlanarak bulunmuştur. Bu nedenle MINDO/3'ün yeni elementlere uygulanmasına geçilmemiş, her element için atomik parametrelere ilave olarak 2 atomlu parametrelerin de optimize edilmesi gerekmiştir.

3.3.5. İki Atomlu Çakışmanın Geliştirilmiş İhmali (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 2 yıl sonra Dewar ve Thiel tarafından tamamlanmıştır. 1977 yılında ortaya çıkmış olan bu yönteme iki atomlu çakışmanın geliştirilmiş ihmali kelimelerine dayanarak MNDO adı verilmiştir (Dewar, M.T.S., et al., 1977).

Aynen MINDO/3'te olduğu gibi bu yöntemde çekirdek-çekirdek itme terimi, elektron-elektron itme integralleri, S_A ve S_B nin, bir fonksiyonu olarak kabul edilmiştir.

$$E_{AB}=Z_A Z_B (S_A S_A / S_B S_B) \quad (3.20)$$

MNDO'da kullanılan parametreler otuzdört 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, T., 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 (Stewart, J.J.P., 1990).

1983 yılında ilk MOPAC paket programı yazılmıştır. İlk yazılan programda hem MINDO/3 hem de MNDO yöntemleri mevcuttu. Hesaplamalar sonucunda kısıtlanmış veya kısıtlanmamış, simetrik ya da simetrisiz geometri optimizasyonu, reaksiyon koordinatı kullanılarak geçiş konumunun belirlenmesi ve titreşim frekansları bulunuyordu. Aynı zamanda atomik yükler, dipol moment, iyonizasyon potansiyeli ve bağ mertebeleri de hesaplanıyordu. Kısa sürede çok popüler olmasına rağmen MNDO kimyasal bağ uzaklıkları dışındaki uzaklıklar için büyük bir itme olduğu sonucunu veriyordu ve bunun sonucu olarak da hidrojen bağları ile ilgili hesaplamaları yapamıyordu. Mesela suyun dimerleşmesi, neopentanın oluşum ısısının çok yüksek olması bu yöntemin hidrojen bağlarını hesaba katmadığı için eksikliğidir.

3.3.6. Austin Modeli 1 (AM1)

MNDO yönteminin hidrojen bağlarını hesaplayamaması, yöntemin biyolojik açıdan ilginç sistemlere uygulanmasını olanaksız kılar. Yöntemin düzeltilmesi için yeni parametrelerin bulunması uygun bir çözüm değildir. Çünkü Van Der Walls

uzaklıklarında meydana gelen itmeleri düzeltebilecek bir parametre, MNDO yönteminde yoktur. Bu nedenle bunun yerine her atoma küresel bir Gaussian integrali verilmiştir (Dewar, M.T.S., et al.,1985). AM1 yönteminde çekirdek-çekirdek itmesi terimi aşağıdaki gibidir.

$$E_{AB}=Z_A.Z_B(S_A S_A/S_B S_B)+Z_A Z_B/R_{AB} \sum_i^4 \left[a_i(A) e^{-b_i(A)[R_{AB}-c_i(A)]^2} + a_i(B) e^{-b_i(B)[R_{AB}-c_i(B)]^2} \right] \quad (3.21)$$

Bu eşitlikte $a_i(A)$, $b_i(A)$, $c_i(A)$ parametrelerdir. Bu kabul, başlangıçta sayıları 7 olan parametre sayısını atom başına 13 ila 17'ye çıkarmıştır.

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

3.3.7. Parametrik Yöntem Numara 3 (PM3)

CNDO'dan MINDO/3 ve MNDO'ya gelişim gerçekleştirilirken, her seferinde daha çok sayıda parametre atomik spektrumlara değil, moleküler bilgilere dayandırılmıştır. MNDO ve AM1'de sadece, iki elektron bir merkez integralleri atomik spektrumlara bağlı olarak bırakılmıştır. MINDO/3, MNDO ve AM1'de parametreler elde edilirken belirli bir kimyasal bilginin kullanılmasına dikkat edilmiştir. Parametreler elde edilirken artan hızlılık, optimizasyon işleminin otomatik hale getirilmesindedir.

Son yıllarda parametrelerin optimize edilmesi üzerinde çalışılmış ve yeni bir yöntem elde edilmiştir (Zerner, M.C., 1990). Yöntem tüm hesaplanan değerlerin birinci ve ikinci türevlerini kullanır. Bu yeni yöntemin ilk uygulamasında, MNDO'daki 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'nun üçüncü kez parametrize edilmiş olmasıdır. PM3'te parametreler çok büyük sayıda moleküler bilgi içeren bir referans serisine dayanılarak otomatik bir optimizasyon sonucu elde edilmişlerdir. Bunun sonucunda aynı anda oniki elementin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir.

3.3.8. Yarı Ampirik Yöntemlerin Kıyaslanması

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

MINDO/3'te 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.

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

MNDO, AM1 ve PM3'ü birlikte kıyaslamak gerekir. MNDO yapısal olarak, sterik açıdan kalabalık moleküllerin çok dayanıksız olduğu sonucuna varır. Bunun tersine dörtlü halkalar yöneme göre gereğinden fazla dayanıklı gözükür. Bu iki eksiklik büyük ölçüde AM1 ve PM3'te düzeltilmiştir. AM1 hidrokarbonlar için daha iyi sonuç verir, en büyük hata bisiklobütanda görülmüştür. Bu hata diğer hatalardan 10 kcal/mol daha büyüktür.

Bu üç yöntem 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. Reaksiyon A'dan B'ye doğru ilerlerken aktivasyon enerjisi $\Delta H_f(\text{TS}) - \Delta H_f(\text{A})$ 'ya eşittir. Tersinde ise $\Delta H_f(\text{TS}) - \Delta H_f(\text{B})$ '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 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.

Yukarıda açıklanan 3 yöntem de normal haldeki optimize geometrileri oldukça hassas olarak hesaplar.

Tablo 3.1. Yarı Ampirik Yöntemlerin Ortalama Hatalarının Karşılaştırılması

Yöntem	Bağ Uzunlukları (Å)	Bağ Açıları (°)	Dihedral Açılar, (°)
MNDO	0.054	4.3	21.6
AM1	0.050	3.3	12.5
PM3	0.036	3.9	14.9

İyonizasyon potansiyelleri (IP) Koopman Teoremine göre hesaplanır (Turro, N.J., 1978). Koopman Teoremine göre IP en yüksek enerji seviyesinin ters işaretlisidir. 256 bileşik için yapılan ortalama hatalar : 0.78 eV (MNDO), 0.61 eV (AM1), 0.57 eV (PM3)'tur. 0.57 eV'luk bir hata 13.1 kcal/mol'e karşı gelir.

Dipol momentler atomlarda elektron yoğunluklarına dayanılarak hesaplanır. AM1 yöntemindeki hatanın, MNDO ve PM3'te incelenen 125 bileşik için daha düşük olduğu görülmüştür. Ortalama hatalar : AM1 de 0.35 D, PM3 de 0.38 D ve MNDO yönteminde de 0.45 D olarak bulunmuştur.

BÖLÜM IV

KURAMSAL ÇALIŞMA

4.1. GİRİŞ

Bu çalışmada ; geometrik ve elektronik yapılarını ve lityum atomunun yapıya etkisini belirleyebilmek amacı ile 9 adet monomerik alkillityum ve 2 adet alkenillityum bileşiğinin kuantum mekaniksel hesapları yapılarak geometrik yapıları optimize edilmiş, optimum geometrik parametreler kullanılarak, her bileşiğin oluşum ısı, dipol momenti, iyonizasyon potansiyeli, moleküldeki yük dağılımı, atomların elektron yoğunlukları, elektronik enerji düzeyleri, dolu olan en yüksek enerjili orbitalin (HOMO) ve boş olan en düşük enerjili orbitalin (LUMO) enerjileri hesaplanmıştır. Ayrıca ; alkillityum bileşikleri genelde kümeler halinde bulduklarından en basit yapılı bileşik olan metillityumun dimer ve tetramerinin de yapıları incelenmiştir (Graham, G., et. al, 1980, Kaufmann, E., et.al, 1984, Weiss, E., 1993). Lityum atomunun yapıya etkisini tam olarak belirleyebilmek için aynı hesaplamalar, incelenmiş olan alkillityum bileşikleri ile aynı sayıda karbon içeren alkanlar için de yapılmıştır.

İncelenen iki alkenillityum bileşiği π -elektron sistemine sahip allillityum ve siklopentadienillityumdur. Allillityum, anyonik polimerizasyon reaksiyonlarında çok kullanılan metallendirilmiş butadien yapısına benzerliği nedeni ile, siklopentadienillityum ise en basit metalosen olduğu için seçilmiştir (Pratt, L.M., et. al., 1995).

4.2. KURAMSAL YÖNTEM

Bu çalışmada incelenmiş olan organolityum bileşiklerinin kuantum mekaniksel hesaplamaları, Bölüm 3.3 de açıklanmış olan yarı-ampirik MNDO yöntemi ile yapılmıştır. Hesaplamalarda, MOPAC6 paket programı kullanılmış (Stewart, J.J.P., 1990) ve tüm hesaplar bir INTEC marka Pentium 100 PC'de gerçekleştirilmiştir.

4.2.1. Programın Çalışma Esası

MNDO yöntemi, bir yarı-ampirik kuantum mekaniksel yöntemdir. Moleküllerin bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açıları gibi optimum geometrik parametreleri, enerji yüzeyi, moleküler yük dağılımı, dipol moment ve oluşum ısısı gibi özelliklerini hesaplamak amacı ile kullanılır. Yarı-ampirik bir yöntem olduğundan hesaplamalarda moleküldeki her atom için deneysel verilerden elde edilen bazı parametreler kullanılmaktadır (Dewar, J.S., et al., 1977). Uzun yıllar lityuma ilişkin parametreler yaygın olarak kullanılmakta olan üç yarı-ampirik yöntem, MNDO, AM1 ve PM3'den, sadece MNDO'da bulunmakta idi. Onbeş yıl boyunca lityum bileşiklerinin özellikleri MNDO yöntemi ile bulunmuş ve bu nedenle yönteme Li/MNDO adı da verilmiştir. Ancak son yıllarda ; PM3 için de lityum parametreleri optimize edilmiş ve bu yöntem de lityum bileşikleri için kullanılır hale gelmiştir (Anders, E., et al., 1993). Ekonomik olmaları açısından günümüzde yaygın olarak kullanılmakta olan diğer yarı-ampirik yöntemler gibi MNDO yöntemi de, HMO, SCF moleküler orbital yöntemlerine dayanır.

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 genellikle "Z-matrisi" şeklindedir (Clark, T., 1985). Z-matrisi atomların geometrik konumlarını belirleyen bir matristir. Z-matrisindeki bilgiler atomun 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 hesaplama devam eder.

Daha sonraki adım yapılacak olan hesaplamaların 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 hesaplamalarına başlanır (Stewart, J.J.P., 1990).

4.2.2. Z-Matrisinin Yazılışı

MNDO hesaplamalarında giriş bilgileri Z-matrisi şeklinde bilgisayara yüklenir. Z-matrisi bir moleküldeki atomların uzaydaki konumlarını bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları cinsinden tanımlayan bir matristir.

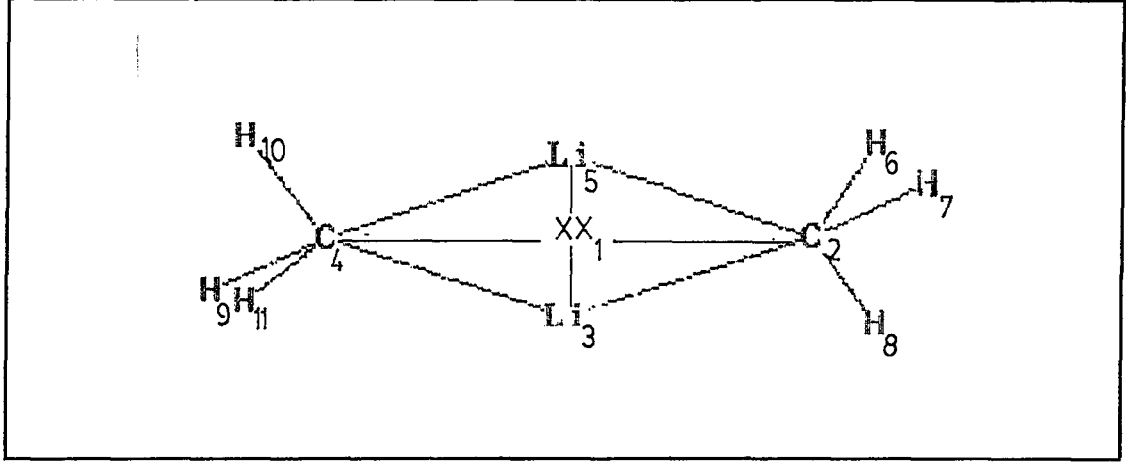
Z-matrisinin ilk satırına gerekli olan anahtar kelimeler yazılır. Bu çalışmada kullanılan anahtar kelimeler MNDO, PRECISE ve GNORM=0.01 dir. MNDO, hesaplamaların hangi yöntem ile yapılacağını, GNORM=0.01, SCF iterasyonları sonunda elde edilen elektronik enerjiler arasındaki farkın en büyük değerinin 0.01 olması gerektiğini ve PRECISE da mümkün olduğunca hassas bir hesaplamaların yapılmasını sağlamak üzere kullanılmıştır. Matrisin ikinci ve üçüncü satırlarına program kullanıcısı tarafından istenilen isim veya numaralar yazılabilir, program hesaplamada bu satırları dikkate almaz. Dördüncü satır ve bu satırı takip eden her satır moleküldeki bir atoma ait olacak şekilde yazılır. Z-matrisinin yazılışı aşağıda metililyum dimer için detaylı olarak açıklanmıştır.

Tablo 4.1. Metillityum Dimerin Z-Matrisi

MNDO PRECISE GNORM=0.01								
ATOM NUMBER (I)	CHEMICAL SYMBOL	BOND LENGTH (ANGSTROMS) NA:I	BOND ANGLE (DEGREES) NB:NA:I	TWIST ANGLE (DEGREES) NC:NB:NA:I	NA	NB	NC	
1	XX							
2	C	1.81900 *			1			
3	Li	1.05000 *	90.00000 *		1	2		
4	C	1.81900 *	90.00000 *	180.00000 *	1	3	2	
5	Li	1.05000 *	90.00000 *	180.00000 *	1	2	3	
6	H	1.10000 *	112.00000 *	180.00000 *	2	5	3	
7	H	1.10000 *	112.00000 *	105.00000 *	2	5	3	
8	H	1.10000 *	112.00000 *	-105.00000 *	2	5	3	
9	H	1.10000 *	112.00000 *	120.00000 *	4	5	3	
10	H	1.10000 *	112.00000 *	-120.00000 *	4	5	3	
11	H	1.10000 *	112.00000 *	180.00000 *	4	3	5	
0								

Tablo 4.1'den görüldüğü gibi matrisin ilk satırına gerekli olan anahtar kelimeler yazılmıştır. Atomlara ait geometrik bilgiler dördüncü satırdan başlamaktadır. Birinci sütuna atomların sembolleri, ikinci sütuna bağlı olduğu atoma olan bağ uzunluğu, üçüncü, beşinci ve yedinci sütunlara verilen parametrenin optimize edilip edilmeyeceğine bağlı olarak "1" veya "0" rakamı yazılmıştır. Dördüncü sütunda bağ açıları, altıncı sütunda ise dihedral açılar yer almaktadır. 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 yazılmıştır.

Siklik yapıda bir molekül olduğundan metillityum dimerdeki atomların geometrik konumlarını tam olarak bilgisayara verebilmek amacı ile, Şekil 4.1'de gösterildiği gibi hayali bir X atomu kullanılmıştır. Bu atom halkanın orta noktasına yerleştirilmiş, koordinatları (0,0,0) olarak matrisin dördüncü satırına yazılmıştır. Şekil 4.1'de gösterilen sıra numaralarına göre, sırası ile diğer atomların geometrik parametreleri (Benson, S.W., 1976) matrisin diğer satırlarına aşağıda açıklandığı gibi yazılmıştır.



Şekil 4.1. Metillityum dimerin geometrik modeli

1. **Atom** : XX sembolü ile gösterilen hayali atomdur. Sembolü 4. satır 1. Sütuna yazılır. Tüm geometrik parametreleri sıfırdır.
2. **Atom** : Karbon atomudur, sembolü 5. satır 1. sütunda yer alır. 1. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1.819 \AA olarak hesaplanmıştır.
3. **Atom** : Lityum atomudur. Sembolü 6. satır 1. sütunda yer alır. 1. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1.050 \AA olarak hesaplanmıştır. XX atomu ile yaptığı bağ ile C(2)-XX bağı arasındaki açı 90.0° 'dir.
4. **Atom** : Karbon atomudur. Sembolü ve geometrik parametreleri 7. satırda yer almaktadır. 1. atoma bağlıdır, aralarındaki uzaklık 1.819 \AA 'dur. Hayali atom ile yapmış olduğu bu bağ Li(3)-XX bağı ile 90.0° 'lik açı yapmaktadır. Ancak, 4. atomun konumunu tam olarak belirleyebilmek için üçüncü bir parametreye gerek vardır. Bu parametre "dihedral açı" dır. Moleküle XX-Li(3) doğrultusunda bakılarak çizilen Newman izdüşümünde C(4)-XX ile C(2)-XX bağları arasındaki 180.0° 'lik açıdır.
5. **Atom** : Lityum atomudur. Sembolü 8. satır 1. sütunda yer alır. 1. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1.050 \AA olarak hesaplanmıştır. XX atomu ile yaptığı bağ ile C(2)-XX bağı arasındaki açı 90.0° 'dir. 3. atom olan lityuma göre dihedral açısı 180.0° 'dir.

6. **Atom** : Hidrojen atomudur. Sembolü ve geometrik parametreleri 9. satırda yer almaktadır. 2. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1.100 \AA olarak hesaplanmıştır. C(2) atomu ile yaptığı bağ ile Li(5)-C(2) bağı arasındaki açı 112.0° 'dir. 3. atom olan lityum atomuna göre dihedral açısı 180.0° 'dir.
7. **Atom** :Hidrojen atomudur. Sembolü ve geometrik parametreleri 10. satırda yer almaktadır ve 2. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1.100 \AA olarak hesaplanmıştır. C(2) atomu ile yaptığı bağ ile Li(5)-C(2) bağı arasındaki açı 112.0° 'dir. 3. atom olan lityum atomuna göre dihedral açısı 105.0° 'dir.
8. **Atom** : Hidrojen atomudur. Sembolü ve geometrik parametreleri 11. satırda yer almaktadır ve 2. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1.100 \AA olarak hesaplanmıştır. C(2) atomu ile yaptığı bağ ile Li(5)-C(2) bağı arasındaki açı 112.0° 'dir. 3. atom olan lityum atomlarına göre dihedral açısı -105.0° 'dir.
9. **Atom** : Hidrojen atomudur. Sembolü ve geometrik parametreleri 12. satırda yer almaktadır. 4. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1.100 \AA olarak hesaplanmıştır. C(4) ile yaptığı bağ ile Li(5)-C(4) bağı arasındaki açı 112.0° 'dir. 3. atom olan lityum atomuna göre dihedral açısı 120.0° 'dir.
10. **Atom** : Hidrojen atomudur. Sembolü ve geometrik parametreleri 13. satırda yer almaktadır. 4. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1.100 \AA olarak hesaplanmıştır. C(4) ile yaptığı bağ ile Li(5)-C(4) bağı arasındaki açı 112.0° 'dir. 3. atom olan lityum atomuna göre dihedral açısı -120.0° 'dir.
11. **Atom** : Hidrojen atomudur. Sembolü ve geometrik parametreleri 14. satırda yer almaktadır. 4. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1.100 \AA olarak hesaplanmıştır. C(4) ile yaptığı bağ ile Li(3)-C(4) bağı arasındaki açı 112.0° 'dir. 5. atom olan lityum atomuna göre dihedral açısı 180.0° 'dir.

Z-Matrisinin son satırına bittiğini belirtmek üzere 0.0 yazılır.

Bu çalışmada incelenen tüm bileşiklerin Z-Matrisleri yukarıda açıklandığı şekilde yazılmıştır. Kullanılan geometrik modeller ve Z-Matrisleri Ek 1'de gösterilmiştir. Matrislerin yazımında karbon-hidrojen bağları için ortalama bağ

uzunluğu, bağ açıları için tetrahedral açı, 109.5° alınmıştır. Li-C bağı için deneysel değer olan 2.10 \AA değeri kullanılmıştır (Pratt, L.M., et al., 1995). Tüm değerler Tablo 4.2’de listelenmiştir.

Tablo 4.2. Z-Matrislerinde Kullanılan Geometrik Parametreler

C-H	1.080 \AA^*
C-C	1.540 \AA^*
C=C	1.300 \AA^{**}
C-Li	2.100 \AA^{***}
Li-Li	2.680 \AA^{***}
H-C-H	109.5°
C-C-C	109.5°
H-C-C	109.5°
Li-C-C	109.5°
Li-C-H	109.5°
H-C-H	109.5°
C-C-C (sp^2)	120.0°
H-C-C (sp^2)	120.0°

(*) Benson, S.W., 1976.

(**) Sverdlov, L.M., et. al., 1970.

(***) Pratt, L.M., et. al., 1995.

4.3. HESAPLAMALAR

Kuantum mekaniksel hesaplamalar, önce incelenen alkililyum bileşikleri ile eşit sayıda karbon atomu içeren alkanlar için yapılmıştır. Bölüm 4.2.2’de açıklandığı şekilde, metan (CH_4), etan (C_2H_6), propan (C_3H_8), n-bütan (C_4H_{10}), allil ($\text{C}_3\text{H}_5\bullet$) ve siklopentadienil ($\text{C}_5\text{H}_5\bullet$) için, Tablo 4.2’deki değerler kullanılarak Z-matrisleri yazılmıştır. MNDO yöntemi ile her molekülün geometrisi optimize edilmiş, optimum geometrik parametreler kullanılarak, moleküler özellikler hesaplanmıştır.

Konformasyon analizi sadece alkanlar için yapılmıştır. Alkan molekülleri C-C bağları etrafında 60° döndürülerek, mümkün olan her konformasyon için Z-matrisi yazılmış, MNDO yöntemi ile moleküler özellikler hesaplanmıştır. Oluşum ısısı en düşük olan konformasyon en dayanıklı konformasyon olarak belirlenmiştir.

Alkilyum bileşikleri, hesaplamaların birinci aşamasında belirlenen her alkanın en dayanıklı konformasyonunda bir hidrojen yerine lityum atomu takılarak modellendirilmiştir. Farklı konumda bulunan hidrojen atomları da bir lityum atomu ile değiştirilerek, mümkün olan tüm izomerler için model belirlenmiş, Z-matrisleri yazılmış ve MNDO yöntemi ile hesap yapılmıştır. İncelenen alkilyum bileşikleri metililyum, etililyum, 1-propililyum, 2-propililyum, 1-butililyum, 2-butililyum, 1-pentililyum, 2-pentililyum, 3-pentililyum, metililyum dimer ve metililyum tetramerdir.

Allililyumda, lityum atomu uçtaki karbona takılarak model yapılmıştır. Siklopentadienililyum'da ise lityum atomu hayali atom yerine kullanılmış, beş karbon atomuna da bağlanarak, aynı zamanda yapının siklik olduğu da belirtilmiştir. Kullanılan geometrik modeller Ek.1'de DRAW programı ile çizilerek gösterilmiştir (QCPE No: 031).

BÖLÜM V

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. GİRİŞ

Bu çalışmada, geometrik ve elektronik yapılarını belirleyebilmek için 13 adet organolityum bileşiğinin MNDO yöntemi ile kuantum mekaniksel hesapları yapılmış, her bileşiğin optimum geometrik parametreleri, oluşum ısı, dipol momenti, iyonizasyon potansiyeli, moleküldeki yük dağılımı ve elektronik enerji düzeyleri hesaplanmıştır. İncelenen bileşikler metillityum, etillityum, 1-propillityum, 2-propillityum, 1-butillityum, 2-butillityum, 1-pentillityum, 2-pentillityum, 3-pentillityum, metillityum dimer, metillityum tetramer, allillityum ve siklopentadienillityum (1-siklopenta-2,4-dienil lityum) dur.

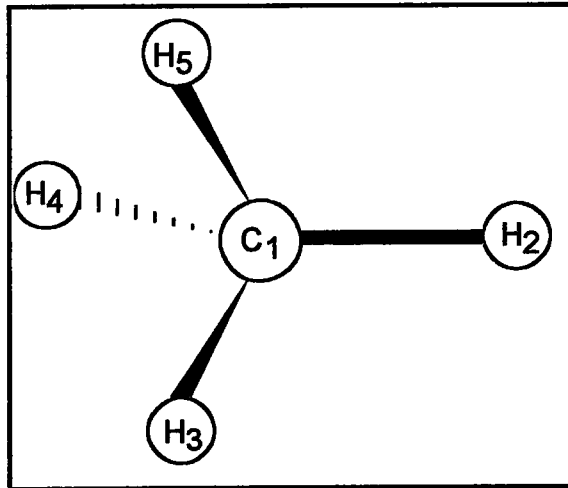
Aynı hesaplamalar, organolityum bileşikleri ile aynı sayıda karbon atomu içeren alkanlar için de yapılmıştır. Alkanlar için yapılan konformasyon analizi sonucunda en dayanıklı konformasyon belirlenmiş, lityum bileşikleri modellenirken bu yapı esas alınarak değişik özellikteki hidrojenler lityum atomu ile değiştirilmiştir. İncelenen her bileşik için elde edilen geometrik parametreler, literatürden elde edilen deneysel sonuçlar ve MNDO dan farklı yöntemlerle yapılan kuantum mekaniksel hesaplama sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

İncelenen organolityum bileşiklerinin oluşum ısıları, alkanların oluşum ısıları ile karşılaştırılmış, lityum atomunun ve moleküldeki karbon sayısının etkileri ayrı ayrı belirlenmiştir. Dipol moment, iyonizasyon potansiyeli, elektronik enerji düzeyleri, bağ uzunluğu ve bağ açısı gibi özelliklere de lityum atomunun etkisi belirlenerek genelde organolityum bileşiklerinin bağ yapıları ve özellikle C-Li bağı için elde edilen verilere dayanılarak bir yorum getirilmiştir.

