

154501

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARBON AZOT BAĞINI İÇEREN SİNGLET OKSİJEN  
REAKSİYONLARININ HESAPSAL OLARAK  
İNCELENMESİ

Kimyager Aykut GENÇÇAKIR

FBE Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Programında  
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Nüket ÖCAL (YTÜ)  
2. Tez Danışmanı : Doç. Dr. Safiye ERDEM (MÜ)

Prof. Dr. Ayşe Tusufoğlu

Doç. Dr. Zeynep Turgut  
İSTANBUL, 2004

Doç. Dr. Nüket Öcal

Doç. Dr. Safiye Erdem  
Safiye

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KARBON AZOT BAĞINI İÇEREN SİNGLET OKSİJEN  
REAKSİYONLARININ HESAPSAL OLARAK  
İNCELENMESİ**

**Kimyager Aykut GENÇÇAKIR**

**FBE Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Programında  
Hazırlanan**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Nüket ÖCAL (YTÜ)  
2. Tez Danışmanı : Doç. Dr. Safiye ERDEM (MÜ)**

**İSTANBUL, 2004**

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ .....	iv
KISALTMA LİSTESİ .....	v
ŞEKİL LİSTESİ .....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ .....	vii
ÖNSÖZ .....	viii
ÖZET .....	ix
ABSTRACT .....	x
1. GİRİŞ .....	1
2. FOTOKİMYA .....	5
2.1 Singlet-Triplet Haller .....	5
2.1.1 Hund Kuralı .....	6
2.1.2 Singlet-Triplet Geçişleri .....	7
2.1.3 Singlet-Triplet Enerji Farkı .....	8
2.2 Elektronik Olarak Uyarılmış Molekülün enerji Dağılım Yönleri ve Jablonski Diyagramı .....	9
2.3 Singlet Oksijen ile C=N Bağının Reaksiyonları .....	13
2.4 Ara Ürün Olarak Gözlenen Karbonil Oksitler .....	16
2.4.1 Karbonil Oksitlerin Özellikleri ve Reaksiyonları .....	16
2.4.2 Hesapsal Çalışmaları .....	16
2.4.2.1 Ab İnitio Hesaplamaları .....	16
2.4.2.2 Semi-empirik Hesaplamalar .....	17
2.4.3 Karbonil Oksitlerin Hazırlanması .....	18
2.4.3.1 Alken Ozonolizi .....	18
2.4.3.2 Karben-Oksijen Reaksiyonlarından Türüyen Karbonil Oksitler .....	19
2.4.3.3 Diazoalkanlar ile Singlet Oksijenin Reaksiyonlarından Karbonil Oksit Eldesi .....	20
2.4.3.4 C=X Sistemlerinin Fotooksjenasyonundan .....	21
2.4.3.5 Furan Endoperoksitler ve 1,2,4-Trioksolanlardan Karbonil Oksitlerin Eldesi .....	21
2.5