5.2. OPTİMUM GEOMETRİK YAPILAR

Her bileşik için Ek 1 'deki geometrik modeller kullanılarak, Z-matrisleri hazırlanmış ve MNDO hesaplamaları yapılmıştır. Hesaplama sonucunda en düşük enerjili yapı ve bu yapıya ait olan geometrik parametreler elde edilmiş ve optimum geometrik yapı DRAW programı ile çizdirilmiştir (QCPE No. 031).

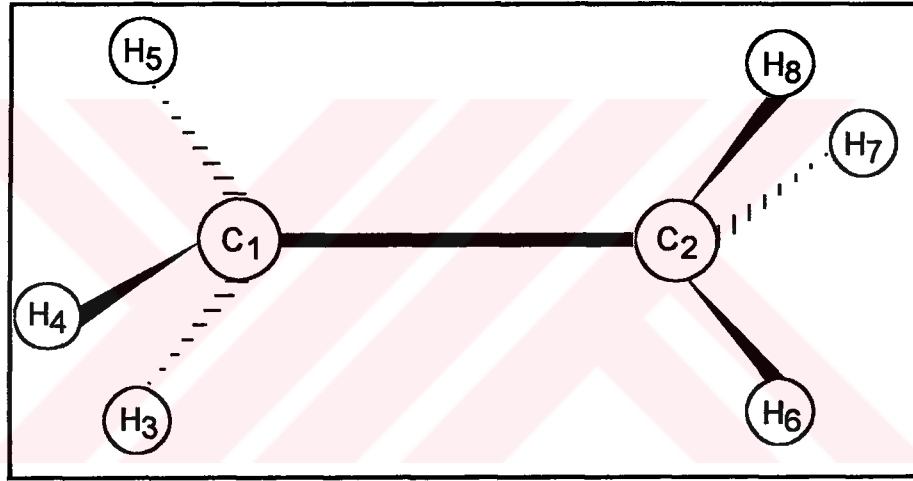
Geometri optimizasyonu önce metan, etan, propan, bütan ve pentan için yapılmıştır. Moleküller C-C bağları etrafında 60° döndürülerek, mümkün olan her konformasyon için hesap yapılmış, elde edilen değerlere göre en düşük enerjili konformasyon en dayanıklı konformasyon olarak belirlenmiştir. En dayanıklı alkan konformasyonlarının yapıları Şekil 5.1-5.5'de, optimum geometrik parametreleri ise Tablo 5.1-5.5'de sunulmuştur.



Şekil 5.1. Metanın Geometrik Yapısı

Tablo 5.1. Metanın Optimum Geometrik Parametreleri

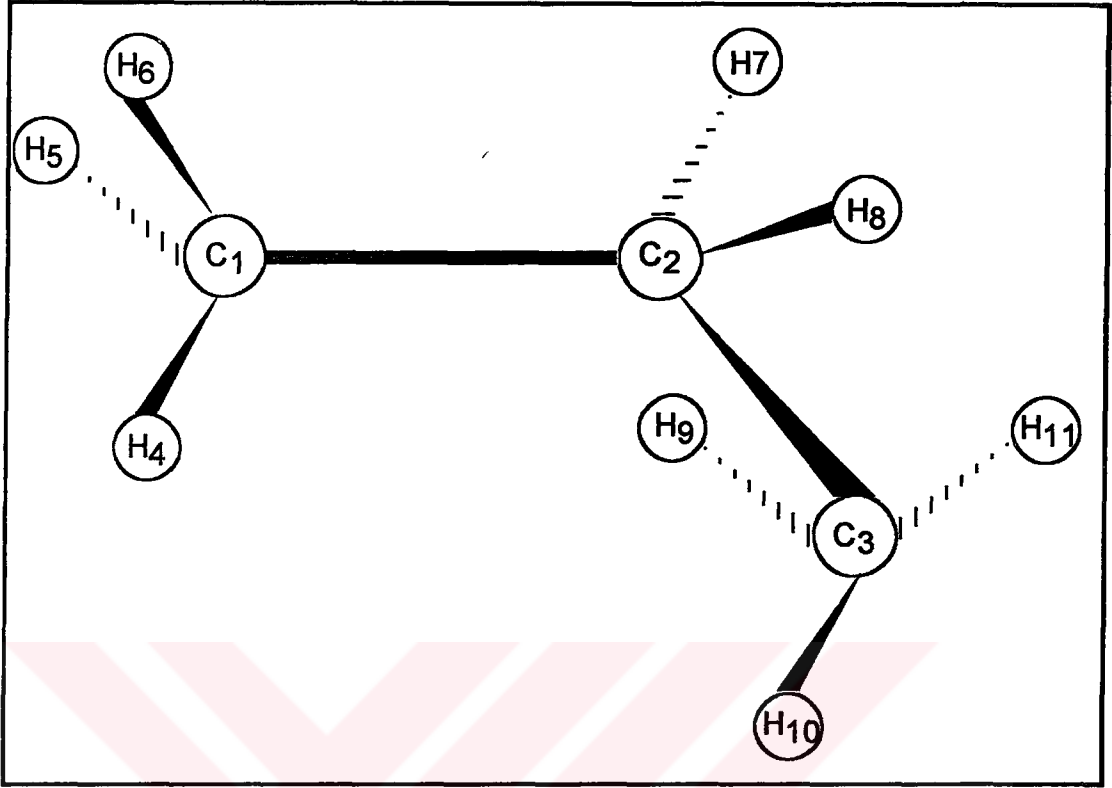
Bağ Uzunlukları (Å ⁰)		Bağ Açıları (°)	
C1H2	1.104	H3C1C2	109.4
C1H3	1.104	H4C1H3	109.4
C1H4	1.104	H5C1H3	109.4
C1H5	1.104		



Şekil 5.2. Etanın Geometrik Yapısı

Tablo 5.2. Etanın Optimum Geometrik Parametreleri

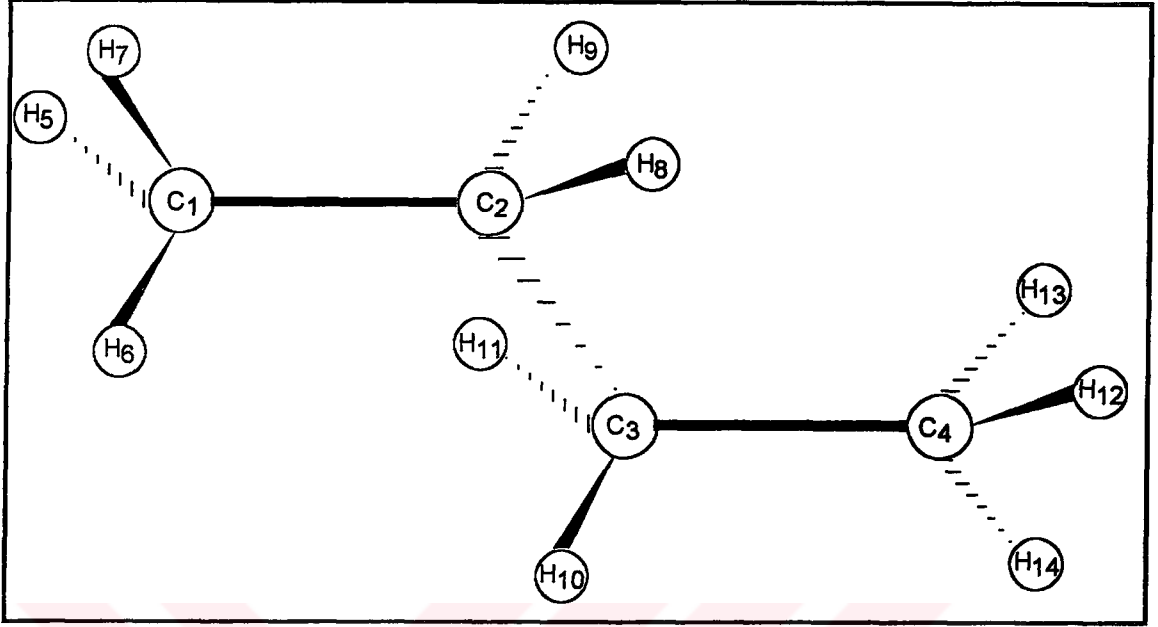
Bağ Uzunlukları (Å ⁰)		Bağ Açıları (°)	
C1C2	1.521	H3C1C2	111.1
C1H3	1.109	H4C1C2	111.1
C1H4	1.109	H5C1C2	111.1
C1H5	1.109	H6C2C1	111.1
C2H6	1.109	H7C2C1	111.1
C2H7	1.109	H8C2C1	111.1
C2H8	1.109		



Şekil 5.3. Propanın Geometrik Yapısı

Tablo 5.3. Propanın Optimum Geometrik Parametreleri

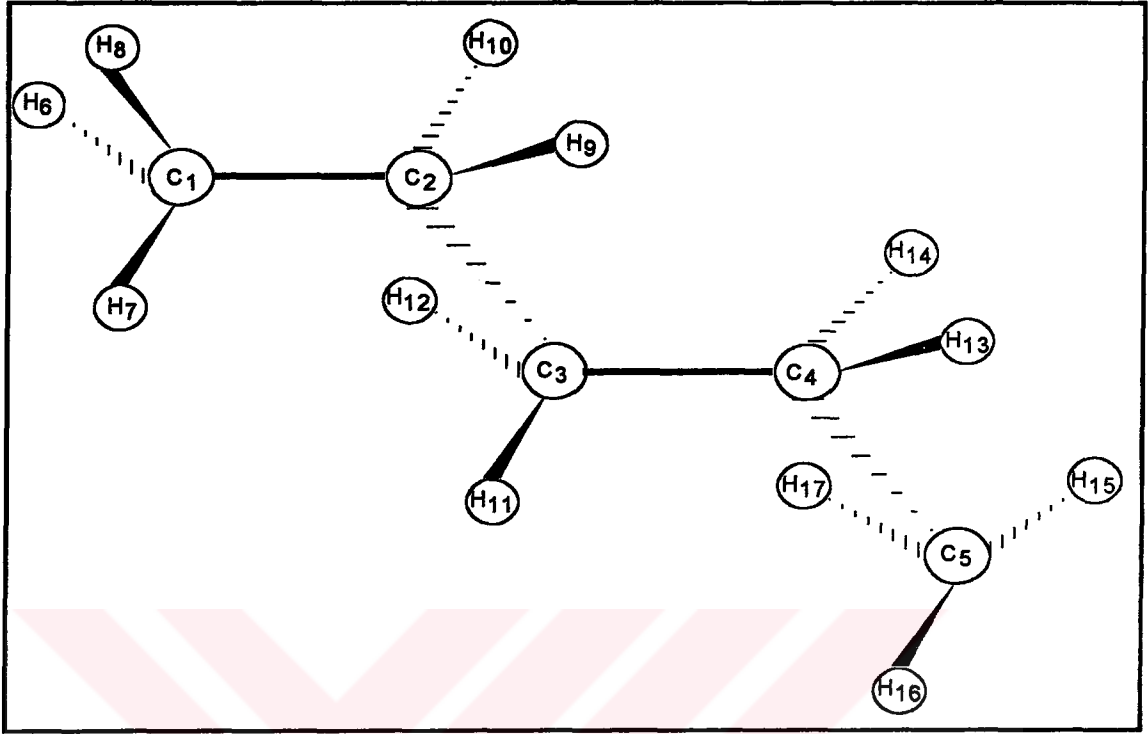
Bağ Uzunlukları (Å)		Bağ Açıları (°)	
C1C2	1.530	C3C2C1	115.4
C2C3	1.530	H4C1C2	111.7
C1H4	1.109	H5C1C2	111.7
C1H5	1.109	H6C1C2	110.3
C1H6	1.109	H7C2C1	108.7
C2H7	1.115	H8C2C1	108.7
C2H8	1.115	H9C3C2	111.7
C3H9	1.109	H10C3C2	111.7
C3H10	1.109	H11C3C2	110.3
C3H11	1.109		



Şekil 5.4. Bütanın Geometrik Yapısı

Tablo 5.4. Bütanın Optimum Geometrik Parametreleri

Bağ Uzunlukları (Å)		Bağ Açılar (°)	
C1C2	1.531	C3C2C1	114.7
C2C3	1.539	C4C3C2	114.7
C3C4	1.531	H5C1C2	111.8
C1H5	1.109	H6C1C2	111.8
C1H6	1.109	H7C1C2	110.1
C1H7	1.110	H8C2C1	108.4
C2H8	1.115	H9C2C1	108.4
C2H9	1.115	H10C3C2	109.3
C3H10	1.115	H11C3C2	109.3
C3H11	1.115	H12C4C3	111.8
C4H12	1.109	H13C4C3	111.8
C4H13	1.109	H14C4C3	110.1
C4H14	1.110		



Şekil 5.5. Pentanın Geometrik Yapısı

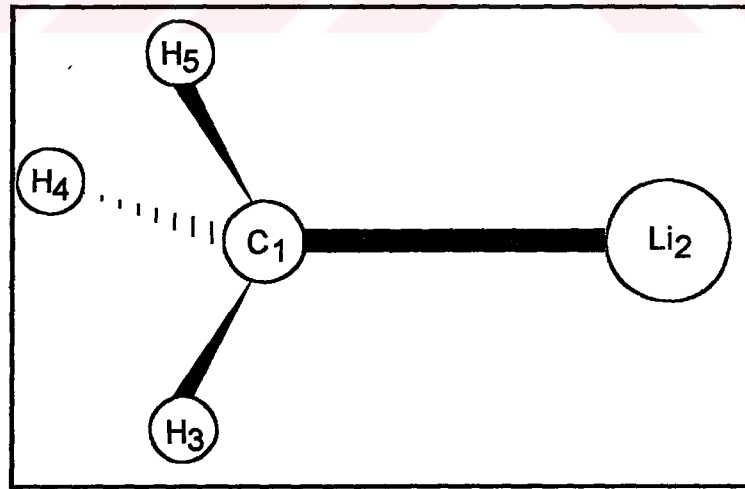
Tablo 5.5. Pentanın Optimum Geometrik Parametreleri

Bağ Uzunlukları (Å ⁰)		Bağ Açıları (°)	
C1C2	1.531	C3C2C1	114.7
C2C3	1.540	C4C3C2	114.2
C3C4	1.540	C5C4C3	114.7
C4C5	1.531	H6C1C2	111.8
C1H6	1.109	H7C1C2	111.8
C1H7	1.109	H8C1C2	110.1
C1H8	1.110	H9C2C3	109.4
C2H9	1.115	H10C2C3	109.4
C2H10	1.115	H11C3C4	109.0
C3H11	1.114	H12C3C4	109.0
C3H12	1.114	H13C4C3	109.4
C4H13	1.115	H14C4C3	109.4
C4H14	1.115	H15C5C4	110.1
C5H15	1.110	H16C5C4	111.8
C5H16	1.109	H17C5C4	111.8
C5H17	1.109		

5.2.1. Metillityum

Metil alkali metal bileşiklerinin yapısını belirlemek için ilk çalışmalar, bu grubun en basit bileşiği olan metillityum üzerinde yapılmıştır (Weiss, E., 1993). İncelemelerde kullanılan ilk yöntemler, başlangıçta X-ışınları yöntemleri, daha sonraları ise bileşik küçük ve hafif atomları içerdiğinden kuantum mekaniksel yöntemler olmuştur (Pratt, L.M., et al, 1995, Kaufmann, E., et al, 1984, Graham, G., 1980, Pratt, L.M., 1995).

Bu çalışmada ; Ek 1.1(a) ve (b) de sunulan geometrik model ve bu modele göre hazırlanmış olan Z-matrisi kullanılarak metillityum monomerinin geometrik parametreleri MNDO yöntemi ile optimize edilmiştir. Elde edilen optimum geometrik parametrelere göre çizilmiş olan yapı Şekil 5.6'da, optimum geometrik parametreler ise Tablo 5.6'da gösterilmiştir.



Şekil 5.6. Metillityumun Geometrik Yapısı

Tablo 5.6. Metillityumun Optimum Geometrik Parametreleri

Bağ Uzunlukları (Å ⁰)		Bağ Açıları (°)	
C1Li2	1.821	H3C1Li2	111.9
C1H3	1.117	H4C1H3	106.8
C1H4	1.117	H5C1H3	106.8
C1H5	1.117	H5C1Li2	111.9
		H5C1H4	106.8

Tablo 5.6'da gösterilen sonuçlar aynı bileşiğe ait daha önce yapılmış farklı çalışma sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Literatürden elde edilen değerler ve yapılan karşılaştırma Tablo 5.7'de özetlenmiştir.

Tablo 5.7. Metillityumun Geometrik Parametrelerinin Karşılaştırılması

Yöntem	C-Li (Å ⁰)	C-H (Å ⁰)	Li-C-H (°)	Kaynak
MNDO	1.821	1.000	111.9	(a)
PM3	1.929	1.095	—	(b)
3-21 G	2.002	1.094	111.9	(c)
6-31 G *	1.965	1.111	113.3	(b)
IR'den	2.100	1.120	—	(d)

(a) Bu çalışma

(b) Pratt, L.M., et al, 1995

(c) Kaufmann, E., et al, 1984

(d) Andrews, L., 1967

Tablo değerlerinden görüldüğü gibi kuantum mekaniksel yöntemler ile hesaplanmış olan bağ uzunluklarının tümü IR spektrumundan elde edilen bağ uzunluğundan daha kısadır. En küçük değer, bu çalışmada MNDO yöntemi ile elde edilmiş olan C-Li bağ uzunluğudur. Yarı ampirik bir yöntem olan PM3 sonuçları MNDO sonuçlarından daha iyi olmakla birlikte yinede deneysel sonuçtan daha kısa olan bir değer vermektedir. MNDO yönteminin en kısa bağ uzunluğunu vermesinin nedeni bizce lityum parametrelerinden kaynaklanmaktadır. Deneysel bağ uzunluğu,

molekülde titreşmekte olan atomların birbirlerine göre ortalama uzaklıklarını gösterir. Bu nedenle ; hesap sonuçlarının deneysel sonuçtan daha kısa çıkmış olmaları doğaldır.

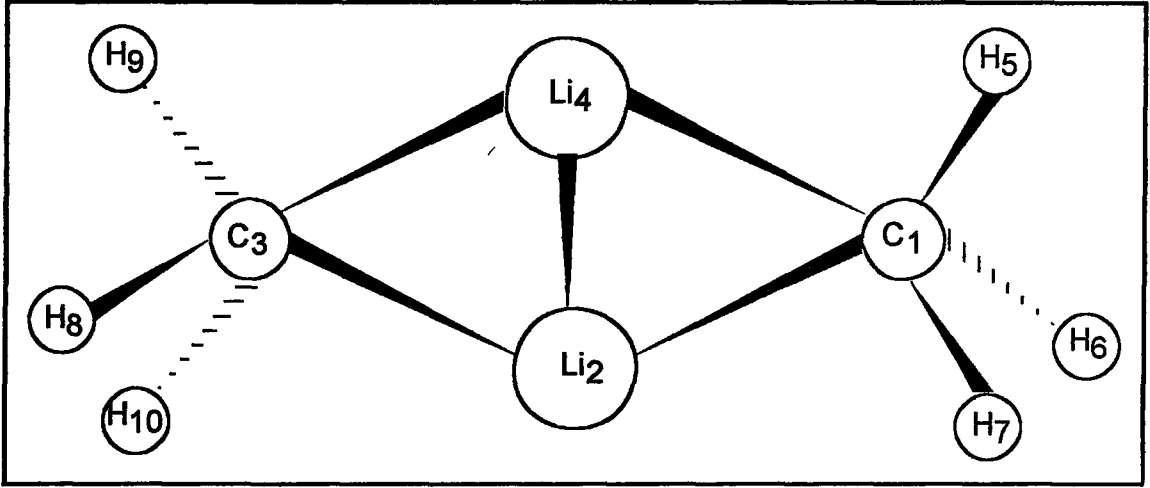
Bağ açıları için elde edilen değerler ab initio yöntemlerden yaklaşık 1° kadar daha küçüktür. Ancak Tablo 5.7 değerlerinden görüldüğü gibi kuantum mekaniksel hesaplamalar sonunda elde edilmiş olan bağ açıları tetrahedral bağ açısı 109.5° 'ye çok yakındır. Bu da metillityumdaki karbon atomunun sp^3 hibridleşmesi yaptığının en güzel kanıtıdır (McKeever, L.D., et al., 1969).

5.2.2. Metillityum Dimer

Alkillityum bileşikleri, bağ yapıları nedeni ile çok ilgi çeken bileşiklerdir. Bu bileşikler, elektron eksikliği olan metal kümeleri için model olarak kullanılmaktadırlar. Organolityum bileşikleri, C-Li bağından kaynaklanan elektron eksiklikleri nedeni ile, çok merkezli bağlar oluşturarak kümeler meydana getirirler (Graham, G., et al., 1980). Metillityum için en çok karşılaşılan kümeler dimer ve tetramerdir.

Şekil 4.1 ve Tablo 4.1'de gösterilen geometrik model ve bu modele göre hazırlanmış olan Z-matrisi kullanılarak metillityum dimerin MNDO yöntemi ile geometrisi optimize edilmiştir. Hazırlanan ön modelde lityum ve karbon atomları, sıra ile bir dörtgenin köşelerine gelecek şekilde yerleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.7 ve Tablo 5.8'de gösterilmiştir.

Tablo 5.8'de gösterilen sonuçlar aynı bileşiğe ait daha önce yapılmış farklı çalışma sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Literatürden elde edilen değerler ve yapılan karşılaştırma Tablo 5.9 da özetlenmiştir. Tablo 5.9'daki değerlerden görüldüğü gibi metillityum dimer için bu çalışmada elde edilmiş olan MNDO sonuçları ab initio sonuçlarına oldukça yakındır.



Şekil 5.7. Metillityum Dimerin Geometrik Yapısı

Tablo 5.8. Metillityum Dimerin Optimum Geometrik Parametreleri

Bağ Uzunlukları (Å ^b)		Bağ Açıları (°)			
C1Li2	2.033	C1Li4C3	121.2	Li2C1H7	97.1
C1Li4	2.043	C1Li2C3	121.2	Li4Li2C3	60.3
C1H5	1.131	C1Li2Li4	60.8	Li4C1H5	86.5
C1H6	1.129	C1Li4Li2	60.3	Li4C3H9	96.2
C1H7	1.129	Li2C3Li4	58.7	H5C1H7	104.2
C3Li2	2.043	Li2Li4C3	60.8	H5C1H6	104.1
C3Li4	2.033	Li2C1Li4	58.7	H6C1H7	104.9
C3H8	1.129	Li2C3H9	125.2	H8C3H10	104.2
C3H9	1.129	Li2C3H10	86.5	H9C3H8	104.9
C3H10	1.131	Li2C1H5	145.3	H9C3H10	104.1
Li2Li4	2.000				

Fakat C-Li bağı MNDO'daki lityum parametreleri nedeniyle yine ab initio değerlerinden daha kısadır. Bağ açıları ise MNDO yönteminde PM3 yönteminden daha iyi sonuçlar vermiştir. Bunun nedeni, lityum atomlarının karbon atomlarının sp³ hibrid orbitallerine yerleşerek, lityumun iç orbitalleri ile karbonun ortaklaşmamış elektron çifti arasındaki itmeyi azaltmış olmalarıdır.

Tablo 5.9. Metillityum Dimerin Geometrik Parametrelerinin Karşılaştırılması

Yöntem	C-Li (Å)	C-Li-C (°)	Li-C-Li (°)	Kaynak
MNDO	2.043	121.2	58.7	(a)
PM3	2.097	123.7	56.3	(b)
3-21 G	2.150	—	—	(c)
6-31 G *	2.126	119.0	61.0	(b)

(a) Bu çalışma

(b) Pratt, L.M., et al, 1995

(c) Kaufmann, E., et al, 1984

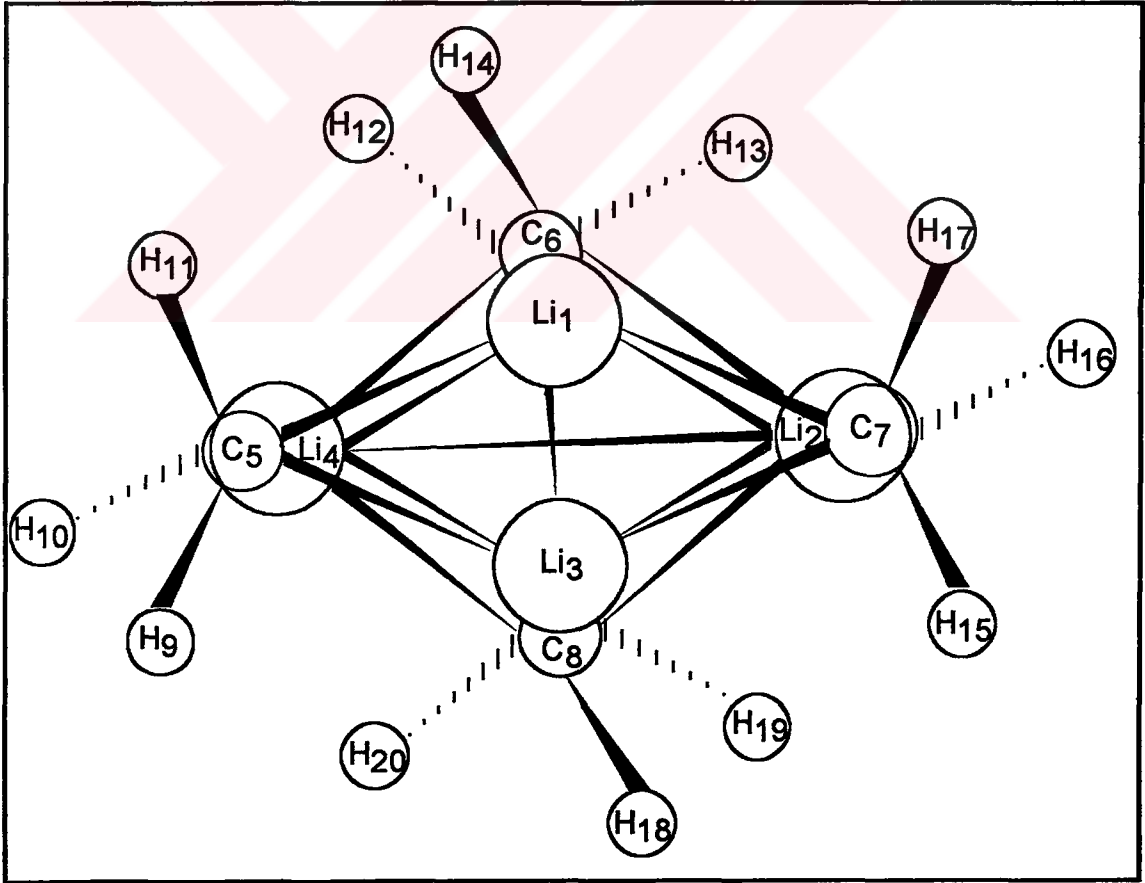
5.2.3. Metillityum Tetramer

Metillityum, diğer alkililyumlar gibi çözeltilerinde tetramer halinde bulunur (Pratt, L.M., et al., 1995). Bu bileşik diğer alkililyum bileşiklerinden farklı olarak sadece çözeltilerinde değil, kristal halde ve hatta gaz fazında da tetramerler oluşturmaktadır (Kaufmann, E., et al., 1984).

Tetrahidrofuran, dietiler ve trietilamin içindeki metillityum çözeltilerinde yapılan NMR ölçümleri lityum atomlarının düzgün bir dörtyüzlünün köşelerinde, metil gruplarının ise yüzlerin ortasında yer aldığını göstermiştir (Mc Keever, L.D., et al., 1969). Bu yapıda, her lityum atomu üç alkil grubu ile etkileşmektedir. Li-Li bağ mertebesinin yaklaşık değeri ise daha önceki bir çalışmada 0.0 olarak saptanmıştır (Mc Keever, L.D., et al, 1969).

Metillityum tetramerin X-ışınları yöntemi ile yapılmış olan, yapısal incelemesinde kristal şebekesinin kübik birimlerden oluştuğu belirlenmiştir. Bir birim içinde iki tetramer bulunmaktadır. Deneysel sonuçlara göre bir tetramerde bulunan iki lityum arasındaki uzaklık 2.6 Å , lityum ve metil grubunun karbon atomu arasındaki uzaklık ise 2.3 Å dur. İki farklı tetramerin karbon ve lityum atomları arasında ise yine 2.3 Å luk bir uzaklık bulunmaktadır (Weiss, E., et al, 1970).

Bu çalışmada Ek 1.2 (a) ve (b) de gösterilmiş olan geometrik model ve bu modele göre hazırlanmış olan Z-matrisi kullanılarak MNDO yöntemi ile optimum geometrik parametreler saptanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.8 ve Tablo 5.10'da gösterilmiştir. Hazırlanan ön modelde, yukarıda açıklanmış olan deneysel sonuçlardan farklı olarak lityum atomları düzgün bir dörtyüzlünün köşelerine gelecek şekilde yerleştirilmiş, her lityum atomuna bir metil grubu bağlanmıştır. Ancak Şekil 5.8'den de görüldüğü gibi, sonuçta elde edilen geometrik yapı deneysel sonuçlarla tam bir uyum göstermektedir (Mc Keever, D.L., et al., 1969).



Şekil 5.8. Metillityum Tetramerin Geometrik Yapısı

Tablo 5.10. Metillityum Tetramerin Optimum Geometrik Parametreleri

Bağ Uzunlukları (Å ^b)		Bağ Açıkları (°)			
Li1Li2	2.337	Li3Li1Li2	60.0	H16C7H15	102.7
Li2Li3	2.337	Li4Li1Li3	60.0	H15C7H17	102.7
Li3Li4	2.337	Li1Li2Li3	60.0	H19C8H18	102.7
Li1Li4	2.337	Li2Li3Li4	60.0	H18C8H20	102.7
Li1Li3	2.337	Li3Li4Li1	60.0	H20C8H19	102.7
Li2Li4	2.337	Li4Li1Li2	60.0	C6C5C8	60.0
C5Li4	2.197	C5Li1Li2	106.8	C5C8C7	60.0
C6Li1	2.197	C6Li2Li3	106.8	C8C7C6	60.0
C7Li2	2.197	C7Li3Li4	106.8	C7C6C5	60.0
C8Li3	2.197	C8Li4Li1	106.8	C7Li3C5	110.5
C5H9	1.139	H9C5Li1	128.1	C8Li4C6	110.5
C5H10	1.139	H10C5Li1	128.1	C5Li1C7	110.5
C5H11	1.139	H11C5Li1	77.7	C6Li2C8	110.5
C6H12	1.139	H12C6Li2	128.1	C6Li2Li1	57.8
C6H13	1.139	H13C6Li2	77.7	C6Li4Li1	57.8
C6H14	1.139	H14C6Li2	128.1	C5Li4Li1	57.8
C7H15	1.139	H15C7Li3	77.7	C5Li4Li3	57.8
C7H16	1.139	H16C7Li3	128.1	C8Li3Li4	57.8
C7H17	1.139	H17C7Li3	128.1	C8Li3Li2	57.8
C8H18	1.139	H18C8Li4	128.1	C7Li2Li3	57.8
C8H19	1.139	H19C8Li4	128.1	C7Li2Li1	57.8
C8H20	1.139	H20C8Li4	77.7	C5Li4Li2	106.8
C5Li1	2.197	Li1C7Li3	64.2	C8Li3Li1	106.8
C5Li3	2.197	Li2C8Li3	64.2	C7Li2Li4	106.8
C6Li2	2.197	Li3C5Li1	64.2	C6Li1Li3	106.8
C6Li4	2.197	Li4C6Li2	64.2	Li1Li3Li4	60.0
C7Li1	2.197	H9C5H10	102.7	Li1Li3Li2	60.0
C7Li3	2.197	H10C5H11	102.7	Li2Li4Li1	60.0
C8Li2	2.197	H10C5H9	102.7	Li2Li4Li3	60.0
C8Li4	2.197	H12C6H14	102.7	Li4Li2Li3	60.0
		H14C6H13	102.7	Li4Li2Li1	60.0
		H12C6H13	102.7		

Tablo 5.11. Metillityum Tetramerin Geometrik Parametrelerinin Karşılaştırılması

Yöntem	C-Li (A ⁰)	Li-Li (A ⁰)	C-C (A ⁰)	Kaynak
MNDO	2.197	2.337	3.600	(a)
PM3	2.238	2.305	3.716	(b)
3-21 G	2.240	2.415	---	(c)
6-311 G *	2.210	2.410	3.607	(b)
X-ışınları	2.310	2.680	3.680	(d)

(a) Bu çalışma

(b) Pratt, L.M., et al, 1995

(c) Kaufmann, E., et al, 1984

(d) Weiss, E. et al., 1970

Lityum atomları düzgün dörtyüzlünün köşelerinde kalırken, metil grupları yüzlerin ortalarına doğru kaymışlar ve bu şekilde her lityum atomu üç metil grubu ile, her metil grubunun karbon atomu da üç lityum ile etkileşir hale gelmiştir.

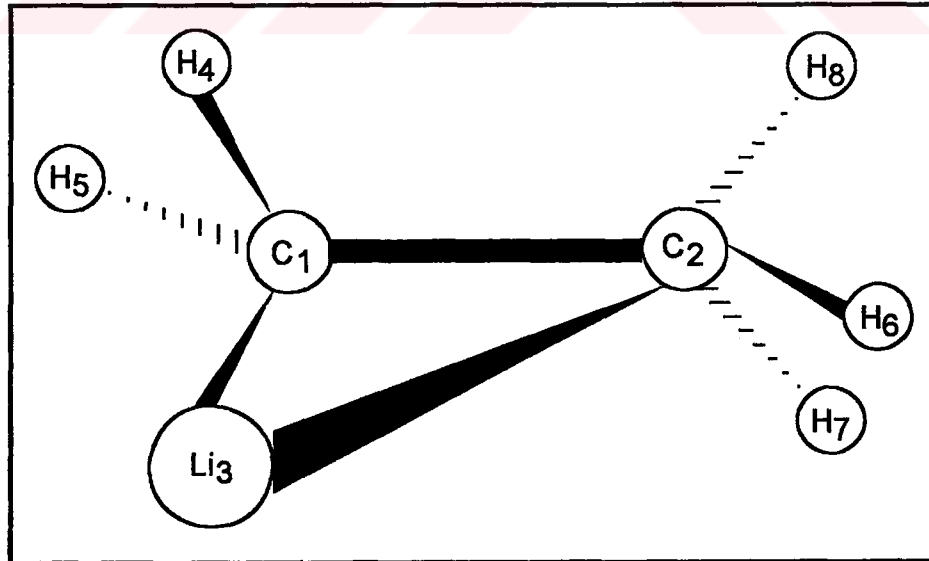
Metillityum tetramer sonuçlarında açılar incelendiğinde karbon atomlarının yine sp^3 hibrid orbitalerine sahip oldukları görülmektedir. Ancak H-C-H açılarının metillityum moleküllerinin kümeleşmesi ile birlikte azaldığı saptanmıştır. Metillityum için bu çalışmada elde edilen H-C-H açısı değerleri Tablo 5.6'dan görüldüğü gibi 106.8^0 'dir. Metillityum tetramerde ise H-C-H açısının 102.7^0 'ye düştüğü görülmektedir. Bu azalmanın nedeni elektron eksikliği olan C-Li bağlarının kümedeki sayısının artması olabileceği düşünülerek, metillityum dimerdeki H-C-H açısının değeri de bulunmuştur. Beklediğimiz gibi dimerdeki H-C-H açısı metillityumdan daha küçük, metillityum tetramerden ise daha büyüktür. Bu değer 104.4^0 olarak bulunmuştur. Bu sonuç da alkililyum bileşiklerinin oluşturduğu kümelerdeki C-Li bağ sayısının artmasının sp^3 hibrid karbon atomlarının daha düzlemsel bir yapı oluşturmasını sağladığını göstermektedir.

Bu çalışmada metillityum tetramer için elde edilen sonuçlar literatürde bulunan farklı yöntemlerin sonuçları ile karşılaştırılmış ve Tablo 5.11'de özetlenmiştir.

5.2.4. Etillityum

Bu çalışmada metillityumdan bir fazla karbon içeren etillityumun yapısında MNDO yöntemi ile incelenmiştir. Etillityum, aynı metillityum gibi dimer ve tetramerler meydana getirmektedir (Dietrich, H., 1981, Pratt, L.M., et al., 1995). Ancak, etillityumun oligomerleri, metillityumdan daha az simetrik yapıdadır (Weiss, E., 1993).

Bu çalışmada, etillityum monomerinin Ek 1.3 (a) ve (b)'de gösterilmiş olan geometrik modeli ve Z-matrisi kullanılarak MNDO yöntemi ile geometrisi optimize edilmiştir. Elde edilen optimum geometrik yapı Şekil 5.9'da, optimum geometrik parametreler ise Tablo 5.12'de gösterilmiştir. Literatürden, etillityum monomerine ilişkin geometrik parametreler sadece PRDDO yöntemi için bulunabilmiştir. Tablo 5.13'de iki çalışmanın sonuçları karşılaştırılmıştır.



Şekil 5.9. Etillityumun Geometrik Yapısı

Tablo 5.12. Etillityumun Optimum Geometrik Parametreleri

Bağ Uzunlukları (Å^0)		Bağ Açıları (0)			
C1C2	1.528	C1C2Li3	46.0	H5C1Li3	116.0
C1Li3	1.829	Li3C1C2	97.0	H6C2C1	112.2
C1H4	1.114	C1Li3C2	36.9	H6C2H7	106.9
C1H5	1.114	Li3C2H7	86.1	H7C2C1	112.2
C2H6	1.121	H4C1C2	110.4	H8C2H1	112.4
C2H7	1.121	H4C1H5	106.5	H8C2H6	106.2
C2H8	1.114	H4C1Li3	116.0	H8C2H7	106.2
C2Li3	2.523	H5C1C2	110.4		

Tablo 5.13. Etillityumun Geometrik Parametrelerinin Karşılaştırılması

Yöntem	C-C (Å^0)	C-Li (Å^0)	H-C-Li (0)	H-C-H (0)	Kaynak
MNDO	1.528	1.829	116.0	106.5	(a)
PRDDO	1.510	2.030	---	---	(b)

(a) Bu çalışma

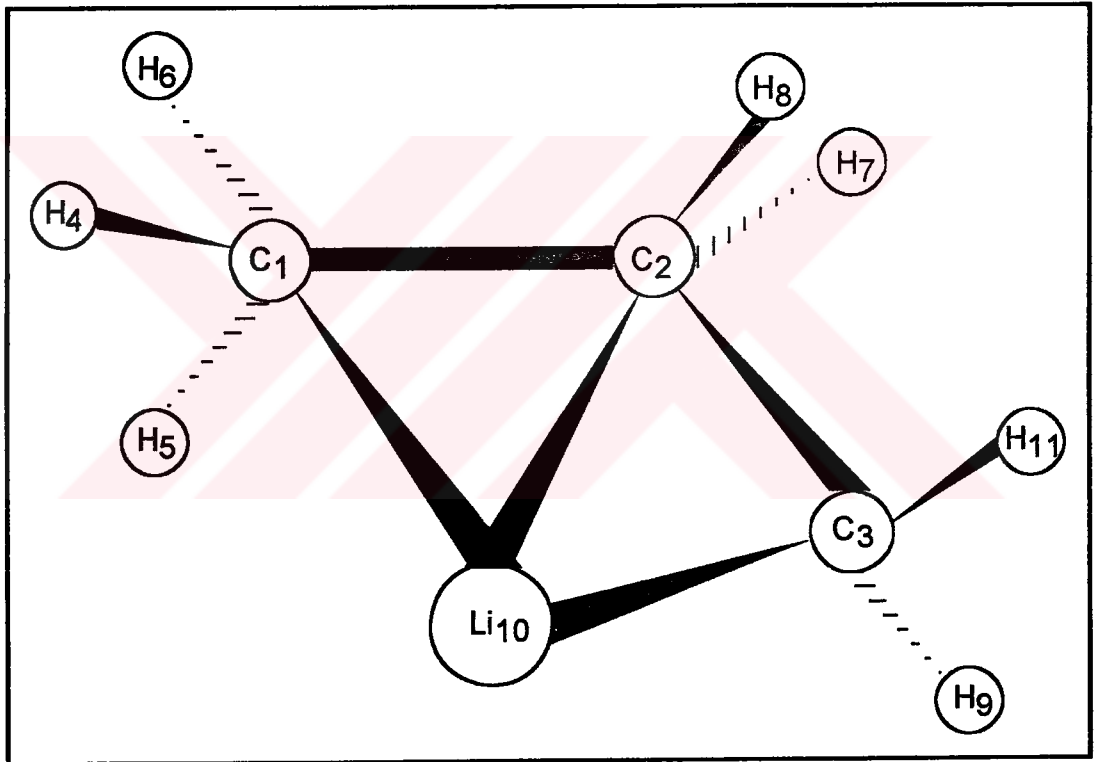
(b) Graham, G., et al, 1980

Değerlerden de görüldüğü gibi MNDO yöntemi ile hesaplanmış olan C-Li bağı PRDDO'dan daha küçüktür. Bunun nedenini yine MNDO'daki lityum parametreleri ile açıklayabilmekteyiz.

Şekil 5.9'da görüldüğü gibi lityum atomu etil grubunun ikinci karbon atomu ile de bağ yapmaktadır. Bunun sonucu olarak, C1-Li bağı, metillityumdaki C-Li bağından 0.01 Å^0 daha uzun olmaktadır. Lityum atomunun ikinci karbon atomu ile yaptığı bağın uzunluğu da metillityumdaki C-Li bağına kıyasla daha uzundur. Bu değer 2.523 Å^0 olarak bulunmuştur. Etillityumda, lityumun ikinci karbon atomu ile de bağ yapması sonucu Li3-C1-C2 açısı küçülerek 97.0^0 olmuştur. Aynı nedenden dolayı H5-C1-Li3 açısı da 116.0^0 'ye artmıştır. Moleküldeki tüm H-C-H açılarında yaklaşık 1.0^0 lik bir azalma olduğu görülmektedir.

5.2.5. Propillityum

Bu çalışmada ; 1-propillityum ve 2-propillityumun geometrik parametreleri MNDO yöntemi ile optimize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.10 ve Şekil 5.11 de, optimum geometrik parametreler ise Tablo 5.14 ve Tablo 5.15 de sunulmuştur.

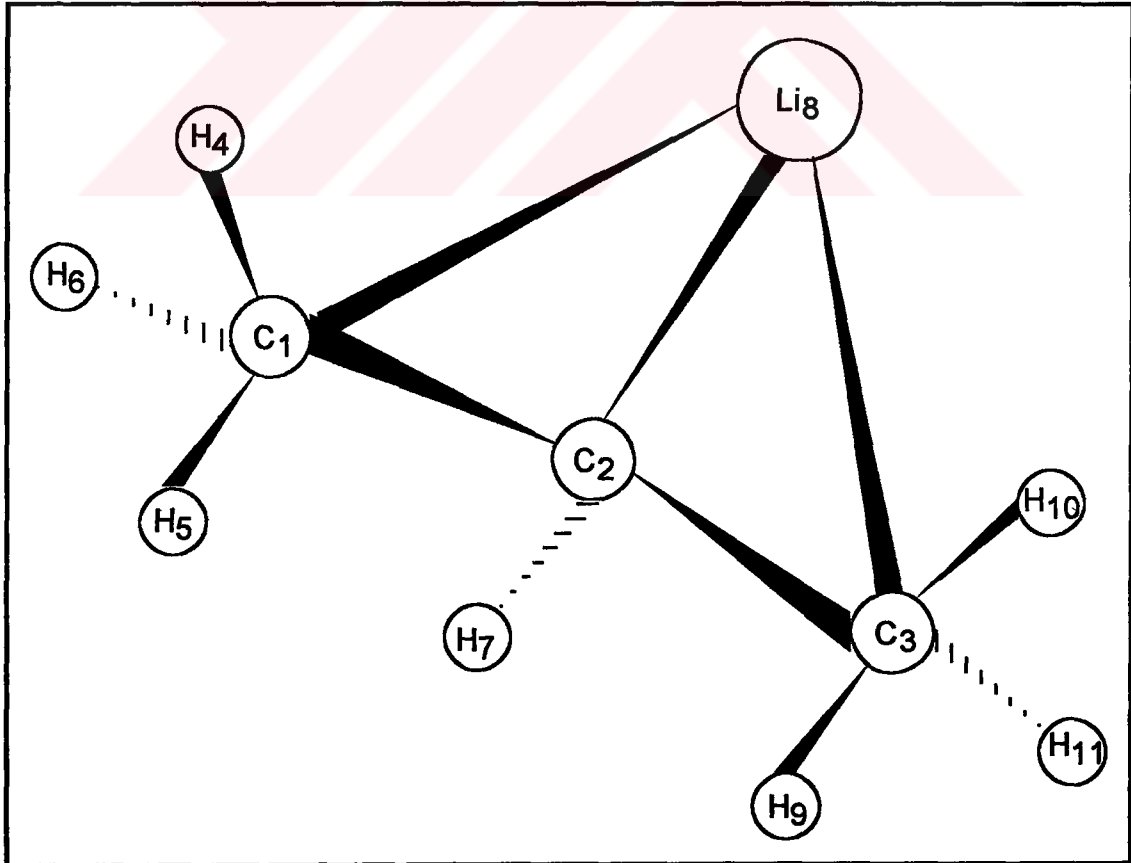


Şekil 5.10. 1-Propillityumun Geometrik Yapısı

Propillityumun yapısına ilişkin literatürde deneysel veya teorik bir sonuç bulunamadığından, değişik çalışmalarla bir kıyaslama yapılamamıştır. İki farklı molekül için elde edilen değerler sadece Tablo 5.16 da birbirleriyle ve Tablo 5.3 deki propan sonuçları ile karşılaştırılabilmektedir.

Tablo 5.14. 1-Propillityumun Optimum Geometrik Parametreleri

Bağ Uzunlukları (Å ^o)		Bağ Açıları (°)			
C1Li10	2.352	C1C2C3	114.6	H6C1H4	106.0
C1C2	1.559	C1C2Li10	66.7	H6C1H5	106.0
C2C3	1.544	C1Li10C2	37.5	H7C2C3	110.6
C1H4	1.129	C2C1Li10	75.7	H7C2C1	107.5
C1H5	1.129	C2Li10C3	38.3	H8C2C1	107.5
C1H6	1.111	C2C3H11	110.4	H8C2H7	105.4
C2Li10	2.482	C3C2Li10	47.8	H8C2C3	110.6
C2H7	1.117	H4C1C2	112.8	H9C3C2	110.4
C2H8	1.117	H4C1H5	108.6	Li10C3C2	93.7
C3H9	1.113	H5C1C2	112.8	Li10C3H9	117.5
C3Li10	1.845	H5C1Li10	70.9	H11C3C2	110.4
C3H11	1.113	H6C1C2	109.8	H11C3H9	106.4



Şekil 5.11. 2-Propillityumun Geometrik Yapısı

Tablo 5.15. 2-Propillityumun Optimum Geometrik Parametreleri

Bağ Uzunlukları (Å ⁰)		Bağ Açıları (°)			
C1C2	1.528	C1C2C3	116.5	H7C2C1	110.3
C1Li8	2.500	C2Li8C1	37.4	H7C2C3	110.3
C1H4	1.132	C2Li8C3	37.4	Li8C2C1	95.3
C1H5	1.114	C2C3Li8	47.1	Li8C2C3	95.4
C1H6	1.115	C2C3H9	113.6	Li8C1C2	47.1
C2C3	1.528	H4C1C2	112.9	Li8C2H7	128.2
C2H7	1.108	H4C1Li8	69.4	H9C3C2	113.6
C2Li8	1.840	H4C1C6	106.6	H9C3H11	106.3
C3Li8	2.500	H4C1H5	105.7	H10C3C2	112.9
C3H9	1.114	H5C1C2	113.6	H10C3Li8	69.4
C3H10	1.132	H6C1C2	110.9	H11C3C2	110.9
C3H11	1.115	H6C1H5	106.3	H11C3H10	106.6

Tablo 5.16. Propillityum İzomerlerinin Geometrik Parametrelerinin Karşılaştırılması

Madde Adı	C-Li (Å ⁰)	C-C (Å ⁰)	Li-C-H (°)	H-C-H (°)
1-Propillityum	1.845* 2.352**	1.544	117.5	106.4
2-Propillityum	1.840* 2.500**	1.528	128.2	106.6

(*) Lityumun bağlı olduğu karbon atomu ile arasındaki uzaklık

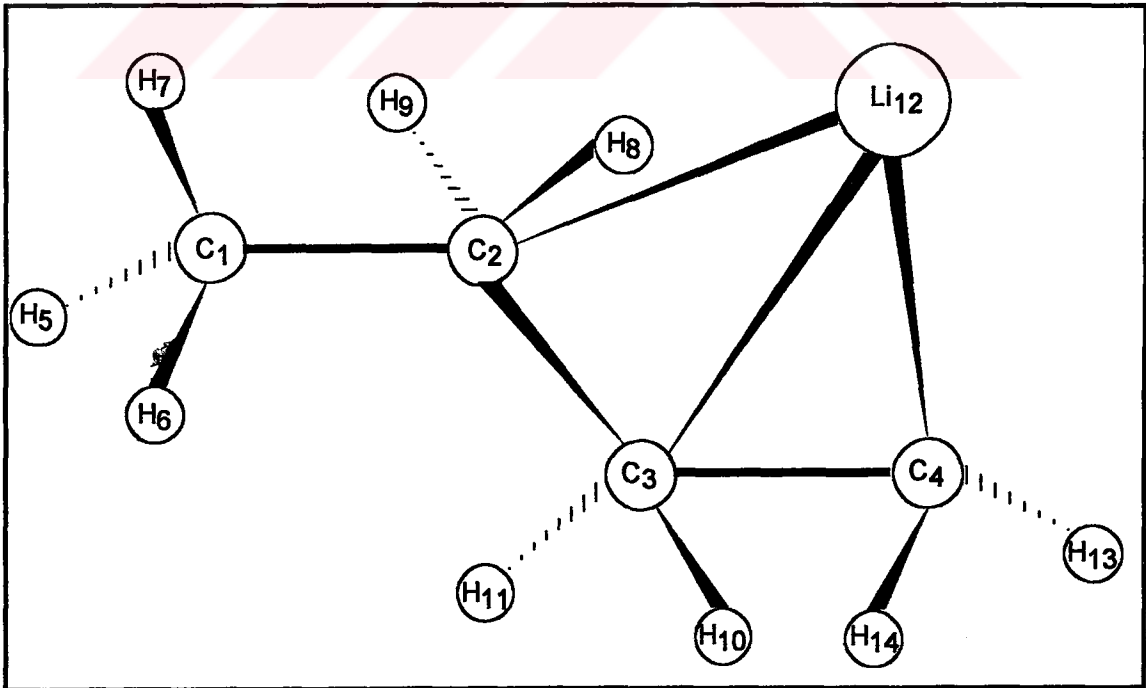
(**) Lityumun diğer karbon atomları ile aralarındaki uzaklık

Şekil 5.10 ve Şekil 5.11 den görüldüğü gibi, iki bileşik için de lityum atomu üç karbon atomu ile de bağ yapmaktadır. Bu bağlardan, 1-propillityumdaki C3-Li bağı 1.845 Å⁰ diğer karbonlarla yapmış olduğu bağlar ise 2.482 ve 2.352 Å⁰ olmaktadır. 1-Propillityumda lityumun üç karbon atomuna birden bağlanması, propanda 115.4° olan C1-C2-C3 açısını yaklaşık 1° küçülterek 114.6° yapmıştır. Aynı nedenden dolayı Li-C3-H9 açısı 117.5° ye artmış, moleküldeki tüm H-C-H açıları 1-2° azalmıştır.

Şekil 5.11 ve Tablo 5.15 in incelenmesinden de görüldüğü gibi, 2-propil-lityumda da lityum sadece ortadaki karbon atomuna değil uçlardaki karbon atomlarına da bağlanmıştır. Ortadaki karbon atomu ile yaptığı bağın uzunluğu 1.840 \AA , uçtaki karbon atomları ile yaptığı bağların uzunlukları ise 2.500 \AA dur. Bu iki C-Li bağı nedeni ile C1-C2-C3 açısı tetrahedral açıdan çok daha büyük bir değer olan 116.5° ye yükselmiştir. Moleküldeki tüm H-C-H açılarında da beklenildiği gibi bir azalma belirlenmiştir. Şekil 5.11 den de görüldüğü gibi lityum atomu C1 ve C2 ye göre aynı konumda yer almakta ve simetrik bir yapı oluşturmaktadır.

5.2.6. Butillityum

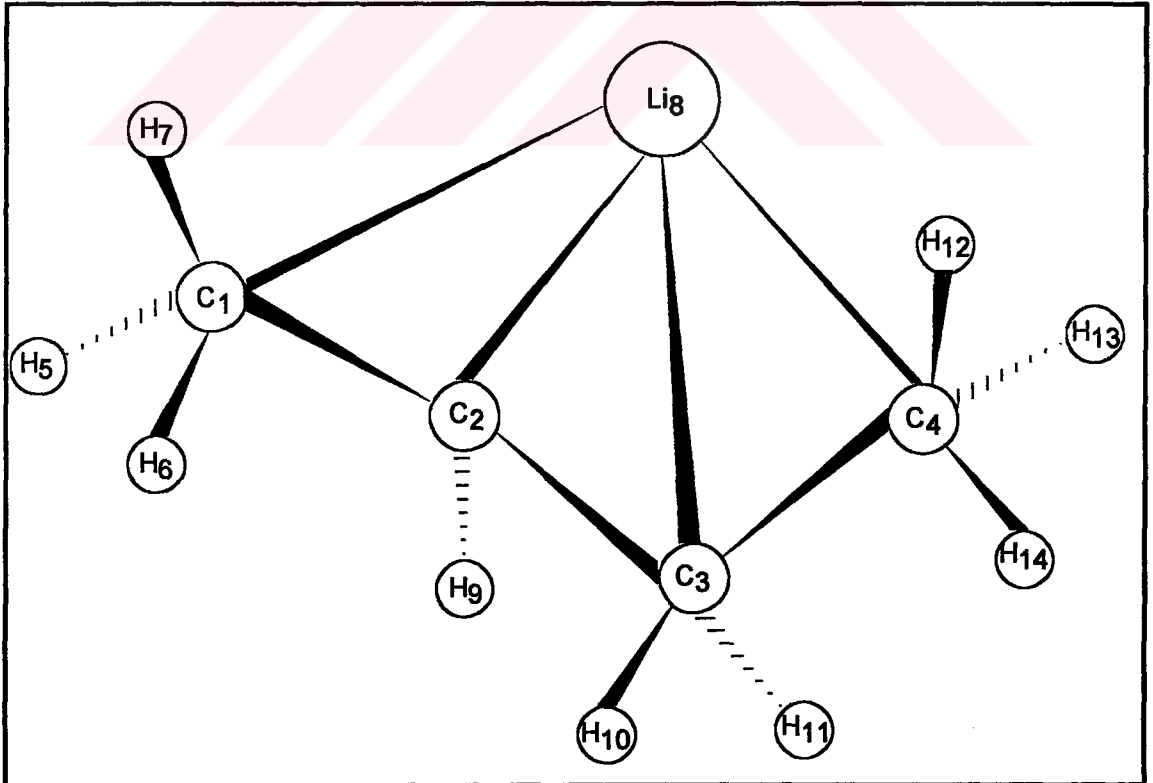
Bu çalışmada, karbon atomları sayısının alkililyum bileşiklerinin yapılarına etkisini tam olarak belirleyebilmek için butillityumun izomerlerinde geometrik parametreleri MNDO yöntemi ile optimize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.12, Şekil 5.13 ve Tablo 5.17, Tablo 5.18 de sunulmuştur.



Şekil 5.12. 1-Butillityumun Geometrik Yapısı

Tablo 5.17. 1-Butillityumun Optimum Geometrik Parametreleri

Bağ Uzunlukları (Å)		Bağ Açıları (°)			
C1C2	1.535	C1C2C3	114.1	H8C2Li12	67.8
C2C3	1.570	C2C3C4	114.4	H9C2Li12	67.8
C3H4	1.543	C2Li12C3	37.1	H9C2H8	107.1
C1H5	1.109	C2C3H10	107.9	H9C2C1	107.2
C1H6	1.109	C3C2Li12	75.2	H10C3C2	107.9
C1H7	1.109	C3Li12C4	37.6	H10C3C4	110.2
C2H8	1.134	C4C3Li12	46.8	H11C3C2	107.9
C2H9	1.134	H5C1C2	111.7	H11C3H10	105.6
C2Li12	2.403	H5C1H6	107.8	Li12C4C3	95.5
C3H10	1.117	H6C1C2	111.7	Li12C3C2	67.5
C3H11	1.117	H7C1C2	110.4	Li12C4H13	116.8
C3Li12	2.514	H7C1H5	107.3	H13C4C3	110.3
C4Li12	1.842	H7C1H6	107.3	H14C4C3	110.3
C4H13	1.113	H8C2C1	107.2	H14C4H13	106.4
C4H14	1.113				



Şekil 5.13. 2-Butillityumun Geometrik Yapısı

Tablo 5.18. 2-Butillityumun Optimum Geometrik Parametreleri

Bağ Uzunlukları (Å ⁰)		Bağ Açıları (°)			
C1C2	1.525	C1C2C3	116.9	Li8C2C1	98.1
C2C3	1.542	C2C3C4	114.7	Li8C1C2	45.7
C3H4	1.560	C1Li8C2	36.1	Li8C3C2	48.0
C1H5	1.115	C2Li8C3	38.2	Li8C4C3	75.7
C1H6	1.128	C2C3H10	112.3	Li8C4H12	72.5
C1H7	1.115	C3C2Li8	93.7	H9C2C1	109.9
C1Li8	2.561	C3Li8C4	37.4	H9C2C3	109.7
C2Li8	1.854	C3C4H14	109.6	H10C3C2	112.3
C2H9	1.108	C4C3Li8	66.7	H10C3H11	105.1
C3H10	1.118	H5C1C2	113.7	H11C3C2	109.2
C3H11	1.117	H5C1H6	105.8	H11C3C4	107.3
C3Li8	2.488	H6C1C2	113.0	H12C4C3	113.1
C4H12	1.128	H7C1C2	110.7	H12C4H13	108.6
C4H13	1.129	H7C1H5	106.2	H13C4C3	112.8
C4H14	1.111	H7C1H6	106.6	H13C4H14	106.0
C4Li8	2.358	H7C1Li8	107.5	H14C4C3	109.6

Tablo 5.19 da, iki butillityum izomerinin geometrik parametreleri kıyaslama amacıyla özetlenmiştir. Şekil 5.12 ve 5.13 den de görüldüğü gibi, 1-butillityumda lityum atomu, uçtaki karbon atomuna bağlı olduğundan kendisine en yakın 2. ve 3. karbon atomları ile de bağ yapmaktadır. 2-Butillityumda ise lityum ikinci karbon atomuna bağlı olduğundan hem birinci ve hem de üçüncü ve dördüncü karbon atomları ile bağ yapabilmektedir. Li-C bağ uzunluğu, lityum sadece üç atoma bağlı olduğundan 1-butillityumda, 2-butillityum dakinden daha kısadır. Diğer Li-C bağları ise iki bileşikte de birbirlerine yakın değerdendirler.

1-Butillityumda C-C-C açıları birbirine eşit ve 114.3° dir. 2-Butillityumda ise C1-C2-C3 açısı 116.9°, C2-C3-C4 açısı ise biraz daha küçük olup 114.7° dir. İki bileşikte de H-C-H açıları 106.0-106.4° ye inmiştir.

Tablo 5.19. Butillityum İzomerlerinin Geometrik Parametrelerinin Karşılaştırılması

Madde Adı	C-Li (Å)	C-C (Å)	Li-C-H (°)	H-C-H (°)
1-Butillityum	1.842*	1.543	116.8	106.4
	2.514**			
	2.403**			
2-Butillityum	1.854*	1.525	128.0	106.0
	2.561**			
	2.488**			
	2.358**			

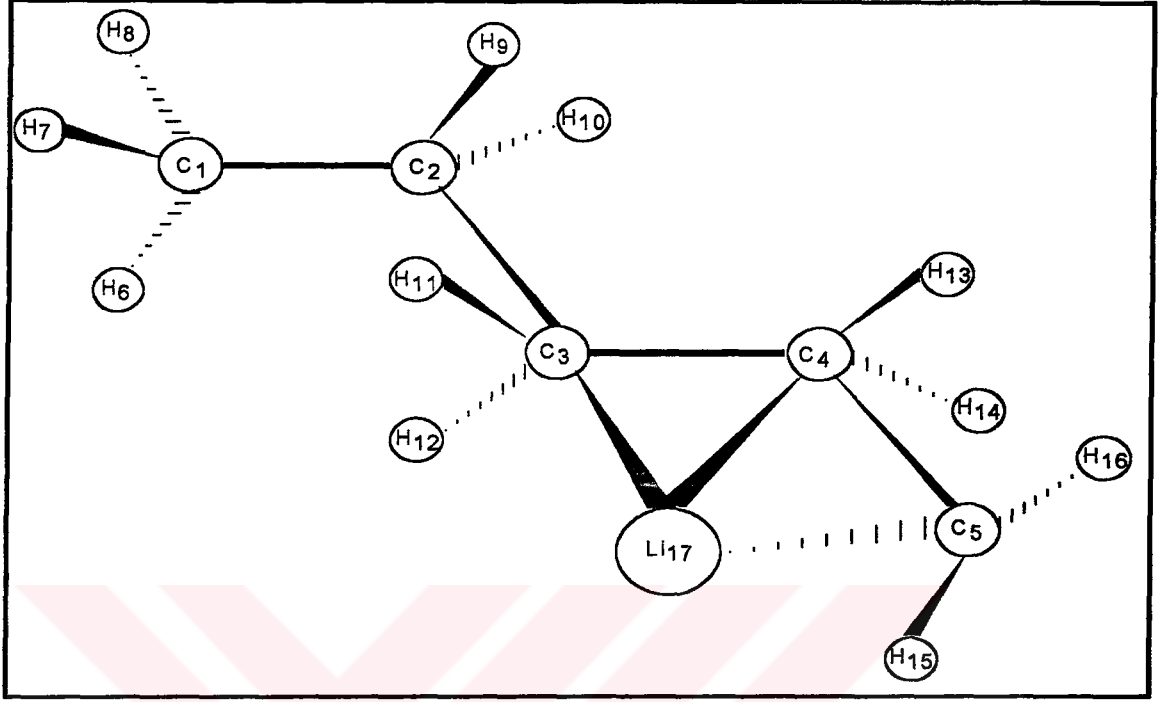
(*) Lityumun bağlı olduğu karbon atomu ile arasındaki uzaklık

(**) Lityumun diğer karbon atomları ile aralarındaki uzaklık

5.2.7. Pentillityum

Pentillityum izomerleri için MNDO yöntemi ile elde edilen geometrik yapılar Şekil 5.14, 5.15 ve 5.16 da, optimum geometrik parametreler ise Tablo 5.20, 5.21 ve 5.22 de gösterilmiştir. İzomerleri birbirleri ile kıyaslayabilmek için geometrik parametreler ayrıca Tablo 5.23 de özetlenmiştir.

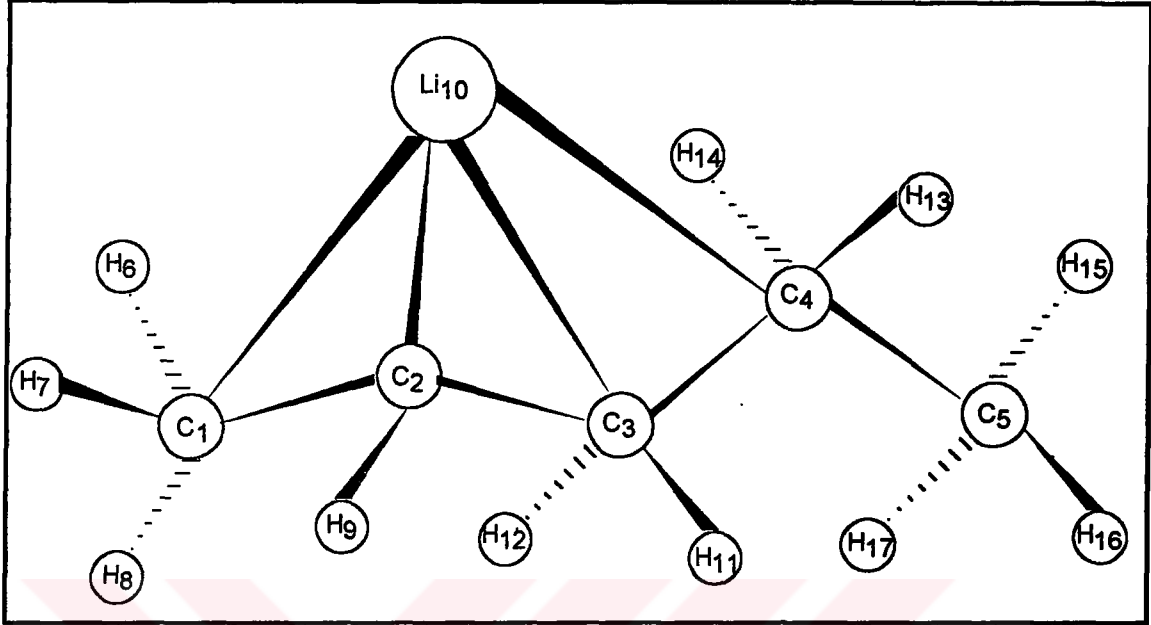
Şekil 5.14, 5.15 ve 5.16 dan da görüldüğü gibi, lityum atomu uçtaki karbon atomuna bağlı iken, en yakındaki iki karbon atomuna daha bağlanmakta, ikinci karbona bağlı iken, 2-butillityumda olduğu gibi dört karbon atomuna, ortadaki karbona bağlı olduğunda ise pentil grubundaki beş karbon atomu ile de bağ yapabilmektedir. Tablo 5.20, 5.21, 5.22 ve 5.23 değerlerinden görüldüğü gibi lityum atomu uçtaki karbon atomlarından aradaki karbon atomlarına kaydıkça C-Li bağ uzunluğuda artmaktadır. Ayrıca, lityumun bağlı olduğu karbon atomu ile ilgili Li-C-H açısı da giderek büyümektedir. Üç bileşikten, 3-pentillityum simetrik bir yapıya sahiptir. İncelenen üç izomerde de H-C-H açılarının küçüldüğü saptanmıştır.



Şekil 5.14. 1-Pentillityumun Geometrik Yapısı

Tablo 5.20. 1-Pentillityumun Optimum Geometrik Parametreleri

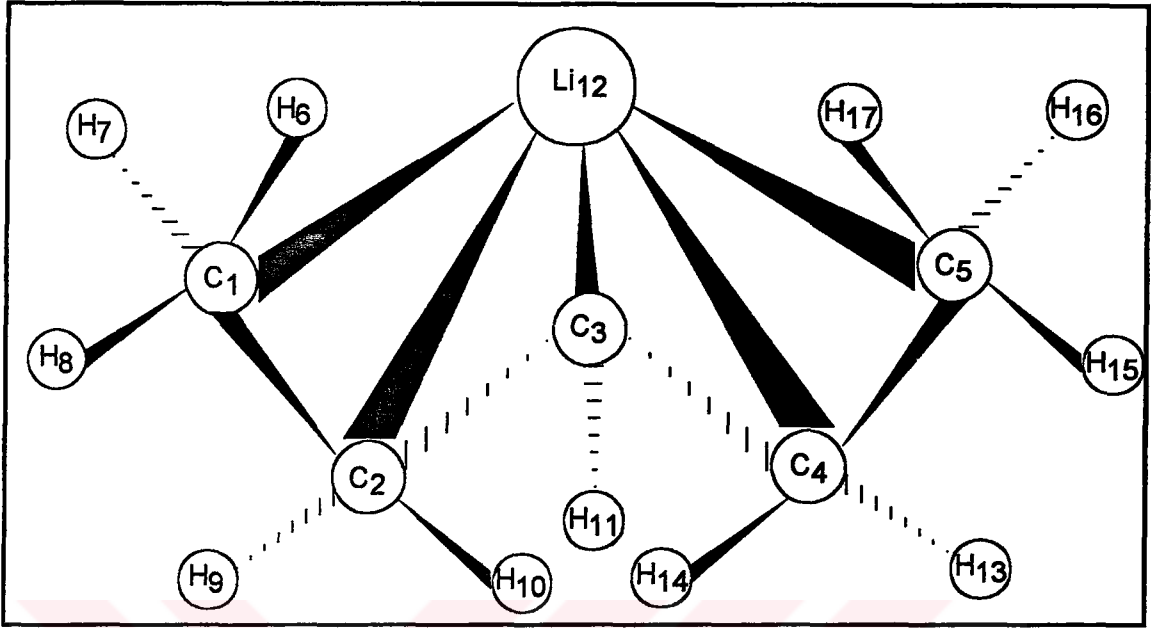
Bağ Uzunlukları (Å ⁰)		Bağ Açıları (°)			
C1C2	1.532	C1C2C3	115.2	H9C2H10	106.1
C2C3	1.546	C2C3C4	113.5	H10C2C3	109.2
C3H4	1.570	C3C4C5	114.4	H11C3C4	109.9
C4H5	1.543	C1C2H9	108.2	H11C3H12	107.3
C1H6	1.109	C2C3H11	107.9	H12C3C4	109.9
C1H7	1.109	C2C3Li17	171.3	H12C3Li17	67.6
C1H8	1.109	C3Li17C4	36.9	H13C4C3	108.0
C2H9	1.115	C3C4H13	108.0	H13C4H14	105.6
C2H10	1.115	C4C3Li17	75.1	H14C4C3	108.0
C3H11	1.133	C5Li17C4	37.4	H14C4C5	110.1
C3H12	1.133	H6C1C2	111.9	H15C5C4	110.3
C3Li17	2.419	H7C1C2	111.9	H16C5C4	110.3
C4H13	1.117	H7C1H6	107.7	H16C5H15	106.4
C4H14	1.117	H8C1C2	110.1	Li17C5C4	95.9
C4Li17	2.523	H8C1H7	107.3	Li17C4C3	67.8
C5H15	1.113	H8C1H6	107.3	Li17C4C5	46.5
C5H16	1.113	H9C2C3	109.2	Li17C5H15	116.6
C5Li17	1.842				



Şekil 5.15. 2-Pentilliyumun Geometrik Yapısı

Tablo 5.21. 2-Pentilliyumun Optimum Geometrik Parametreleri

Bağ Uzunlukları (Å)		Bağ Açıları (°)			
C1C2	1.534	C1C2C3	116.7	H9C2C3	109.8
C2C3	1.540	C2C3C4	114.6	Li10C2C3	95.7
C3H4	1.572	C3C4C5	113.9	Li10C1C2	46.6
C4H5	1.536	C1C2Li10	96.4	Li10C4C3	75.2
C1H6	1.129	C1C2H9	110.0	Li10C4H14	69.6
C1H7	1.115	C2C3Li10	46.9	H11C3C4	107.8
C1H8	1.116	C2Li10C1	36.9	H12C3C4	108.1
C1Li10	2.538	C2C3H12	111.9	H12C3H11	105.3
C2H9	1.109	C3Li10C2	37.2	H13C4C3	110.1
C2Li10	1.858	C3Li10C4	36.9	H13C4C5	107.2
C3H11	1.117	C4C3Li10	67.8	H14C4C3	111.0
C3H12	1.118	H6C1C2	113.2	H14C4H13	106.7
C3Li10	2.529	H6C1H7	105.8	H15C5C4	110.4
C4H13	1.134	H6C1H8	106.5	H16C5C4	111.7
C4H14	1.129	H6C1Li10	71.6	H16C5H15	107.2
C4Li10	2.423	H7C1C2	113.6	H17C5C4	111.8
C5H15	1.111	H7C1H8	106.3	H17C5H16	108.2
C5H16	1.109	H8C1C2	110.7		
C5H17	1.109				



Şekil 5.16. 3-Pentillityumun Geometrik Yapısı

Tablo 5.22. 3-Pentillityumun Optimum Geometrik Parametreleri

Bağ Uzunlukları (Å)		Bağ Açıları (°)			
C1C2	1.559	C1C2C3	114.6	H8C1C2	109.6
C2C3	1.539	C2C3C4	117.9	H9C2C3	109.0
C3H4	1.540	C3C4C5	114.6	H9C2H10	105.0
C4H5	1.559	C1C2Li12	67.1	H10C2C3	112.7
C1H6	1.127	C1C2H9	107.2	H11C3C4	109.5
C1H7	1.128	C1Li12C5	114.1	Li12C3C4	94.8
C1H8	1.111	C2Li12C1	36.9	Li12C1C2	75.9
C1Li12	2.391	C2Li12C3	37.5	Li12C3C2	94.8
C2H9	1.117	C2C3H11	109.5	Li12C4C5	67.1
C2H10	1.118	C3C2Li12	47.5	Li12C5H17	71.9
C2Li12	2.518	C3C4Li12	47.5	H13C4C3	109.0
C3H11	1.107	C4Li12C3	37.5	H13C4C5	107.2
C3Li12	1.866	C4C5Li12	75.9	H14C4C3	112.7
C4H13	1.117	C5Li12C4	36.9	H14C4H13	105.0
C4H14	1.118	H6C1C2	113.1	H15C5C4	109.6
C4Li12	2.518	H6C1H7	108.6	H16C5C4	112.8
C5H15	1.111	H6C1Li12	71.9	H16C5H15	106.1
C5H16	1.128	H7C1C2	112.8	H17C5C4	113.1
C5H17	1.127	H7C1H8	106.1	H17C5H16	108.6
C5Li12	2.391				

Tablo 5.23. Pentillityum İzomerlerinin Geometrik Parametrelerinin Karşılaştırılması

Madde Adı	C-Li (Å ⁰)	C-C (Å ⁰)	Li-C-H (⁰)	H-C-H (⁰)
1-Pentillityum	1.842*	1.543	116.6	106.4
	2.523**			
	2.419**			
2-Pentillityum	1.858*	1.534	127.7	105.8
	2.538**			
	2.529**			
	2.423**			
3-Pentillityum	1.866*	1.539	129.9	106.1
	2.518**			105.0
	2.391**			

(*) Lityumun bağlı olduğu karbon atomu ile arasındaki uzaklık

(**) Lityumun diğer karbon atomları ile aralarındaki uzaklık

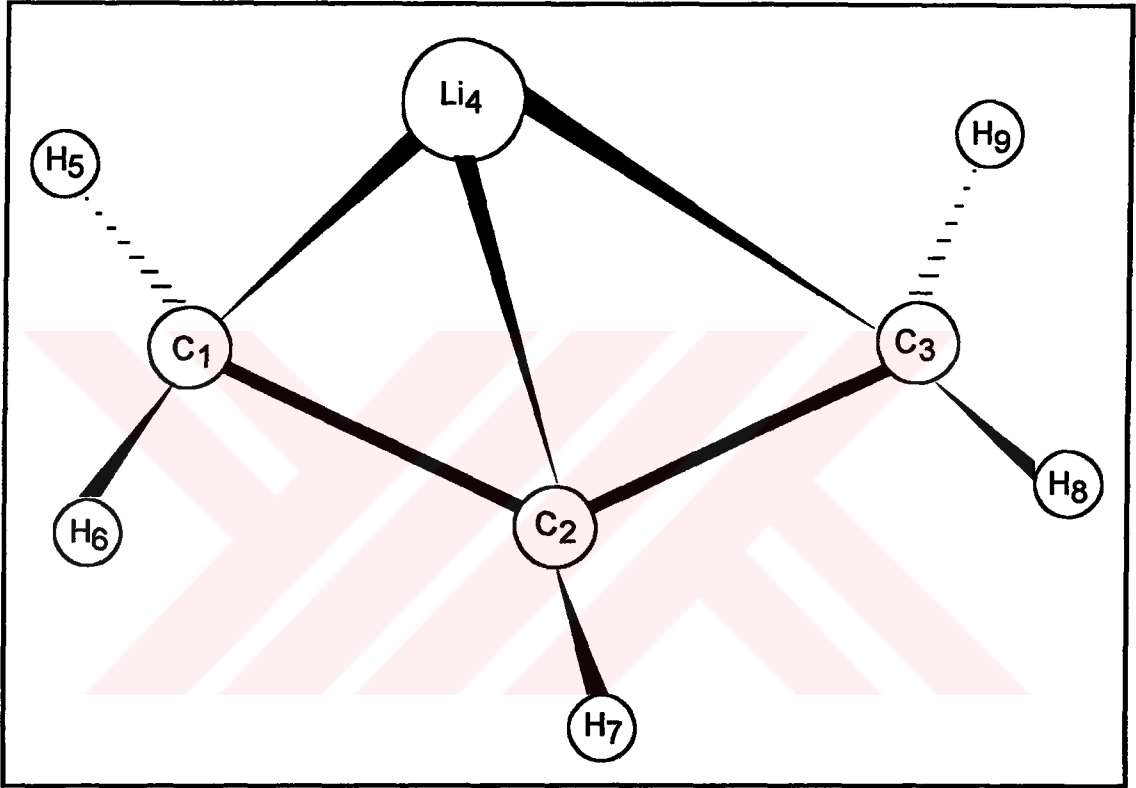
5.2.8. Allillityum

Bu çalışmada, π -sistemine sahip en basit bileşik olması nedeni ile allillityumun yapısında incelenmiş, geometrisi belirlenmiş ve optimum geometrik parametreleri hesaplanmıştır.

Günümüze kadar allillityumun yapısını belirlemek amacıyla pek çok deneysel ve teorik çalışma yapılmış olmasına karşın, uzun süre yapının ne olduğuna bir kesinlik getirilememiştir (Clark, T. et. al, 1978, Neugebauer, W., et. al, 1980, Delher, G., et. al, 1983, Pratt, L.M., et. al, 1995). Bazı çalışmacılar, allillityumda, lityum atomunun uçtaki karbonlar arasında sürekli olarak gidip gelmekte olduğu yapının daha dayanıklı olduğunu ileri sürerken (Neugebauer, W., et.al, 1980), bazıları da allillityumun en dayanıklı yapısının, karbon atomlarının, lityum köprüsü ile bağlandığı simetrik yapı olduğunu öne sürmüşlerdir (Clark, T., et al, 1978). Ayrıca, allillityum üzerinde yapılan NMR çalışmaları ve kuantum mekaniksel hesaplamalar da, simetrik yapının en

dayanıklı yapı olduğunu ve tetrahidrofuran içinde karbon atomlarının, simetrik olarak lityum köprüsü ile bağlandığını göstermiştir (Decher, G., et al, 1983).

Bu çalışmada elde edilen optimum geometrik parametreler ve bu parametrelere göre çizilmiş olan allillityum yapısı Şekil 5.17 ve Tablo 5.24 de gösterilmiştir.



Şekil 5.17. Allillityumun Geometrik Yapısı

Tablo 5.24. Allillityumun Optimum Geometrik Parametreleri

Bağ Uzunlukları (Å ⁰)		Bağ Açları (°)			
C1C2	1.447	C1C2C3	123.9	H5C1C2	117.1
C2C3	1.407	C2Li4C3	38.8	H5C1H6	110.9
C1Li4	1.992	C2C3Li4	69.2	H5C1Li4	137.3
C1H5	1.097	C1Li4C2	41.3	H6C1C2	118.7
C1H6	1.097	C1C2Li4	65.4	H7C2C1	117.6
C2H7	1.102	C1Li4C3	75.2	H7C2C3	118.0
C2Li4	2.097	C2C1Li4	73.2	H8C3C2	120.1
C3H8	1.093	Li4C1C3	54.8	H8C3H9	112.5
C3H9	1.110	Li4C3H9	84.9	H9C3C2	122.6
C3Li4	2.131	Li4C2C3	71.8		

Tablo 5.24 değerlerinden görüldüğü gibi, elde edilen yapıda üç karbon atomu da aynı düzlemde yer almakta, uçtaki karbon atomlarına bağlı olan hidrojen atomları ise aynı düzlemde bulunmamaktadır. Bu atomlar, düzlemden aşağıya doğru sapsmış durumdadırlar. Uçtaki hidrojen atomlarına ait C-H bağlarının, karbonların bulunduğu düzlemle yapmış oldukları açının 35° olduğu bulunmuştur. Ortadaki karbon atomuna bağlı olan hidrojen atomu ise, uçtaki hidrojenlerin zıt yönünde, lityum atomuna doğru hareket ederek C2-H7 bağının düzlemden 8° lik bir açı ile sapma yapmasına neden olmuştur. Uçtaki hidrojen atomlarının aşağıya doğru hareket etmelerinin nedeni, allil anyonundaki uç karbon atomlarına ait dolu olan en yüksek enerjili orbitallerin (HOMO), lityum atomunun, eksenini C1-C3 e paralel olan P_x orbitali ile çakışmasını sağlamak şeklinde açıklanabilir.

Allil anyonunda, C1-C2-C3 açısı 132.7° dir (Clark, T. et al, 1978). Elde edilen hesaplama sonuçlarında, allil lityumdaki lityum atomunun uçtaki karbon atomları ile bağ yapmış olması nedeni ile 123.9° ye indiği görülmektedir. Tablo 5.25 de, bu çalışmada edilen sonuçlar farklı yöntemlerle elde edilmiş olan sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Tablo 5.25. Allil lityumun Geometrik Parametrelerinin Karşılaştırılması

Yöntem	C2-Li (A°)	C-C (A°)	C-C-C ($^{\circ}$)	Kaynak
MNDO	2.097	1.420	123.9	(a)
MNDO	2.056	1.966	125.7	(b)
PM3	2.164	1.398	122.5	(c)
STO-3G	2.006	1.401	123.0	(d)
6-311 G *	2.004	1.399	126.9	(c)

(a) Bu çalışma

(b) Decher, G., et al, 1983

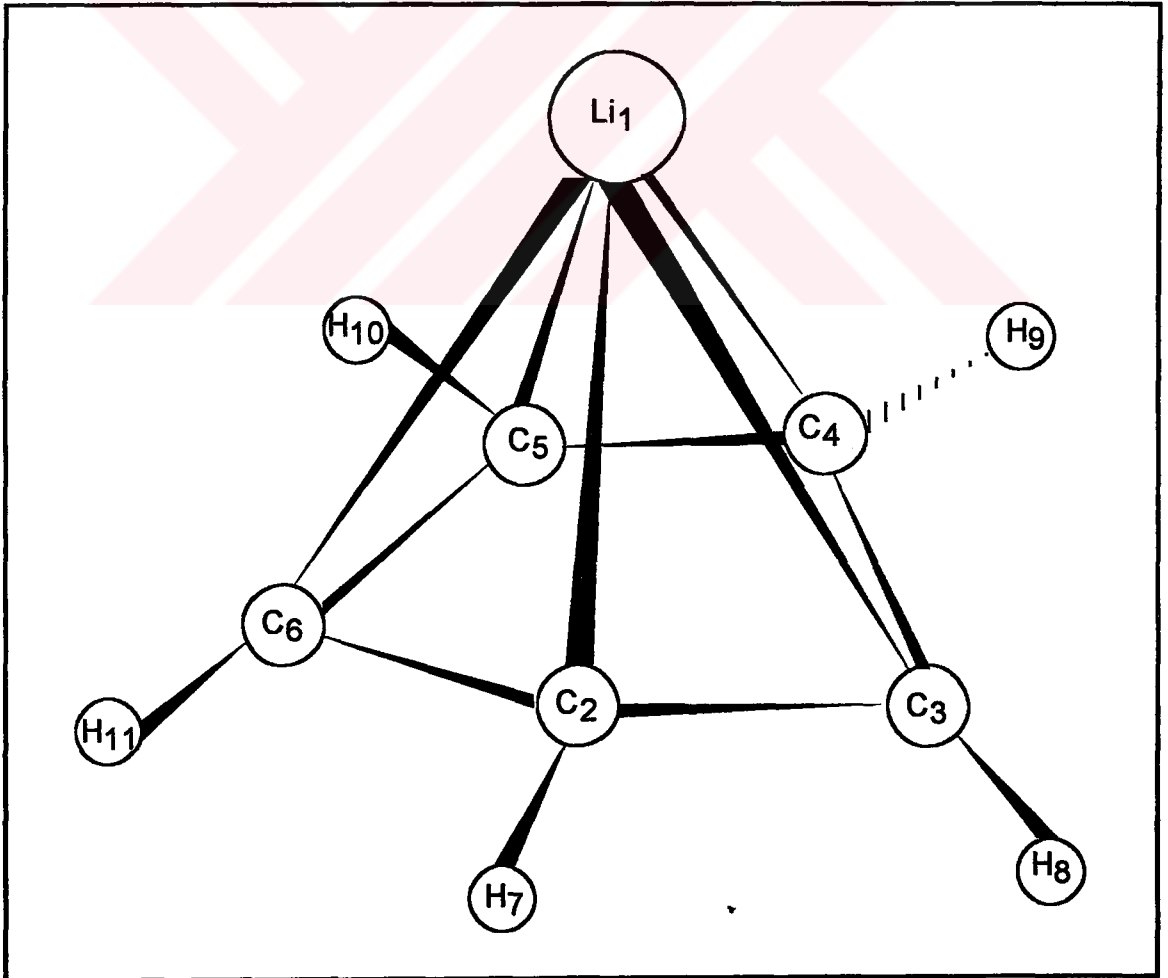
(c) Pratt, L.M., et al, 1995

(d) Clark, T., et al., 1978

Tablo 5.25 den de görüldüğü gibi bu çalışmada elde edilmiş olan MNDO sonuçları, PM3 ve ab initio sonuçları ile uyum sağlamaktadır. Ancak görüldüğü gibi PM3 yöntemi ile elde edilen Li-C bağ uzunluğu diğer sonuçlardan çok daha büyüktür. Bu da PM3 yönteminin lityum atomu ile allil grubunun π -sistemi arasındaki etkiyi tam olarak hesaba katmamasından kaynaklanmaktadır.

5.2.9. Siklopentadienillityum

Bu çalışmada son bileşik olarak siklopentadienillityum seçilmiş, MNDO yöntemi ile optimum geometrik parametreleri bulunmuş ve yapısı belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.18 ve Tablo 5.26 da gösterilmiştir.



Şekil 5.18. Siklopentadienillityumun Geometrik Yapısı

Siklopentadienillityum, siklopentadienil halkasındaki hidrojenlerin, metal komplekslerinde halkanın bulunduğu düzlemden yaptıkları sapma nedeni ile pek çok yöntemle incelenmiş olan bir bileşiktir (Bauer, W., et al, 1991). Ancak yapılmış olan çalışma sonuçları, birbirleri ile çelişkilidir. Elektron difraksiyon yöntemi ile yapılan incelemeler hidrojen atomlarının düzlemden 4.6° lik bir açı ile lityum atomuna doğru hareket ettiklerini göstermektedir. X-Işınları yöntemi ise aynı hidrojen atomlarının, düzlemden 4.5° lik bir açı ile zıt yönde, lityum atomundan uzaklaşacak şekilde hareket ettiklerini göstermektedir (Waterman, K.C., et al, 1984).

Tablo 5.26. Siklopentadienillityumun Optimum Geometrik Parametreleri

Bağ Uzunlukları (Å°)		Bağ Açıları ($^{\circ}$)			
Li1C2	2.179	Li1C3C2	70.5	C5C4C3	108.0
Li1C3	2.179	Li1C6C2	70.5	C6C5C4	108.0
Li1C4	2.179	Li1C6C5	70.6	C6C2C3	108.0
Li1C5	2.179	Li1C4C5	70.6	H7C2C3	125.4
Li1C6	2.179	Li1C5C6	70.5	H7C2C6	125.4
C2H7	1.090	Li1C4H9	133.8	H8C3C4	125.4
C2C3	1.448	Li1C5H10	133.8	C8C3C2	125.4
C3H8	1.090	Li1C6H11	133.8	H9C4C5	125.4
C3C4	1.448	C2Li1C3	38.8	H9C4C3	125.4
C4H9	1.090	C3Li1C4	38.8	H10C5C6	125.4
C4C5	1.448	C4Li1C5	38.8	H10C5C4	125.4
C5H10	1.090	C5Li1C6	38.8	H11C6C2	125.4
C5C6	1.448	C5Li1C2	65.0		
C6H11	1.090	C4C3C2	108.0		
C6C2	1.448				

Siklopentadienillityum ile ilgili olarak yapılmış olan ab initio sonuçları ise hidrojen atomlarının düzlem ile 3.6° lik bir açı yaparak lityuma doğru kıvrıldıklarını, diğer kuantum mekaniksel yöntemler ile yapılan hesaplamalar ise hidrojen atomlarının

aynı büyüklükte bir açı yaparak lityumdan uzaklaşacak şekilde kıvrıldıklarını göstermektedir (Pratt, L.M., et al, 1995).

Bu çalışmada, elde edilmiş olan yapıda Şekil 5.18 ve Tablo 5.26 dan da görüldüğü gibi, lityum atomu düzlemin dışında bir tepe noktası oluşturarak beş karbon atomu ile de bağ yapmaktadır. Siklopentadienil halkasındaki hidrojen atomları, halka düzlemi ile 11.55° lik bir açı yaparak, lityum atomuna doğru kıvrılmışlardır. Hidrojen atomlarının bu hareketlerinin nedeni lityum atomunun siklopentadienil halkasına paralel olan p orbitalinin karbon atomlarının halkaya dik olan p orbitalleri ile etkileşmesi olabilir. Bunun sonucunda, hidrojen atomları düzlemin üst kısmına, diğer bir deyişle lityum atomuna doğru yer değiştirirler.

Bu çalışmada elde edilen MNDO sonuçları daha önceki çalışmacılar tarafından farklı kuantum mekaniksel yöntemler ile gerçekleştirilmiş olan çalışma sonuçları ile karşılaştırılmış ve değerler Tablo 5.27 de özetlenmiştir.

Tablo 5.27. Siklopentadienillityumun Geometrik Parametrelerinin Karşılaştırılması

Yöntem	Li-Halka ($^\circ$)	C-C ($^\circ$)	H-Halka ($^\circ$)	Kaynak
MNDO	1.730	1.448	11.55	(a)
PM3	1.957	1.427	10.00	(b)
4-31 G*	1.820	1.422	1.91	(c)
6-311 G *	1.749	1.409	1.52	(b)

(a) Bu çalışma

(b) Pratt, L.M., et al, 1995

(c) Waterman, K.C., et al, 1984

Tablo değerlerinden de görüldüğü gibi hidrojen atomlarının halka ile yaptıkları açının en büyük değeri MNDO yöntemi ile bu çalışmada elde edilmiştir. Bu da MNDO yönteminin, allilyumdan tam tersine lityum atomu ile siklopentadienilin π -sistemi arasındaki etkileşimi abartılı bir biçimde hesaba kattığını göstermektedir.

5.3. OLUŞUM ISILARI

İncelenmiş olan alkililyum bileşikleri ile eşit sayıda karbon atomu içeren alkanların oluşum ısıları MNDO yöntemi ile hesaplanmış, deneysel sonuçlar ile birlikte Tablo 5.28 de gösterilmiştir.

Tablo 5.28. Alkanların Oluşum Isıları

Madde Adı	ΔH_f (Teorik) (kcal/mol)	ΔH_f (Deneysel) (kcal/mol)	Hata
Metan	-11.947	-17.900*	+5.953
Etan	-19.722	-20.200*	+0.478
Propan	-24.934	-24.800*	-0.134
Butan	-29.698	-30.200*	+0.502
Pentan	-34.415	-35.000**	+0.585

(*) Benson, S.W., 1976

(**) CRC Handbook of Chemistry and Physics, 1974-1975

Tablodaki değerlerden görüldüğü gibi alkanlar için oluşum ısılarındaki ortalama hata +1.477 kcal/mol dur. Görüldüğü gibi en büyük hata küçük olan metan molekülü için elde edilmiştir. Molekül büyüdükçe MNDO daki hata oranı da giderek azalmıştır.

Alkililyum bileşikleri için de MNDO yöntemi ile oluşum ısıları hesaplanmış ve Tablo 5.29 da gösterilmiştir.

Tablo 5.29. Alkililyum Bileşiklerinin Oluşum Isıları

Madde Adı	ΔH_f (Teorik) (kcal/mol)
Metililyum	- 1.381
Etililyum	-11.655
1-Propililyum	-21.495
2-Propililyum	-20.343
1-Butililyum	-24.608
2-Butililyum	-29.456
1-Pentililyum	-28.698
2-Pentililyum	-31.984
3-Pentililyum	-37.799

Deneysel değerler olarak metillityum için 25.2 kcal mol⁻¹, etillityum için 26.2 kcal mol⁻¹ ve 2-propillityum için 24.4 kcal mol⁻¹ bulunmuştur (Anders, E., et al, 1993). MNDO daki hata metillityum için -26.581 kcal mol⁻¹, etillityum için -37.855 kcal mol⁻¹ ve 2-propillityum için de -44.743 kcal mol⁻¹ dir. Bu büyük hatanın MNDO daki lityum parametrelerinden kaynaklandığı düşünölmektedir.

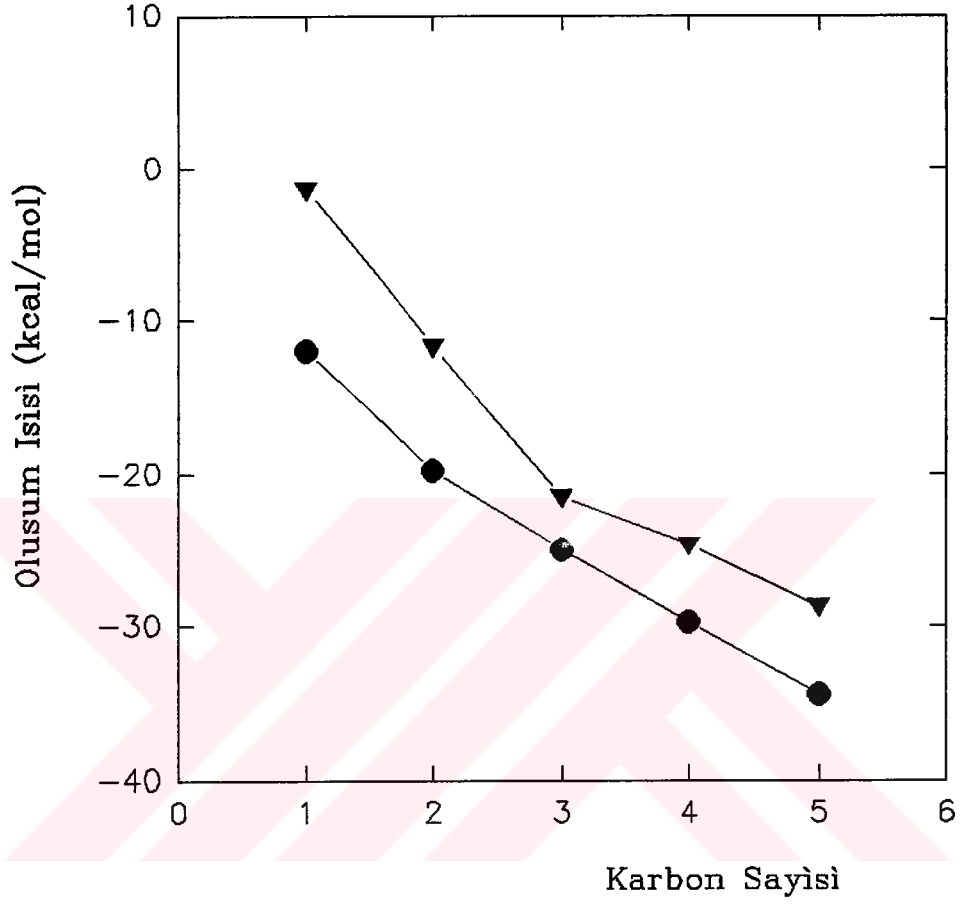
Alkilyum bileşiklerinde karbon sayısının etkisinin belirlenebilmesi için Tablo 5.28 ve Tablo 5.29 daki değerler Şekil 5.19 da grafiklenmiştir. Değerlerden ve grafikten de göröldüğü gibi iki grup için de karbon sayısı arttıkça oluşum ısı azalmakta diğer bir deyişle bileşik daha dayanıklı hale gelmektedir. Lityum atomu aradaki karbonlarda iken uçtaki karbonlarda olduğundan daha çok bileşiğe dayanıklılık kazandırmaktadır. Bu da lityumun çok sayıda karbon atomu ile bağ yapmasından kaynaklanmaktadır.

Tablo 5.28 deki değerler ile Tablo 5.29 daki değerler ile karşılaştırıldığında lityum atomunun genelde yapıyı daha az dayanıklı hale getirmekte olduğu görölmektedir. Küçük moleküllerde oluşum ısıları arasındaki fark oldukça büyük, ikiden fazla karbon atomu içerenlerde ise aradaki farklılık, lityumun çok merkezli bağlar oluşturarak olumsuz etkisini azaltmış olmasından dolayı daha küçüktür.

Bu çalışmada, aynı zamanda metillityum ve metillityum dimer için bulunmuş olan, oluşum ısı değerleri kullanılarak metillityumun dimerleşme enerjisi de hesaplanmıştır.



Metillityum, MeLi, için $\Delta H_f^0(\text{MeLi}) = -1.382$ kcal/mol, Metillityum dimer, MeLiD, için ise $\Delta H_f^0(\text{MeLiD}) = -74.974$ kcal/mol dur. Bu değerler kullanılarak, dimerleşme enerjisi, ΔH_D ;



- ▼ Alkilyum Bileşikleri
● Alkanlar

Şekil 5.19. Alkilyum Bileşiklerinin ve Alkanların Oluşum Isılarının Karbon Sayısı ile Değişimi

$$\begin{aligned}\Delta H_D &= \Delta H_f^0(\text{MeLiD}) - 2 \times \Delta H_f^0(\text{MeLi}) \\ &= (-74.974) - 2(-1.382) = -72.210 \text{ kcal}\end{aligned}\quad (5.2)$$

olarak bulunmuştur. Metillityumun dimerleşme enerjisine ilişkin literatürden elde edilen sonuçlar bir kıyaslama yapabilmek için Tablo 5.30 da özetlenmiştir.

Tablo 5.30. Metillityumun Dimerleşme Enerjisinin Karşılaştırılması

Yöntem	Enerji (kcal/mol)	Kaynak
MNDO	-72.2	(a)
PM3	-58.8	(b)
3-21 G	-46.3	(c)
6-311 G *	-43.0	(d)

(a) Bu çalışma

(b) Anders, E., et al, 1993

(c) Kaufmann, E., et al, 1988

(d) Pratt, L.M., et al, 1995

Metillityum tetramerin, tetramerleşme enerjisi de aynı şekilde hesaplanmıştır.



Metillityum tetramer, MeLiT için bulunmuş olan $\Delta H_f^0(\text{MeLiT}) = -213.106 \text{ kcal/mol}$ dur. Bu değer kullanılarak, tetramerleşme enerjisi, ΔH_T ;

$$\begin{aligned}\Delta H_T &= \Delta H_f^0(\text{MeLiT}) - 4 \times \Delta H_f^0(\text{MeLi}) \\ &= (-213.106) - 4(-1.382) = -207.578 \text{ kcal}\end{aligned}\quad (5.4)$$

olarak bulunmuştur.

Bu değer de metillityum tetramerin, metillityum dimere kıyasla daha dayanıklı olduğunu göstermektedir.

5.4. DİPOL MOMENTLER

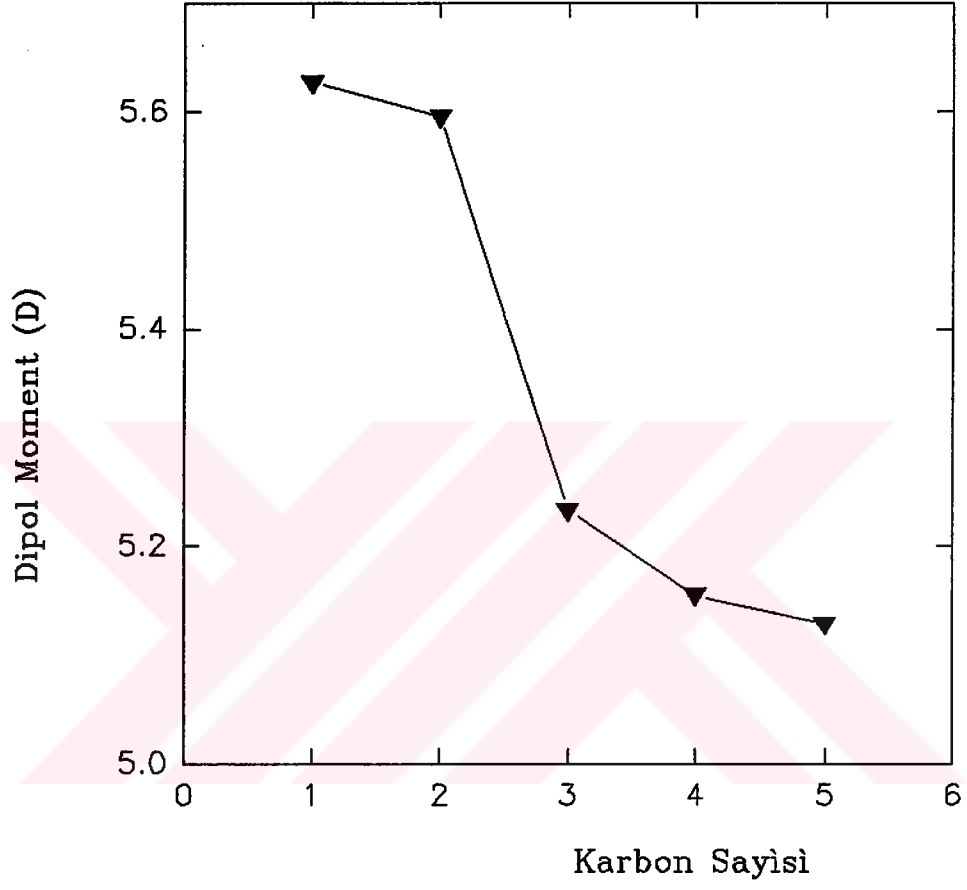
İncelenen alkililyum bileşikleri için hesaplanmış olan dipol momentler Tablo 5.31 de listelenmiş ve karbon sayısı ile değişimini görebilmek için Şekil 5.20 de grafiklenmiştir.

Tablo 5.31. Alkilyum Bileşiklerinin Dipol Momentleri

Madde Adı	$\mu(D)$
Metillityum	5.63
Etilityum	5.60
1-Propillityum	5.23
2-Propillityum	5.39
1-Butillityum	5.16
2-Butillityum	5.23
1-Pentillityum	5.13
2-Pentillityum	5.15
3-Pentillityum	4.93

Dipol momentleri 0.00 D olan alkanlara kıyasla alkilyum bileşikleri oldukça yüksek dipol momentlere sahiptir. Bu da lityum atomunun bileşiğin dayanıklılığını azalttığının ikinci bir göstergesidir.

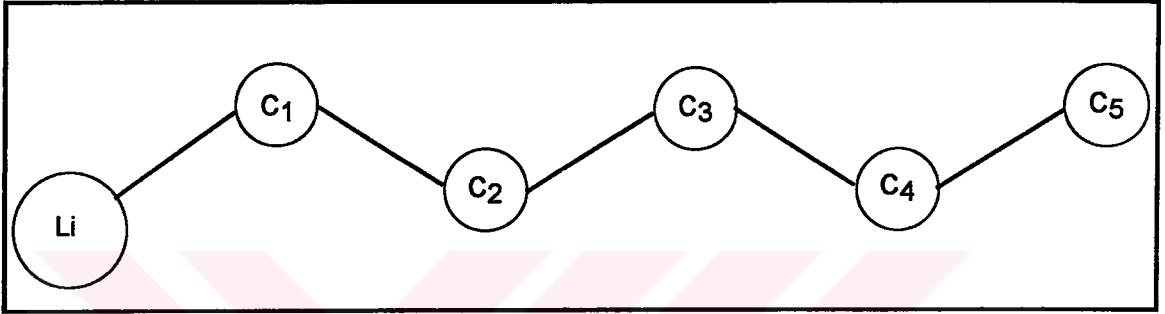
Karbon sayısının artması bileşiğin dayanıklılığını arttırdığından alkilyum bileşikleri birbirleri ile kıyaslandığında dipol moment beklenildiği gibi karbon sayısı ile birlikte azalmaktadır. En büyük azalma 1-propillityumda görölmektedir. Bunun nedeni lityum atomunun etililyumda iki karbon ile bağ yaparken, 1-propillityumdan başlayarak en az üç karbon atomu ile bağ yapmasıdır.



Şekil 5.20. Alkillityum bileşiklerinin dipol momentlerinin karbon sayısına göre değişimi

5.5. YÜK DAĞILIMI

MNDO yöntemi ile alkililyum bileşiklerindeki atomların ayrı ayrı elektron yoğunlukları ve yük yoğunlukları hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.21 deki alkililyum zincir modeli kullanılarak Tablo 5.32 de gösterilmiştir.



Şekil 5.21. Alkil Lityum Zincir Modeli

Tablo 5.32. Alkil Lityum Bileşiklerinin Yük Yoğunlukları

Madde Adı	Yük					
	Li	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
Metillityum	0.4207	-0.3068				
Etillityum	0.4438	-0.3900	0.0905			
Propillityum	0.3694	0.0288	0.0322	-0.3706		
2-Propillityum	0.4609	0.1283	-0.4894	0.1283		
Butillityum	0.3763	0.0245	-0.0164	0.0466	-0.3730	
2-Butillityum	0.3977	0.1287	-0.4715	0.0649	0.0244	
Pentillityum	0.3783	0.0254	-0.0300	-0.0014	0.0450	-0.3733
2-Pentillityum	0.4048	0.1254	-0.4715	0.0787	-0.0197	0.0254
3-Pentillityum	0.3408	0.0260	0.0684	-0.4631	0.0684	0.0260

Tablo 5.32 deki değerlerden de görüldüğü gibi incelenen tüm bileşiklerde lityum atomu pozitif elektrik yüküne sahiptir. Yük değerinin bütün bileşiklerde yaklaşık aynı olduğu görülmektedir. En küçük değer 3-pentillityumda + 0.3408, en büyük değer ise 2-propillityumda + 0.4609 dur.

Lityum atomunun bağılı olduğu karbon atomlarının yük yoğunlukları incelendiğinde, tüm bileşiklerde bu atomların lityumun tam tersine negatif elektrik yüküne sahip oldukları bulunmuştur. Bunun nedeni lityum atomunun σ -verici bir atom olmasındandır. Elektronlarını σ bağına vermekte ve bu şekilde kendisi pozitif yüklü, bağılı olduğu atom ise negatif yüklü olmaktadır.

1-Butillityumda, lityum atomunun yaptığı çok merkezli bağ sayısı 3 olduğundan sadece lityum atomunun bağılı olduğu karbon değil aynı zamanda C2 atomunda da - 0.0164 lük bir negatif elektrik yükü bulunmaktadır. Aynı şekilde 1-pentillityumda C3 atomu - 0.0014, yanındaki C2 atomu ise - 0.0300 elektrik yüküne sahiptir. 2-Pentillityumda C4 atomunun elektrik yükü - 0.0197 dir.

5.6. ELEKTRONİK ENERJİ DÜZEYLERİ

Bu çalışmada incelenmiş olan alkililyum ve alkenililyum bileşiklerinin, MNDO yöntemi ile moleküler orbital, MO enerji düzeyleri de hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar alkililyum bileşikleri için Tablo 5.33 de sunulmuştur.

Her bileşik için elde edilen MO enerji düzeylerinin sayısı lityum atomunun boş olan 2p orbitallerinin de bağlara katıldığını göstermektedir. Örneğin Tablo 5.33'den görüldüğü gibi, metililyum için bulunan MO enerji düzeyi sayısı 11 dir. Bileşikte, bir karbon atomu bulunmaktadır ve karbon atomunun 4 valens elektronu, 4 adet sp^3 atomik orbitalinde bulunmaktadır. Metililyumdaki 3 hidrojenin toplam olarak 3 ayrı 1s atomik orbitalinde bulunan, 3 adet valens elektronu vardır. Lityum atomunun sadece bir elektronlu olan 2s orbitali hesaba katılacak olursa atomik orbitallerin toplam sayısı metililyum için 8 olur. Sonuçta meydana gelen MO sayısının kendilerini oluşturan atomik orbitallerin sayılarının toplamına eşit olması gerektiğinden, 11 adet MO ancak lityumun boş olan 2p orbitalleride hesaba katılarak elde edilebilir. Diğer bileşikler için de toplam sayı hesaplandığında her zaman için lityumun 2p orbitallerini de hesaba katmak gerekmektedir.

Tablo 5.33. Alkillityum Bileşiklerinin MO Enerji Düzeyleri

Madde Adı	MO Enerji Düzeyleri (eV)						
Metillityum	-27.997	-11.691	-11.691	-7.977	0.865	2.536	2.536
	5.543	6.351	6.352	8.144			
Etillityum	-34.220	-22.493	-13.718	-13.232	-11.579	-11.066	-7.749
	0.850	2.515	2.637	4.859	5.000	5.288	6.020
	6.429	6.988	7.883				
1-Propillityum	-37.453	-28.126	-21.344	-15.157	-14.603	-12.948	-12.914
	-11.391	-11.020	-7.718	1.043	2.474	2.809	3.595
	3.741	4.397	4.872	4.923	5.582	5.959	6.436
	6.745	7.833					
2-Propillityum	-36.823	-28.567	-20.423	-14.201	-13.617	-13.093	-12.820
	-11.355	-11.042	-7.510	0.839	2.644	2.673	4.638
	4.728	4.769	5.021	5.146	5.804	6.193	6.806
	7.001	7.566					
1-Butillityum	-38.774	-31.552	-24.753	-21.210	-15.765	-14.465	-13.868
	-13.632	-12.555	-12.391	-11.346	-11.013	-7.728	1.041
	2.457	2.838	3.362	3.598	4.080	4.383	4.602
	4.859	4.963	5.441	5.660	6.003	6.431	6.753
	7.832						
2-Butillityum	-38.546	-31.974	-25.303	-19.989	-15.143	-14.707	-13.505
	-13.288	-12.791	-12.551	-11.196	-10.932	-7.466	1.012
	2.590	2.773	3.595	3.723	4.368	4.602	4.799
	4.969	5.148	5.558	5.758	6.216	6.711	7.032
	7.543						

Tablo 5.33 ün devamı

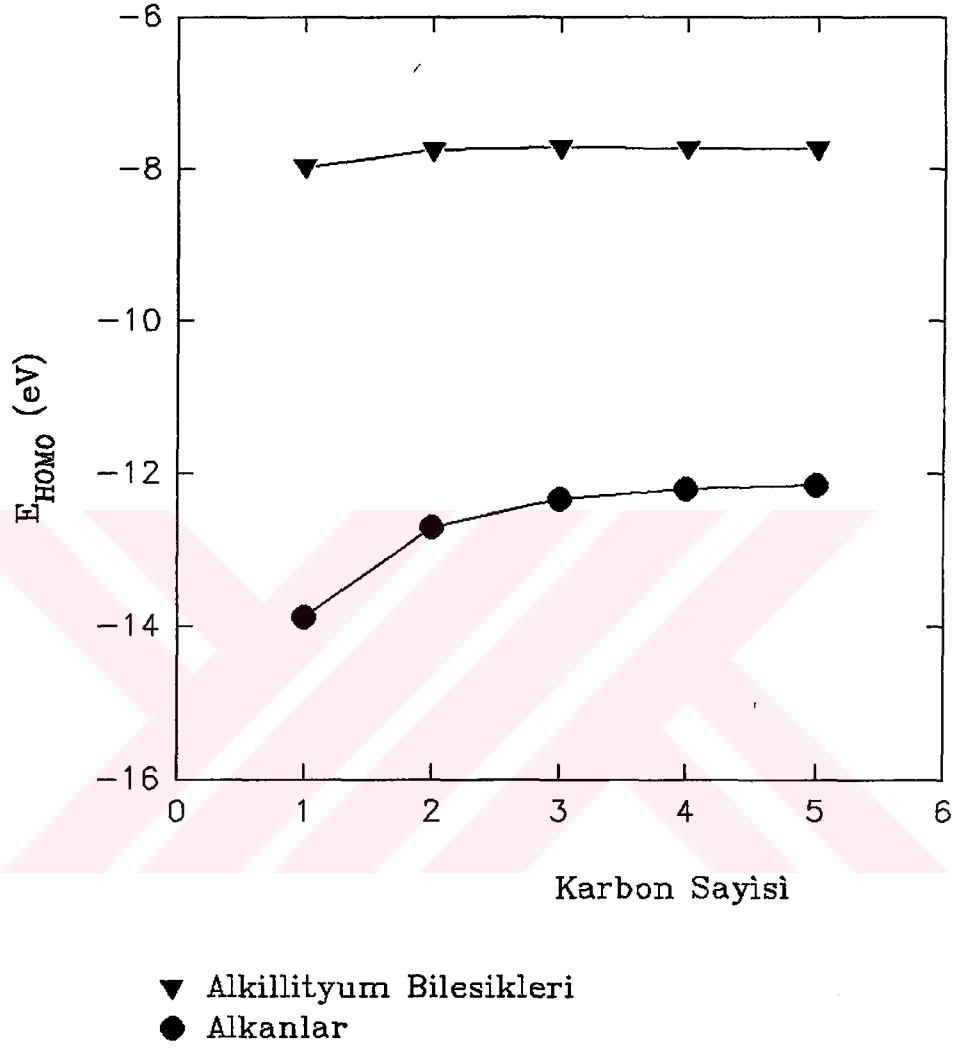
1-Pentillityum	-39.457	-34.037	-27.981	-23.083	-21.240	-16.114	-14.825
	-14.456	-13.922	-13.063	-13.053	-12.375	-12.295	-11.299
	-11.007	-7.733	1.035	2.456	2.836	3.296	3.411
	3.813	3.968	4.247	4.572	4.584	4.864	4.976
	5.407	5.540	5.658	5.988	6.429	6.761	7.832
2-Pentillityum	-39.374	-33.927	-28.270	-23.508	-20.018	-15.717	-14.515
	-14.170	-13.592	-13.224	-12.981	-12.504	-12.276	-11.163
	-10.927	-7.464	0.998	2.573	2.792	3.381	3.603
	4.069	4.389	4.586	4.617	4.782	4.990	5.106
	5.425	5.636	5.802	6.211	6.715	6.980	7.526
3-Pentillityum	-39.344	-34.716	-28.108	-23.775	-19.757	-15.403	-14.902
	-14.327	-14.294	-13.130	-12.876	-12.630	-12.297	-11.053
	-10.867	-7.389	1.182	2.616	2.858	3.670	3.718
	3.813	3.860	4.453	4.455	4.543	4.937	5.006
	5.600	5.676	5.721	6.199	6.683	6.923	7.521

Tablo 5.33 deki değerlerden ve iki alkenillityum bileşiği için elde edilen sonuçlardan dolu olan en yüksek enerjili orbitalin enerjisi, E_{HOMO} , ve boş olan en düşük enerjili orbitalin enerjisi, E_{LUMO} belirlenmiştir. Elde edilen değerler, incelenmiş olan tüm bileşikler için Tablo 5.34 de listelenmiştir.

Tablo 5.34. Alkillityum Bileşikleri ve Alkanların HOMO ve LUMO Enerjileri

Madde Adı	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)
Metillityum	-7.976	0.865	8.842
Etilityum	-7.749	0.850	8.598
1-Propillityum	-7.718	1.043	8.761
2-Propillityum	-7.510	0.839	8.349
1-Butillityum	-7.728	1.041	8.770
2-Butillityum	-7.466	1.012	8.478
1-Pentillityum	-7.733	1.035	8.768
2-Pentillityum	-7.464	0.998	8.462
3-Pentillityum	-7.389	1.182	8.571
Metillityum Dimer	-8.568	1.702	10.270
Metillityum Tetramer	-9.191	2.153	11.344
Allillityum	-7.420	0.714	8.133
Siklopentadienillityum	-8.105	0.737	8.842
Metan	-13.871	4.385	18.256
Etan	-12.699	3.755	16.454
Propan	-12.336	3.510	15.845
Butan	-12.208	3.405	15.613
Pentan	-12.156	3.351	15.506

Alkanlar için elde edilen sonuçlar ile birlikte sadece n-alkillityum bileşiklerine ait olan E_{HOMO} değerlerinin karbon sayısı ile değişimi Şekil 5.22 de grafiklenmiştir. Grafikte görüldüğü gibi alkanlar için E_{HOMO} değerleri karbon sayısı ile başlangıçta hızlı, sonra yavaş bir artış göstermektedir. Lityum bileşikleri için çizilen grafikte ise, öncelikle lityum atomunun, alkandaki bir hidrojenle yer değiştirmesi sonucunda, E_{HOMO} değerinin büyük ölçüde yükseldiği görülmektedir. Birbirleri ile kıyaskandıklarında ise lityum bileşiklerinin E_{HOMO} değerleri, karbon sayısına göre metillityumdan 1-propillityuma kadar çok az bir artış göstermekte daha sonra ise yaklaşık aynı değerde kalmaktadır. Bu sonuçlara göre, elektronik enerji açısından da lityum atomunun bileşiğin yapısını daha az dayanıklı hale getirdiği söylenebilir.



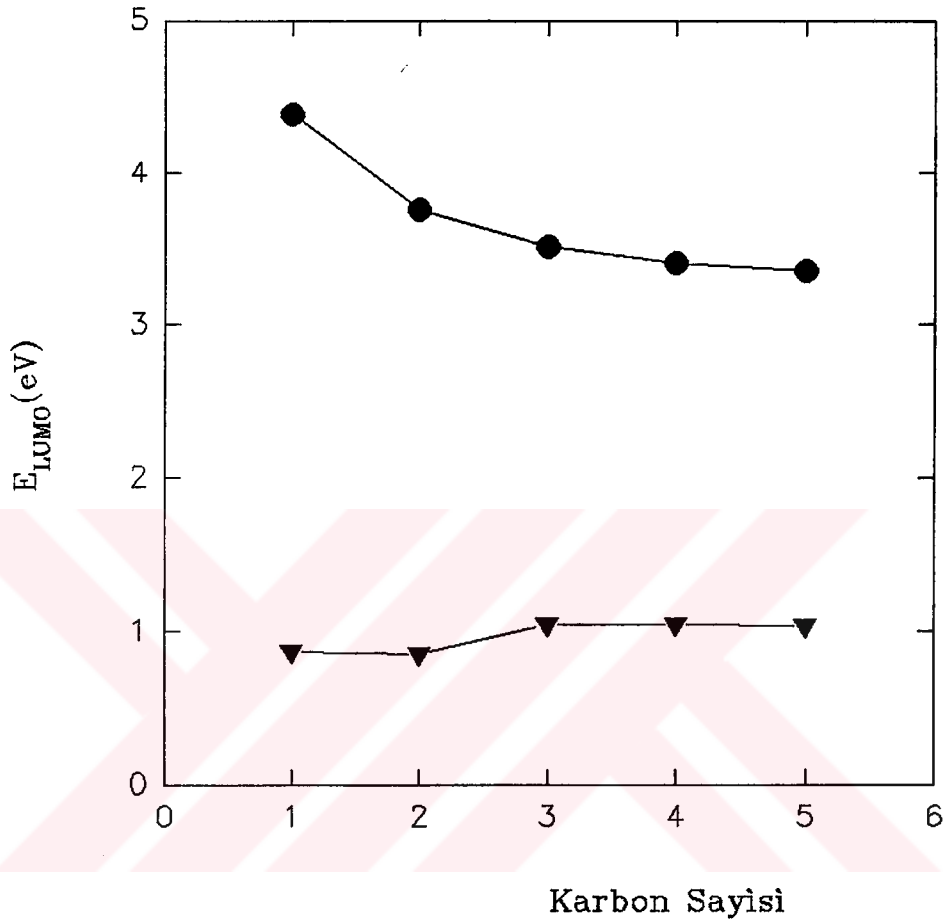
Şekil 5.22. Alkilyum bileşikleri ve alkanların E_{HOMO} değerlerinin karbon sayısı ile değişimi

Boş olan en düşük enerjili orbitalin enerjisi, E_{LUMO} , için de alkanların E_{LUMO} değerleri ile birlikte karbon sayısına göre değişimleri Şekil 5.23 de grafiklenmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi alkanlara kıyasla alkililyum bileşiklerinin E_{LUMO} değerlerinde büyük bir azalma vardır. Alkanlarda karbon sayısına göre E_{LUMO} , başlangıçta hızlı daha sonra ise yavaş bir azalma göstermektedir. Alkililyum bileşiklerinde ise E_{LUMO} değerlerinin karbon sayısına göre çok az bir değişim gösterdikleri görülmektedir. Şekil 5.23 den görüldüğü gibi, etililyumdan 1-propililyuma doğru E_{LUMO} değerinde bir artış olmuştur. Metililyum ile etililyumun E_{LUMO} değerleri yaklaşık birbirinin aynı, 1-propililyum, 1-butililyum ve 1-pentililyumun E_{LUMO} değerleri de birbirinden belirgin bir farklılık göstermemektedir.

İncelenmiş olan alkililyum ve bu bileşikler ile aynı sayıda karbon atomu içeren alkanlar için $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ enerji farkı hesaplanmış ve yine bu fark bileşikteki karbon atomlarının sayısına göre Şekil 5.24 de grafiklenmiştir. Grafikte, ilk göze çarpan nokta, elektronik açıdan alkililyum bileşiklerinin alkanlara kıyasla oldukça dayanıksız oluşlarıdır. Alkililyum bileşiklerinin ΔE değerlerinin birbirlerine göre değişmediği, alkanlarda ise karbon atomu sayısı arttıkça ΔE değerinin giderek azaldığı görülmektedir.

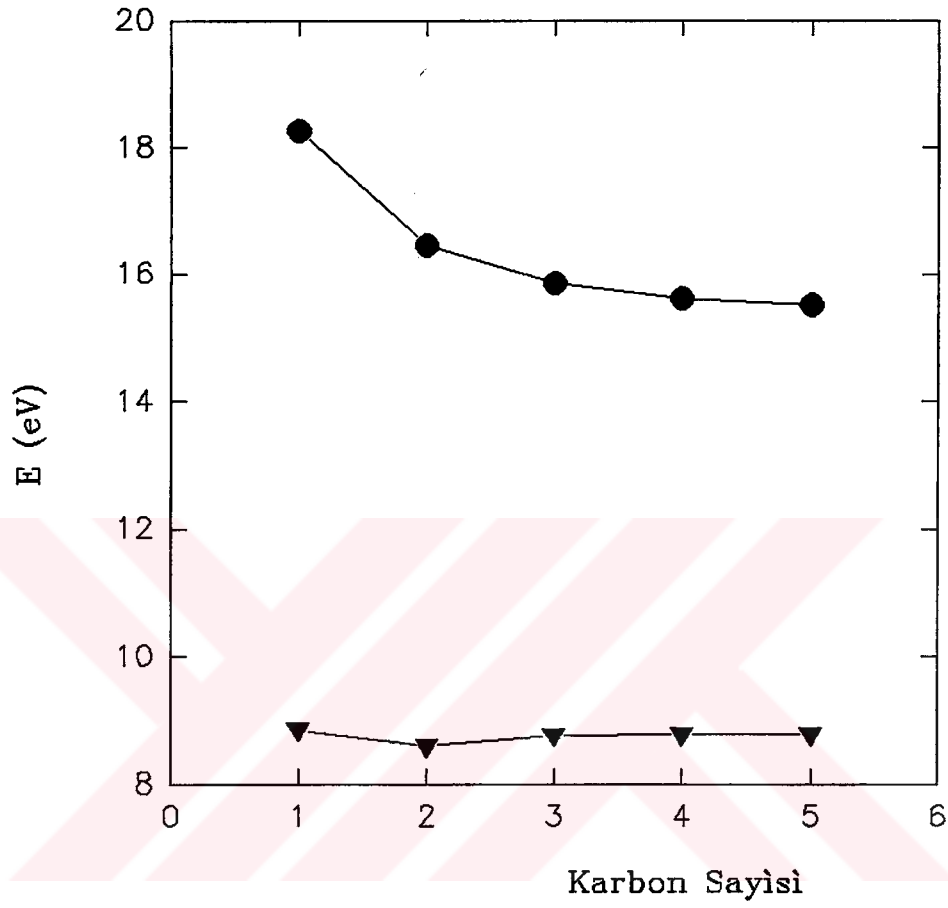
Metililyum dimer ve metililyum tetramer için Tablo 5.34 deki değerler incelendiğinde iki oligomerin de, monomerlerine göre elektronik açıdan çok daha dayanıklı oldukları görülmektedir. İki bileşiğin de E_{HOMO} değerleri, incelenmiş olan tüm alkililyum serisine kıyasla çok düşük, ΔE değerleri ise oldukça yüksektir. Bu sonuç da, alkililyum kümelerinde kümeyi meydana getiren moleküllerin sayısı arttıkça dayanıklılığın arttığını göstermektedir.

İncelenmiş olan iki alkenililyum bileşiğinden alililyuma ait olan E_{HOMO} değeri alkililyum bileşiklerinin E_{HOMO} değerleriyle yaklaşık aynı büyüklüktedir. Siklopentadienililyumun ise E_{HOMO} değeri -8.11 eV olup bu değer alkililyum bileşiklerinin E_{HOMO} değerinden daha düşüktür. Bu gerçek π -sistemi ile lityum atomu



- ▼ Alkylaluminum Bileşikleri
● Alkanlar

Şekil 5.23. Alkylaluminum bileşikleri ve alkanların E_{LUMO} değerlerinin karbon sayısı ile değişimi



▼ Alkilyum Bileşikleri

● Alkanlar

Şekil 5.24. Alkilyum bileşikleri ve alkanların ΔE değerlerinin karbon sayısı ile değişimi

arasındaki etkileşim sonucu bileşiğin elektronik açıdan daha dayanıklı olduğunu göstermektedir. İki alkenillityum bileşiği için bulunmuş olan ΔE değerleri ise alkillityum bileşikleri ile aynı büyüklüktedir.

İncelenmiş olan organolityum bileşikleri için iyonizasyon potansiyelleri de E_{HOMO} değerlerine bağlı olarak açıklanabilir. Koopman Teorisine (Turro, N.J., 1978) göre E_{HOMO} değerinin ters işaretlisi maddenin iyonizasyon potansiyeline eşit kabul edilir. Bu teorinin kullanılması ile, alkillityum bileşiklerinin iyonizasyon potansiyellerinin, aynı sayıda karbon içeren alkan karşılıklarından daha küçük olduğu, birbirlerine kıyasla ise yaklaşık aynı değerde oldukları söylenebilir. Ayrıca ; Tablo 5.34 deki değerlere göre metillityum dimerin iyonizasyon potansiyelinin metillityumdan, metillityum tetramerin iyonizasyon potansiyelinin de metillityum dimerden daha büyük olduğu görülmektedir.

5.7. SONUÇ

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar genel olarak aşağıda özetlenmiştir ;

- 1) Alkilyum ve alkenillityum bileşiklerinde lityum atomunun boş olan 2p orbitalleri de bağlara katılırlar. Bu şekilde, elektron eksikliği olan çok merkezli bağlar meydana gelir.
- 2) Lityum atomu, hidrojen atomundan daha elektropozitif olduğu için, alkandaki bir hidrojen yerine lityum atomu girdiğinde, bu atom alkandaki hidrojen atomuna kıyasla büyük bir pozitif elektrik yüküne sahip olur. Alkandaki hidrojen atomunun yük yoğunluğu ile, alkilyumdaki lityum atomunun yük yoğunlukları Tablo 5.35 de gösterilmiştir. Lityum atomunun bu büyük pozitif yük yoğunluğu C-Li bağına kovalent özelliği yanı sıra iyonik özellik de kazandırır. C-Li bağı, elektron yoğunluğu düşük olduğundan kovalent özelliği zayıf, iyonik özelliği fazla olan bir bağıdır.

Tablo 5.35. Lityum ve Hidrojen Atomlarının Yük Yoğunlukları

Madde Adı	Li	H
Metillityum	0.4207	-0.0176
Etilityum	0.4438	-0.0055
1-Propillityum	0.3694	-0.0057
2-Propillityum	0.4609	0.0048
1-Butillityum	0.3763	-0.0055
2-Butillityum	0.3977	0.0043
1-Pentillityum	0.3783	-0.0055
2-Pentillityum	0.4048	0.0045
3-Pentillityum	0.3408	0.0039

- 3) Lityum atomu σ -verici özelliktedir. Alkil grubuna elektron verir. Bunun sonucu olarak bağlı olduğu karbon atomunun sp^3 yapısını düzlemselliğe yaklaştırır.
- 4) Alkillityum bileşiklerinde lityum atomu uç karbon atomlarından aradaki karbon atomlarına kaydıkça C-Li bağı uzar, Li-C-H açısı büyür.
- 5) Lityum atomu σ -verici, fakat π -alıcıdır. Bu özelliği nedeni ile, alkenillityum bileşiklerindeki lityum atomunun, alkenil karbonlarının bulunduğu düzleme paralel olan p orbitalinin, karbon atomlarının düzleme dik olan orbitalleri ile çakışması sonucu, hidrojen atomları düzlemin dışına doğru hareket ederler.
- 6) Alkanlardaki bir hidrojen atomu yerine bir lityum atomunun girmesi yapıyı daha az dayanıklı hale getirir. Alkillityum bileşiklerinin oluşum ısıları, karşı gelen alkanlardan daha büyüktür. Ayrıca, moleküldeki karbon atomlarının sayısının artması, oluşum ısını düşürür, diğer bir deyişle yapıyı daha dayanıklı hale getirir.
- 7) Lityum atomu, ortadaki karbon atomlarına bağlı olduğunda, çok merkezli bağ sayısı arttığından, uçtaki karbonlara bağlı olduğundan daha dayanıklı bir bileşik oluşur.

- 8) Alkillityum oligomerleri, monomerlerine kıyasla daha düşük oluşum ısılarına sahip olduklarından daha dayanıklıdır. Kümeyi oluşturan molekül sayısı arttıkça dayanıklılık artar.
- 9) Alkillityum bileşiklerinin dipol momentleri, C-Li bağının iyonik karakteri nedeni ile oldukça yüksektir. Bu da, alkillityum yapısının alkanlara kıyasla daha dayanıksız oluşunun bir göstergesidir. Karbon atomlarının sayısı arttıkça, dayanıklılık arttığından dipol moment düşer.
- 10) Lityum atomu elektronik açıdan da yapıyı daha az dayanıklı hale getirir. Alkillityum bileşiklerinin E_{HOMO} değerleri, karşı geldikleri alkanlardan daha büyüktür. Alkanlarda karbon sayısı ile E_{HOMO} değeri artarken, alkillityum bileşiklerinde ise karbon atomlarının sayısının E_{HOMO} değerinde bir etkisi olmamaktadır.
- 11) Alkillityum bileşikleri, elektronik açıdan dayanıksızdır. ΔE , E_{LUMO} ve E_{HOMO} arasındaki fark alkanlara kıyasla oldukça düşüktür. Alkanlarda ΔE değeri, karbon sayısı ile bir azalma gösterirken, alkillityum bileşiklerinde ΔE değeri karbon atomlarının sayısı ile değişmez.
- 12) Alkillityum bileşiklerinin oligomerleri monomerlerine kıyasla, elektronik açıdan da daha dayanıklıdır.
- 13) Alkillityum, elektronik açıdan, alkillityum bileşikleri ile yaklaşık aynı dayanıklılığa sahiptir. Fakat siklopentadienillityum, lityum atomu ile π -sistemi arasındaki etkileşim nedeni ile, çok daha dayanıklıdır.
- 14) Alkillityum bileşiklerinin iyonizasyon potansiyelleri alkan karşılıklarından daha küçüktür. Karbon sayısı ile değerlerinde bir değişim olmaz.
- 15) Oligomerlerin iyonizasyon potansiyelleri içerdikleri monomer sayısı ile artar.

KAYNAKLAR

ANDERS, E., KOCH, R., FREUNSCHT, P., 1993, "Optimization and Application of Lithium Parameters for PM3", J. Compt. Chem., Vol. 14, p.p. 1301-1312.

ANDREWS, L., 1967, "Infrared Spectrum of Methyl Lithium Monomer in Solid Argon", J. Chem. Phys., Vol. 44, p.p. 2361.

ANDREWS, L., 1967, J. Chem. Phys. Vol. 47, p.p. 4834.

ARNETT, E.M., PALMER, C.A., 1990, "The Aldol Reaction of Lithiopinacolonate with Substitued Benzaldehydes. Solvent and Structure Effects on Aggregation, Electrochemistry, and Heat of Reaction", J. Am. Chem. Soc., Vol. 112, p.p. 7354-7360.

BAUER, W., O'DOHERTY, G.A., SCHLEYER, P.R., PAQUETTE, L.A., 1991, "Structural Analysis of a Camphor-Derived Cyclopentadienyllithium Compound by NMR and MNDO. A Ternary Equilibrium in Tetrahydrofuran", J. Am. Chem. Soc., Vol. 113, p.p. 7093-7100.

BENSON, S.W., 1976, "Thermochemical Kinetics", 2.nd Ed., John Wiley and Sons, U.S.A.

CLARK, T, JEMMIS, E.D., SCHLEYER, P.R., 1978, "Ab Initio Structures of Allyllithium", J. Organometal. Chem., Vol. 150, p.p. 1-6.

CLARK, T., 1985, "A Handbook of Computational Chemistry", John Wiley and Sons Inc., U.S.A., p.p. 144-51.

COATES, G.E., 1967, "Organometallic Compounds", 3. Ed., Methuen and Co. Ltd., London, Vol. 1, p.p. 5-41.

CROMPION, T.R., 1973, "Chemical Analysis of Organometallic Compounds", Academic Press, London and New York, Vol. 1, p.p. 49-57.

CRC Handbook of Chemistry and Physics, 1974-1975.

ÇINAR, Z., 1988, "Kuantum Kimyası", Aksoy Matbaası, İstanbul.

DECHER, G., BOCHE, G., 1983, "The Positions of the Hydrogen Atoms in Allyllithium and Solvated Allyllithium Species. A MNDO Study", J. Organometal. Chem., Vol. 259, p.p. 31-36.

DEWAR, M.T.S., THIEL, W., 1977, "Grand States of Molecules. 38. ¹ The MNDO Method. Approximations and Parameters", J. Amer. Chem. Soc., Vol. 99 : 15, p.p. 4899-4907.

DIETRICH, H., 1981, "Low Temperature Study of the Structure of Crystalline Ethyllithium", J. Organometal. Chem., Vol. 205, p.p. 291-299.

GRAHAM, G., RICHTSMEIER, S., DIXON, D.A., 1980, "Electronic Structure of the Alkylolithium Clusters", J. Am. Chem. Soc., Vol. 102, p.p. 5759-5766.

HALL, P.L., GILCHRIST, J.H., HARRISON, A.T., FULLER, D.J., COLLUM, D.B., 1991, "Mixed Aggregation of Lithium Enolates and Lithium Halides with Lithium 2,2,6,6-Tetramethylpiperidide (LiTMP)", J. Am. Chem. Soc., Vol. 113, p.p. 9575-9585.

KAUFMANN, E., CLARK, T., SCHLEYER, P.R., 1984, "Dimerization Energies of Lithium Compound with First-Row Substituents", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 106, p.p. 1856-1858.

KOCH, R., ANDERS, E., 1994, "PM3-MO Calculations of Monolithiated Sulfones, Sulfoxides, and 1,3 Dithianes : Comparison with Ab Initio or X-ray Results", *J. Org. Chem.*, Vol. 59, p.p. 4529-4534.

LAMBERT, C., SCHLEYER, P.R., 1994, "Are Polar Organometallic Compounds "Carbanions"? The Gegenion Effect on structure and Energies of Alkali Metal Compounds", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, Vol. 33, p.p. 1129-1140.

LEVINE, I.N., 1983, "Quantum Chemistry", Allyn and Bacon Inc., Boston.

LI, J., JUG, K., 1992, "Application of SINDO1 to Organo-Transition Metal Compounds", *J. Comp. Chem.*, Vol. 13, No.1, p.p. 93-101.

LOWE, T.P., 1993, "Quantum Chemistry", 2. Ed., Academic Press, California.

McKEEVER, L.D., WAACK, R., DORAN, M.A., BAKER, E.B., 1969, "A Nuclear Magnetic Resonance Study of Structure and Bonding in Methylithium", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 91, p.p. 1057-1061.

NEUGEBAUER, W., SCHLEYER, P.R., 1980, "The Symmetrically Bridged Structure of Allyllithium", *J. Organometal. Chem.*, Vol. 198, C₁-C₃.

PRATT, L.M., KHAN, I.M., 1995, "A Density Functional Treatment of Organolithium Compounds : Comparison to Ab Initio, Semiempirical, and Experimental Results", *J. Comp. Chem.*, Vol. 16, p.p. 1067-1080.

PRATT, L.M., KHAN, I.M., 1995, "Structure, Bonding, and Asymmetric Induction in (R,R)-2,3-dimethoxy-1,4-bis(dimethylamino) butane Complexes with Organolithium Compounds : A Semiempirical Computational Study", *Tetrahedron Asymmetry*, Vol. 6, p.p. 2165-2176.

ROMESBERG, F.E., COLLUM, D.B., 1992, "Determination of Structures of Solvated Lithium Dialkylamides by Semiempirical (MNDO) Methods. Comparison of Theory and Experiment", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.114, p.p. 2112-2121.

QCPE PROGRAM No. QCMP 031, Indiana University Department of Chemistry, U.S.A.

SEYFERTH, D., 1964, "Annual Survey of Organometallic Chemistry", U.S.A., Vol. 1, p.p. 20-52.

STEINBORN, D., 1992, "On the Influence of Heteroatoms in α - and β -Functionalized Alkyl Transition-Metal Compounds", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, Vol. 31, p.p. 401-421.

STEWART, J.J.P., 1990, "Reviews in Computational Chemistry", Ed. Lipkowitz, K.B., Boyd, D.B., VCH Publishers, Inc., U.S.A., Vol. 3, p.p. 45-81.

TURRO, N.J., 1978, "Modern Molecular Photochemistry", The Benjamin Cummings Publishing Company, Inc., Canada, U.S.A., p.p. 35.

WATERMAN, K.C., STREITWIESER, A., 1984, "Hydrogen Out-of-Plane Bending in Cyclopentadienyllithium", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 106, p.p. 3138-3140.

WEISS, E., HENCKEN, G., 1970, "Über Metall-Alkyl-Verbindungen XII. Verfeinerung Der Kristall Struktur Des Methyl-lithiums", J. Organometal. Chem., Vol. 21, p.p. 265-268.

WEISS, E., 1993, "Structures of Organo Alkali Metal Complexes and Related Compounds", Angew. Chem. Int. Ed. Engl., Vol. 32, p.p. 1501-1523.

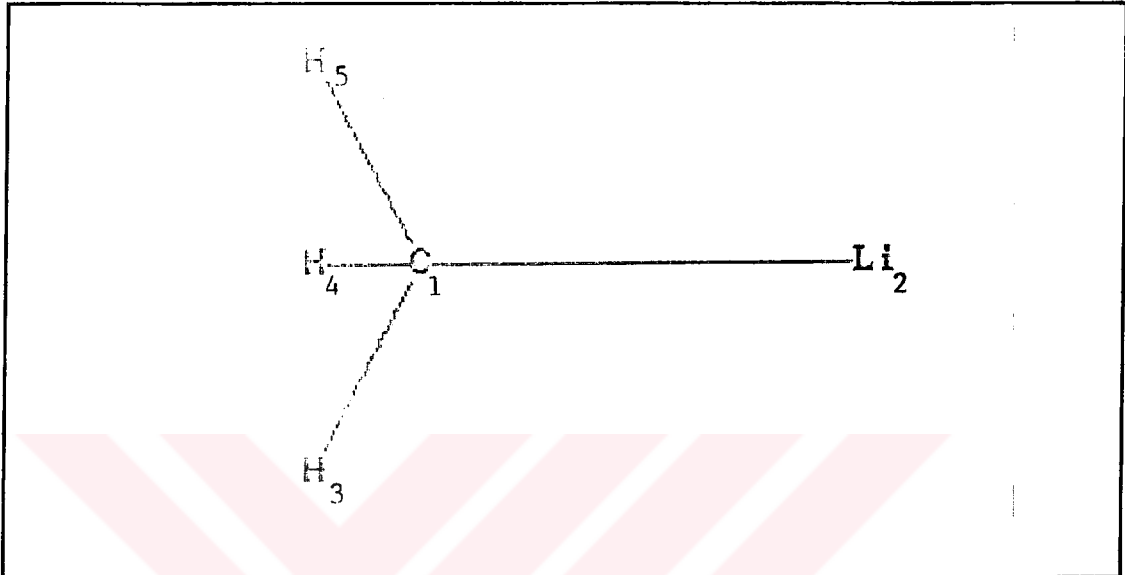
WILLIARD, P.G., CARPENTER, G.B., 1986, "X-ray Crystal Structures of Lithium, Sodium, and Potassium Enolates of Pinacolone", J. Am. Chem. Soc., Vol. 108, p.p. 462-468.

WÜRTHWEIN, E.U., SEN, K.D., POPLER, J.A., SCHLEYER, P.R., 1983, "Lithiated Ammonia, Amide Anions, and Ammonium Ions. An ab Initio Study of Structures, Bonding and Energetic Relationships", Inorg. Chem., Vol. 22, p.p. 496-503.

ZERNER, M.L., 1990, "Reviews in Computational Chemistry", Ed. Lipkowitz, K.B., Boyd, D.B., VCH Publishers, Inc., U.S.A., p.p.313-365.



EKLER



Ek 1.1(a) - Metillityumun Geometrik Modeli

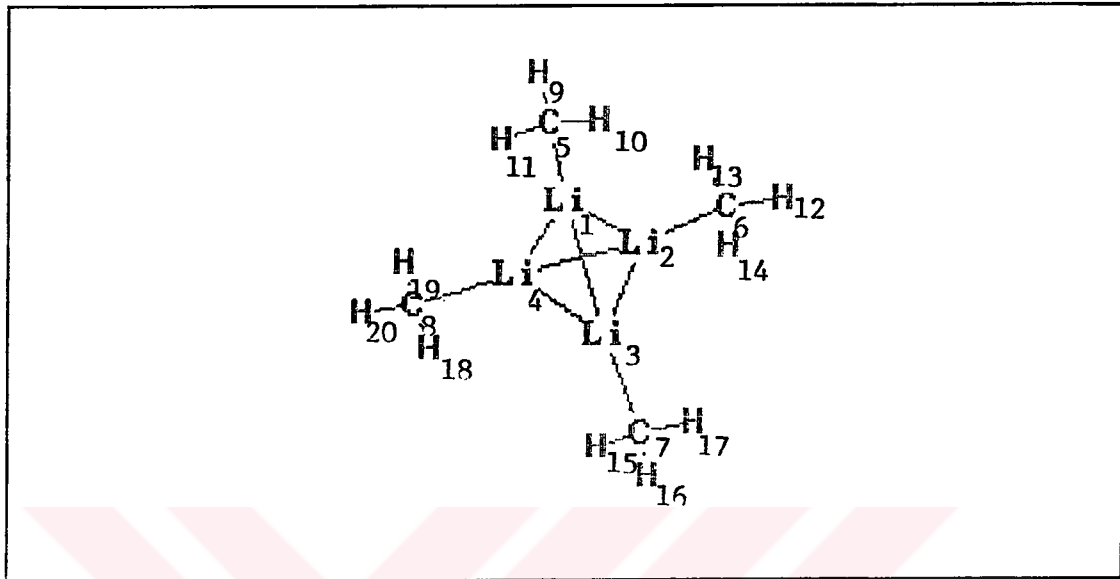
Ek 1.1(b) - Metillityumun Z-Matrиси

```

MNDO  PRECISE  GNORM=0.01
METILLITYUM

```

ATOM NUMBER (I)	CHEMICAL SYMBOL	BOND LENGTH (ANGSTROMS) NA:I	BOND ANGLE (DEGREES) NB:NA:I	TWIST ANGLE (DEGREES) NC:NB:NA:I	NA	NB	NC
1	C						
2	Li	2.10000 *			1		
3	H	1.08000 *	109.50000 *		1	2	
4	H	1.08000 *	109.50000 *	120.00000 *	1	3	2
5	H	1.08000 *	109.50000 *	-120.00000 *	1	3	2
0							

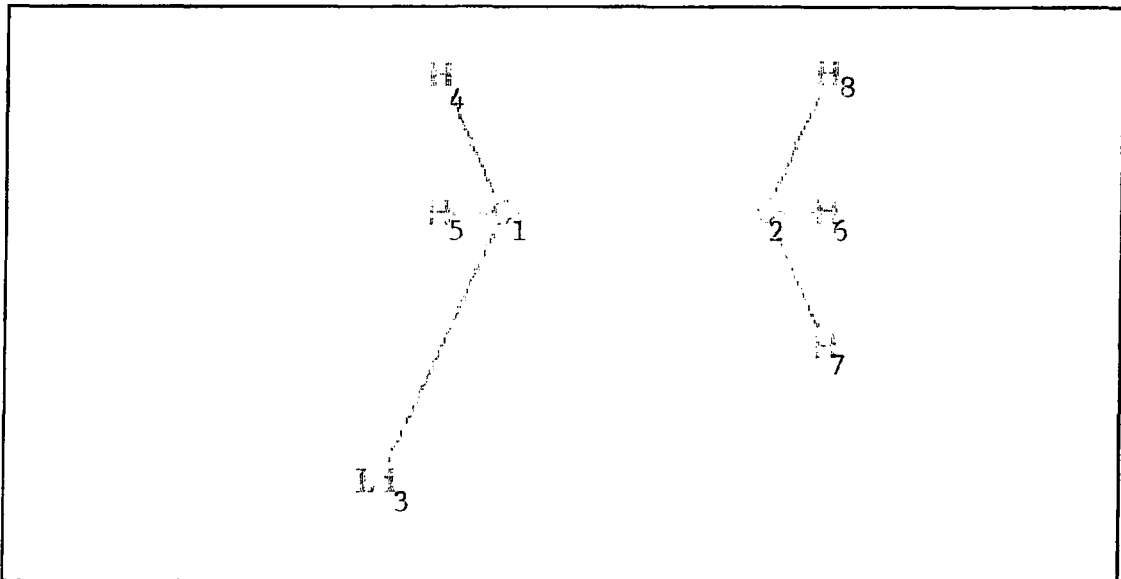


Ek 1.2(a) - 1-Metillityum tetramerin Geometrik Modeli

Ek 1.2(b) - 1-Metillityum tetramerin Z-Matrisi

MNDO PRECISE GNORM=0.01
MLTET

ATOM NUMBER (I)	CHEMICAL SYMBOL	BOND LENGTH (ANGSTROMS) NA:I	BOND ANGLE (DEGREES) NB:NA:I	TWIST ANGLE (DEGREES) NC:NB:NA:I	NA	NB	NC
1	Li						
2	Li	2.68000 *			1		
3	Li	2.68000 *	60.00000 *		1	2	
4	Li	2.68000 *	60.00000 *	60.00000 *	1	3	2
5	C	2.31000 *	150.00000 *	-150.00000 *	1	2	4
6	C	2.31000 *	150.00000 *	150.00000 *	2	3	1
7	C	2.31000 *	150.00000 *	150.00000 *	3	4	1
8	C	2.31000 *	150.00000 *	-150.00000 *	4	1	2
9	H	1.10000 *	109.50000 *	60.00000 *	5	1	2
10	H	1.10000 *	109.50000 *	-120.00000 *	5	1	9
11	H	1.10000 *	109.50000 *	120.00000 *	5	1	9
12	H	1.10000 *	109.50000 *	-60.00000 *	6	2	3
13	H	1.10000 *	109.50000 *	-120.00000 *	6	2	12
14	H	1.10000 *	109.50000 *	120.00000 *	6	2	12
15	H	1.10000 *	109.50000 *	60.00000 *	7	3	1
16	H	1.10000 *	109.50000 *	120.00000 *	7	3	15
17	H	1.10000 *	109.50000 *	-120.00000 *	7	3	15
18	H	1.10000 *	109.50000 *	60.00000 *	8	4	2
19	H	1.10000 *	109.50000 *	-120.00000 *	8	4	18
20	H	1.10000 *	109.50000 *	120.00000 *	8	4	18
0							



Ek 1.3(a) - Etilliyumun Geometrik Modeli

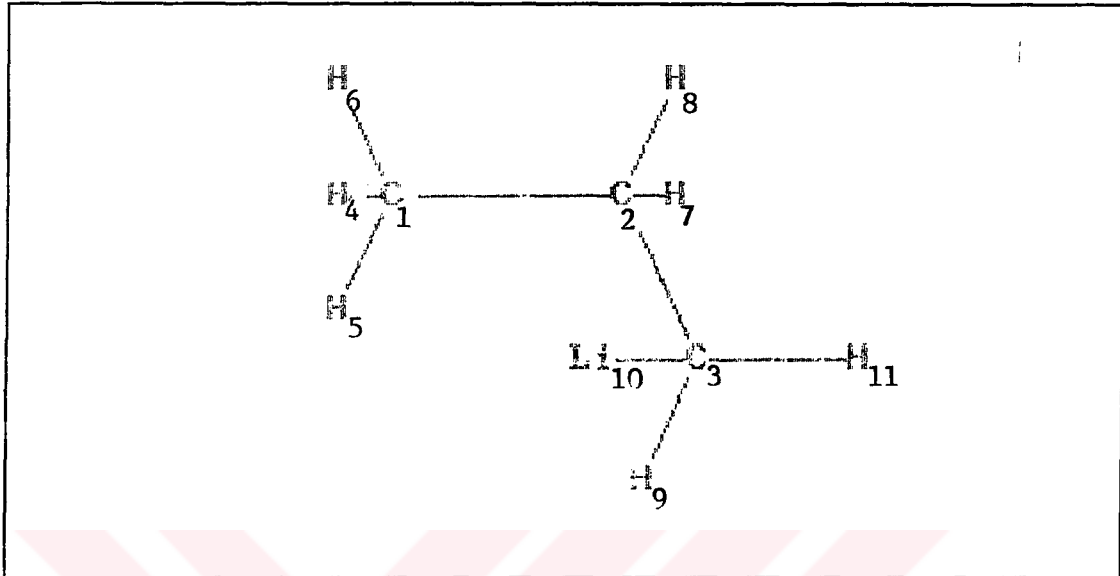
Ek 1.3(b) - Etilliyumun Z-Matrisi

```

MND0  PRECISE  GNORM=0.01
ETILLIYUM  ETLI2

```

ATOM NUMBER (I)	CHEMICAL SYMBOL	BOND LENGTH (ANGSTROMS) NA:1	BOND ANGLE (DEGREES) NB:NA:1	TWIST ANGLE (DEGREES) NC:NB:NA:1	NA	NB	NC
1	C						
2	C	1.54000 *			1		
3	Li	2.10000 *	109.50000 *		1	2	
4	H	1.08000 *	109.50000 *	120.00000 *	1	2	3
5	H	1.08000 *	109.50000 *	-120.00000 *	1	2	3
6	H	1.08000 *	109.50000 *	-60.00000 *	2	1	3
7	H	1.08000 *	109.50000 *	60.00000 *	2	1	3
8	H	1.08000 *	109.50000 *	180.00000 *	2	1	3
0							



Ek 1.4(a) - 1-Propillityumun Geometrik Modeli

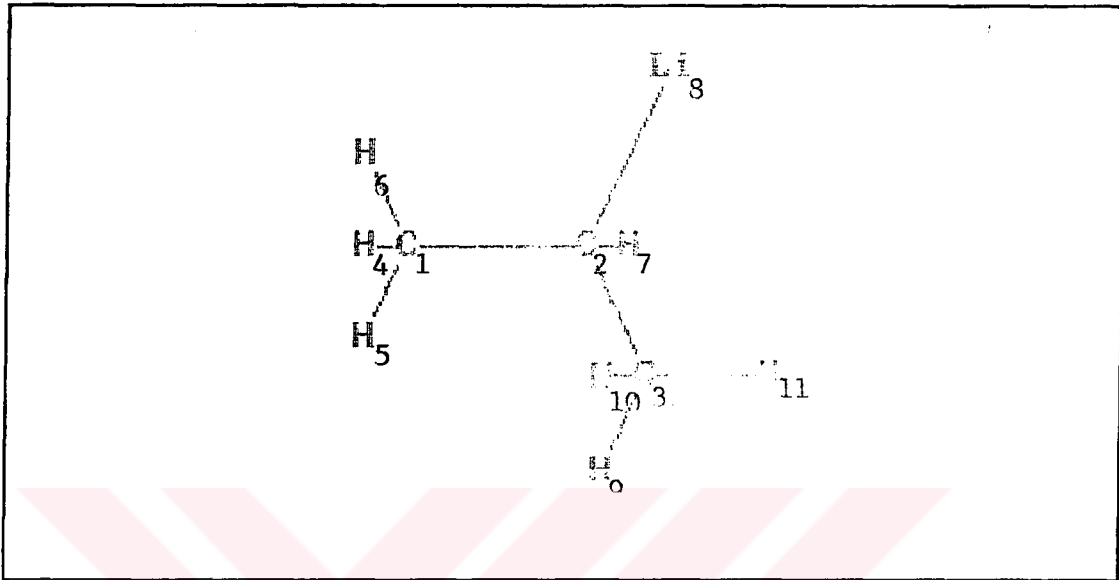
Ek 1.4(b) - 1-Propillityumun Z-Matrisi

```

MNDO PRECISE  GNORM=0.01
PROPIL LITYUM  NPRL3

```

ATOM NUMBER (I)	CHEMICAL SYMBOL	BOND LENGTH (ANGSTROMS) NA:I	BOND ANGLE (DEGREES) NB:NA:I	TWIST ANGLE (DEGREES) NC:NB:NA:I	NA	NB	NC
1	C						
2	C	1.54000 *			1		
3	C	1.54000 *	109.50000 *		2	1	
4	H	1.08000 *	109.50000 *	60.00000 *	1	2	3
5	H	1.08000 *	109.50000 *	-60.00000 *	1	2	3
6	H	1.08000 *	109.50000 *	180.00000 *	1	2	3
7	H	1.08000 *	109.50000 *	120.00000 *	2	1	3
8	H	1.08000 *	109.50000 *	-120.00000 *	2	1	3
9	H	1.08000 *	109.50000 *	60.00000 *	3	2	1
10	Li	2.10000 *	109.50000 *	-60.00000 *	3	2	1
11	H	1.08000 *	109.50000 *	180.00000 *	3	2	1
0							



Ek 1.5(a) - 2-Propillityumun Geometrik Modeli

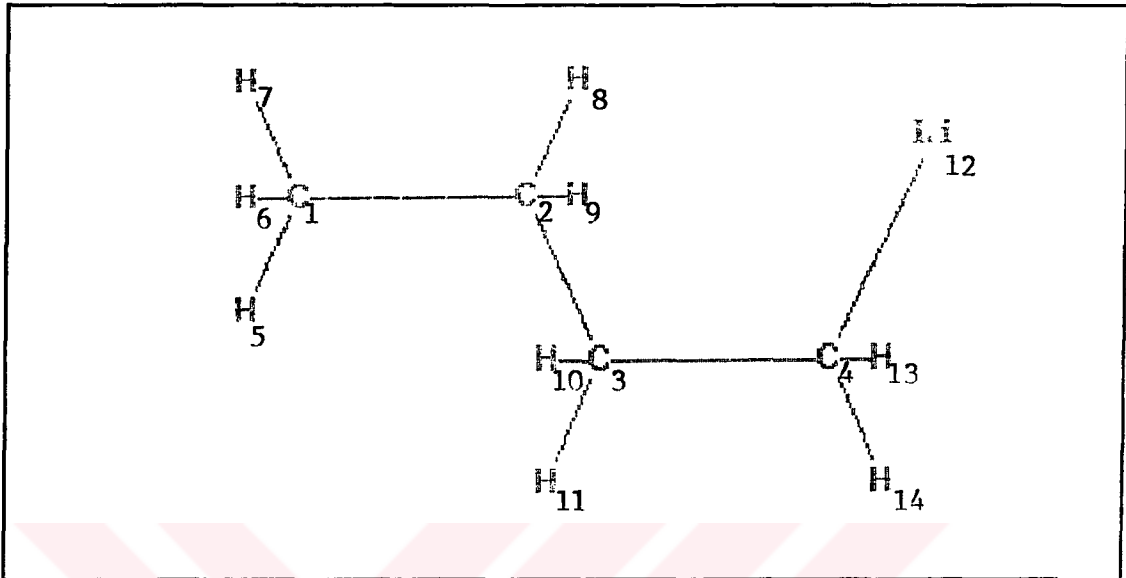
Ek 1.5(b) - 2-Propillityumun Z-Matrisi

```

MND0 PRECISE  GNORM=0.01
PROPIL LITYUM  PRL3

```

ATOM NUMBER (I)	CHEMICAL SYMBOL	BOND LENGTH (ANGSTROMS) NA:I	BOND ANGLE (DEGREES) NB:NA:I	TWIST ANGLE (DEGREES) NC:NB:NA:I	NA	NB	NC
1	C						
2	C	1.54000 *			1		
3	C	1.54000 *	109.50000 *		2	1	
4	H	1.08000 *	109.50000 *	60.00000 *	1	2	3
5	H	1.08000 *	109.50000 *	-60.00000 *	1	2	3
6	H	1.08000 *	109.50000 *	180.00000 *	1	2	3
7	H	1.08000 *	109.50000 *	120.00000 *	2	1	3
8	Li	2.10000 *	109.50000 *	-120.00000 *	2	1	3
9	H	1.08000 *	109.50000 *	60.00000 *	3	2	1
10	H	1.08000 *	109.50000 *	-60.00000 *	3	2	1
11	H	1.08000 *	109.50000 *	180.00000 *	3	2	1
0							

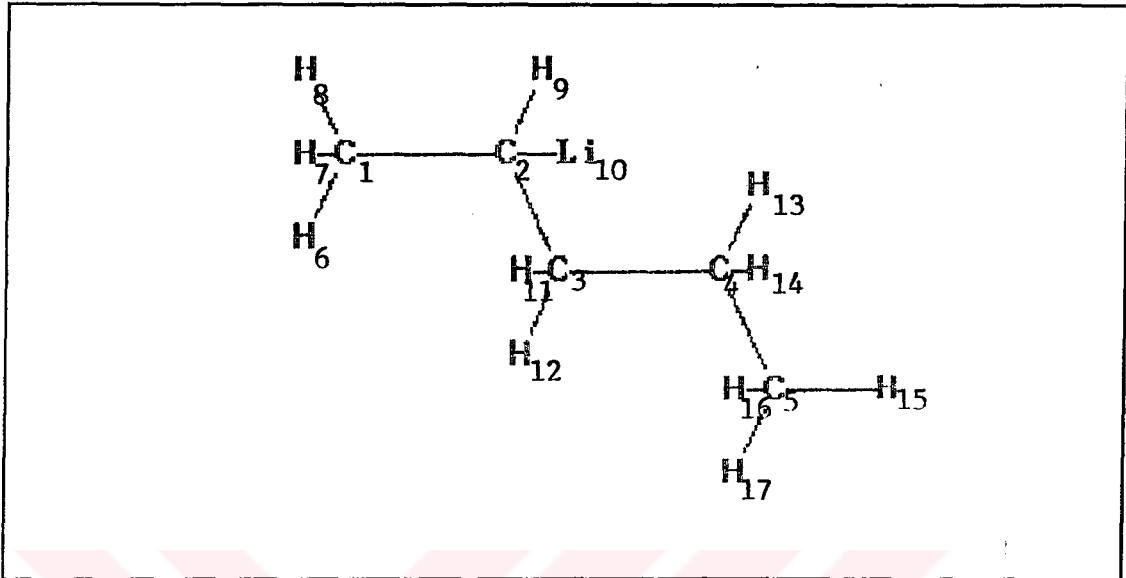


Ek 1.6(a) - 1-Butillityumun Geometrik Modeli

Ek 1.6(b) - 1-Butillityumun Z-Matrisi

MNDO PRECISE GNORM=0.01
-BUTIL LITYUM NBUTLB

ATOM NUMBER (I)	CHEMICAL SYMBOL	BOND LENGTH (ANGSTROMS) NA:I	BOND ANGLE (DEGREES) NB:NA:I	TWIST ANGLE (DEGREES) NC:NB:NA:I	NA	NB	NC
1	C						
2	C	1.54000 *			1		
3	C	1.54000 *	109.50000 *		2	1	
4	C	1.54000 *	109.50000 *	180.00000 *	3	2	1
5	H	1.08000 *	109.50000 *	-60.00000 *	1	2	3
6	H	1.08000 *	109.50000 *	60.00000 *	1	2	3
7	H	1.08000 *	109.50000 *	180.00000 *	1	2	3
8	H	1.08000 *	109.50000 *	-120.00000 *	2	1	3
9	H	1.08000 *	109.50000 *	120.00000 *	2	1	3
10	H	1.08000 *	109.50000 *	-60.00000 *	3	2	1
11	H	1.08000 *	109.50000 *	60.00000 *	3	2	1
12	Li	2.10000 *	109.50000 *	60.00000 *	4	3	2
13	H	1.08000 *	109.50000 *	-60.00000 *	4	3	2
14	H	1.08000 *	109.50000 *	180.00000 *	4	3	2
0							

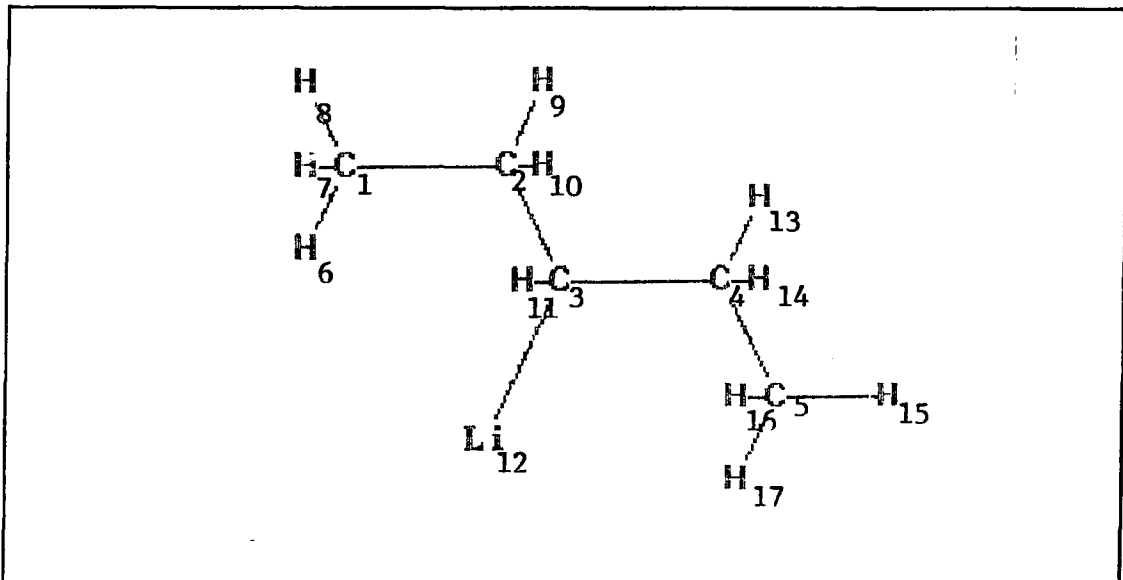


Ek 1.9(a) - 2-Pentilliyumun Geometrik Modeli

Ek 1.9(b) - 2-Pentilliyumun Z-Matrisi

MNDO PRECISE GNORM=0.01
 PENTIL LITYUM TPL41

ATOM NUMBER (I)	CHEMICAL SYMBOL	BOND LENGTH (ANGSTROMS) NA:I	BOND ANGLE (DEGREES) NB:NA:I	TWIST ANGLE (DEGREES) NC:NB:NA:I	NA	NB	NC
1	C						
2	C	1.54000 *			1		
3	C	1.54000 *	109.50000 *		2	1	
4	C	1.54000 *	109.50000 *	180.00000 *	3	2	1
5	C	1.54000 *	109.50000 *	180.00000 *	4	3	2
6	H	1.08000 *	109.50000 *	-60.00000 *	1	2	3
7	H	1.08000 *	109.50000 *	60.00000 *	1	2	3
8	H	1.08000 *	109.50000 *	180.00000 *	1	2	3
9	H	1.08000 *	109.50000 *	-60.00000 *	2	3	4
10	Li	2.10000 *	109.50000 *	60.00000 *	2	3	4
11	H	1.08000 *	109.50000 *	60.00000 *	3	4	5
12	H	1.08000 *	109.50000 *	-60.00000 *	3	4	5
13	H	1.08000 *	109.50000 *	-120.00000 *	4	3	5
14	H	1.08000 *	109.50000 *	120.00000 *	4	3	5
15	H	1.08000 *	109.50000 *	180.00000 *	5	4	3
16	H	1.08000 *	109.50000 *	-60.00000 *	5	4	3
17	H	1.08000 *	109.50000 *	60.00000 *	5	4	3
0							

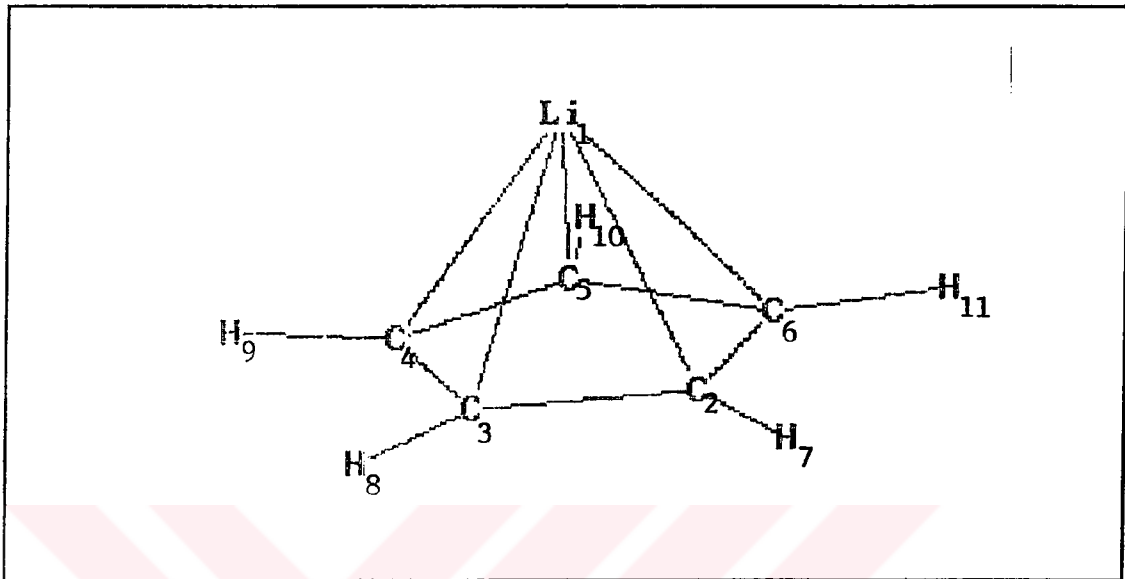


Ek 1.10(a) - 3-Pentillityumun Geometrik Modeli

Ek 1.10(b) - 3-Pentillityumun Z-Matrisi

MNDO PRECISE GNDRM=0.01
PENTIL LITYUM TPL42

ATOM NUMBER (I)	CHEMICAL SYMBOL	BOND LENGTH (ANGSTROMS) NA:I	BOND ANGLE (DEGREES) NB:NA:I	TWIST ANGLE (DEGREES) NC:NB:NA:I	NA	NB	NC
1	C						
2	C	1.54000 *			1		
3	C	1.54000 *	109.50000 *		2	1	
4	C	1.54000 *	109.50000 *	180.00000 *	3	2	1
5	C	1.54000 *	109.50000 *	180.00000 *	4	3	2
6	H	1.08000 *	109.50000 *	-60.00000 *	1	2	3
7	H	1.08000 *	109.50000 *	60.00000 *	1	2	3
8	H	1.08000 *	109.50000 *	180.00000 *	1	2	3
9	H	1.08000 *	109.50000 *	-60.00000 *	2	3	4
10	H	1.08000 *	109.50000 *	60.00000 *	2	3	4
11	H	1.08000 *	109.50000 *	60.00000 *	3	4	5
12	Li	2.10000 *	109.50000 *	-60.00000 *	3	4	5
13	H	1.08000 *	109.50000 *	-120.00000 *	4	3	5
14	H	1.08000 *	109.50000 *	120.00000 *	4	3	5
15	H	1.08000 *	109.50000 *	180.00000 *	5	4	3
16	H	1.08000 *	109.50000 *	-60.00000 *	5	4	3
17	H	1.08000 *	109.50000 *	60.00000 *	5	4	3
0							

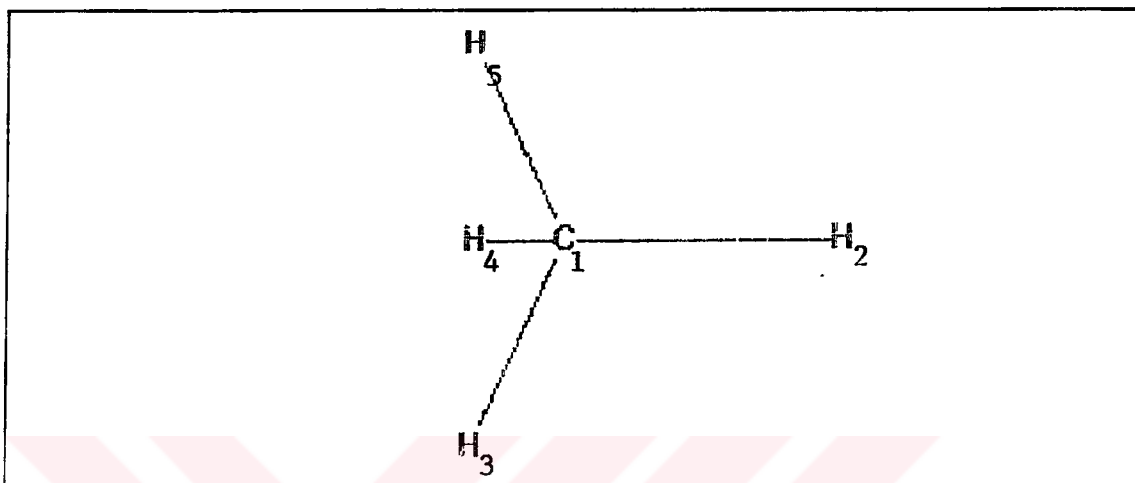


Ek 1.12(a) - Siklopentadienillityumun Geometrik Modeli

Ek 1.12(b) - Siklopentadienillityumun Z-Matrиси

MNDO PRECISE GNORM=0.01
SIKLOPENTADIENILLITYUM SPT2

ATOM NUMBER (I)	CHEMICAL SYMBOL	BOND LENGTH (ANGSTROMS) NA:I	BOND ANGLE (DEGREES) NB:NA:I	TWIST ANGLE (DEGREES) NC:NB:NA:I	NA	NB	NC
1	Li						
2	C	2.10000 *			1		
3	C	2.10000 *	38.94000 *		1	2	
4	C	2.10000 *	38.94000 *	-120.00000 *	1	3	2
5	C	2.10000 *	38.94000 *	-120.00000 *	1	4	3
6	C	2.10000 *	38.94000 *	-120.00000 *	1	5	4
7	H	1.08900 *	120.00000 *	180.00000 *	2	3	4
8	H	1.08900 *	120.00000 *	180.00000 *	3	4	5
9	H	1.08900 *	120.00000 *	180.00000 *	4	5	6
10	H	1.08900 *	120.00000 *	180.00000 *	5	6	2
11	H	1.08900 *	120.00000 *	180.00000 *	6	2	3
0							



Ek 1.13(a) - Metanın Geometrik Modeli

Ek 1.13(b) - Metanın Z-Matrisi

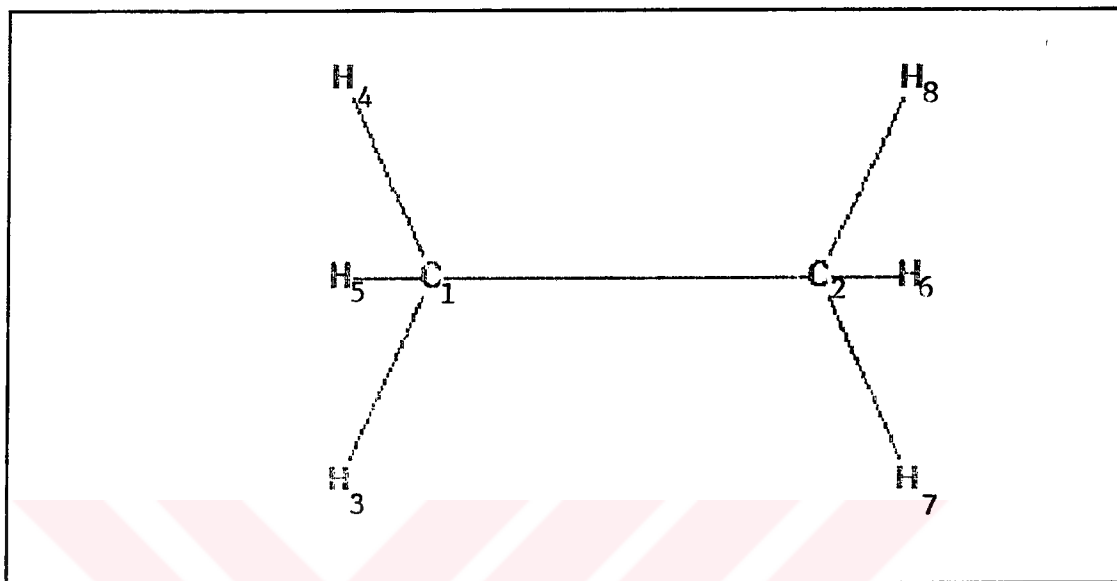
```

MND0  PRECISE  GNORM=0.01

  ATOM  CHEMICAL  BOND LENGTH  BOND ANGLE  TWIST ANGLE
NUMBER  SYMBOL    (ANGSTROMS)  (DEGREES)  (DEGREES)
  (I)
  1      C
  2      H      1.10000 *
  3      H      1.10000 *   109.50000 *
C  4 :    H      1.10000 *   109.50000 *  120.00000 *
  5      H      1.10000 *   109.50000 * -120.00000 *
  6      O

```

ATOM NUMBER (I)	CHEMICAL SYMBOL	BOND LENGTH (ANGSTROMS) NA:I	BOND ANGLE (DEGREES) NB:NA:I	TWIST ANGLE (DEGREES) NC:NB:NA:I	NA	NB	NC
1	C						
2	H	1.10000 *			1		
3	H	1.10000 *	109.50000 *		1	2	
4	H	1.10000 *	109.50000 *	120.00000 *	1	3	2
5	H	1.10000 *	109.50000 *	-120.00000 *	1	3	2
6	O						

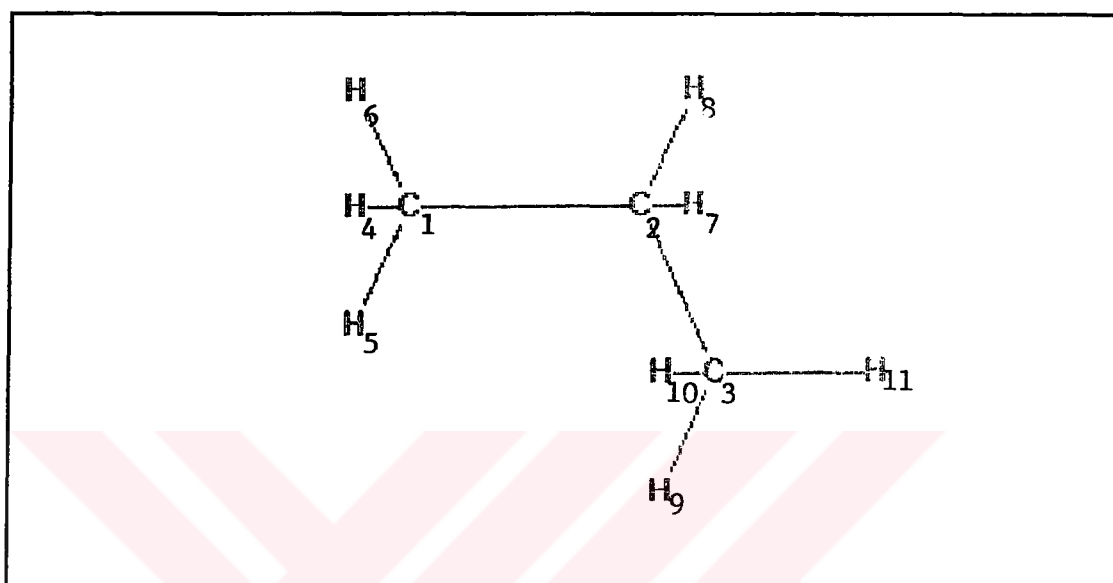


Ek 1.14(a) - Etanın Geometrik Modeli

Ek 1.14(b) - Etanın Z-Matrisi

MNDD PRECISE GNORM=0.01

ATOM NUMBER (I)	CHEMICAL SYMBOL	BOND LENGTH (ANGSTROMS) NA:I	BOND ANGLE (DEGREES) NB:NA:I	TWIST ANGLE (DEGREES) NC:NB:NA:I	NA	NB	NC
1	C						
2	C	1.54000 *			1		
3	H	1.10000 *	109.50000 *		1	2	
4	H	1.10000 *	109.50000 *	120.00000 *	1	2	3
5	H	1.10000 *	109.50000 *	-120.00000 *	1	2	3
6	H	1.10000 *	109.50000 *	-60.00000 *	2	1	3
7	H	1.10000 *	109.50000 *	60.00000 *	2	1	3
8	H	1.10000 *	109.50000 *	180.00000 *	2	1	3
0							

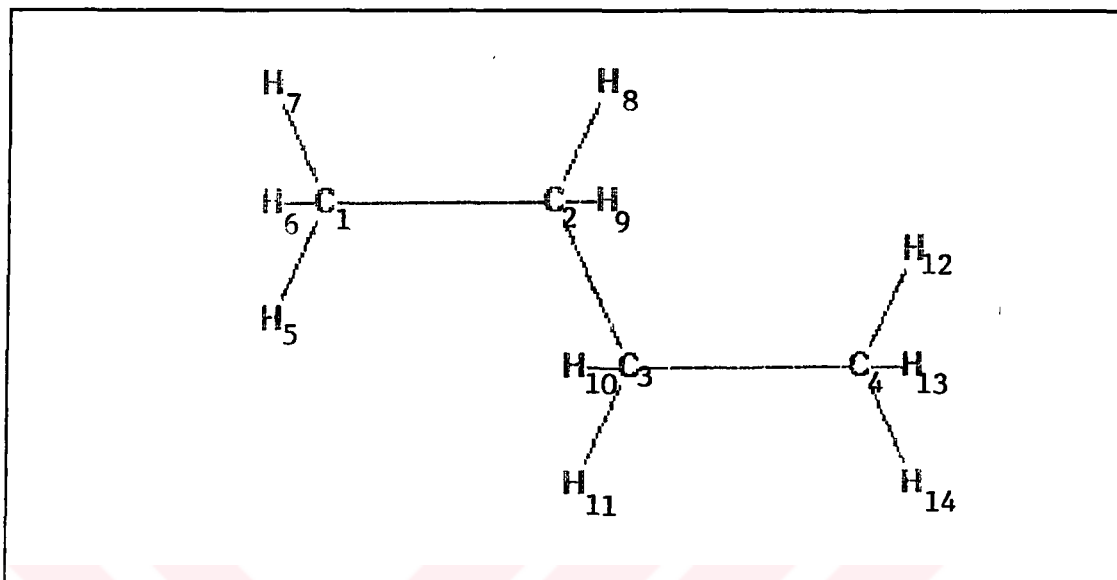


Ek 1.15(a) - Propanın Geometrik Modeli

Ek 1.15(b) - Propanın Z-Matrisi

MNDO PRECISE GNORM=0.01

ATOM NUMBER (I)	CHEMICAL SYMBOL	BOND LENGTH (ANGSTROMS) NA:I	BOND ANGLE (DEGREES) NB:NA:I	TWIST ANGLE (DEGREES) NC:NB:NA:I	NA	NB	NC
1	C						
2	C	1.54000 *			1		
3	C	1.54000 *	109.50000 *		2	1	
4	H	1.08000 *	109.50000 *	60.00000 *	1	2	3
5	H	1.08000 *	109.50000 *	-60.00000 *	1	2	3
6	H	1.08000 *	109.50000 *	180.00000 *	1	2	3
7	H	1.08000 *	109.50000 *	120.00000 *	2	1	3
8	H	1.08000 *	109.50000 *	-120.00000 *	2	1	3
9	H	1.08000 *	109.50000 *	60.00000 *	3	2	1
10	H	1.08000 *	109.50000 *	-60.00000 *	3	2	1
11	H	1.08000 *	109.50000 *	180.00000 *	3	2	1
0							



Ek 1.16(a) - Butanın Geometrik Modeli

Ek 1.16(b) - Butanın Z-Matrisi

MNDO PRECISE GNORM=0.01

ATOM NUMBER (I)	CHEMICAL SYMBOL	BOND LENGTH (ANGSTROMS) NA:I	BOND ANGLE (DEGREES) NB:NA:I	TWIST ANGLE (DEGREES) NC:NB:NA:I	NA	NB	NC
1	C						
2	C	1.54000 *			1		
3	C	1.54000 *	109.50000 *		2	1	
4	C	1.54000 *	109.50000 *	180.00000 *	3	2	1
5	H	1.08000 *	109.50000 *	-60.00000 *	1	2	3
6	H	1.08000 *	109.50000 *	60.00000 *	1	2	3
7	H	1.08000 *	109.50000 *	180.00000 *	1	2	3
8	H	1.08000 *	109.50000 *	-120.00000 *	2	1	3
9	H	1.08000 *	109.50000 *	120.00000 *	2	1	3
10	H	1.08000 *	109.50000 *	-60.00000 *	3	2	1
11	H	1.08000 *	109.50000 *	60.00000 *	3	2	1
12	H	1.08000 *	109.50000 *	60.00000 *	4	3	2
13	H	1.08000 *	109.50000 *	-60.00000 *	4	3	2
14	H	1.08000 *	109.50000 *	180.00000 *	4	3	2
0							

ÖZGEÇMİŞ

ADI : Gülin
SOYADI : KOÇTÜRK
MEDENİ HALİ : Evli
DOĞUM YILI : 1963
DOĞUM YERİ : İstanbul
LİSE : Kadıköy Kız Lisesi
ÜNİVERSİTE : İ.T.Ü. Kimya Mühendisliği
Y. LİSANS : Y.T.Ü. Fen-Ed. Fakültesi,
Kimya Bölümü, Fizikokimya A.B.D.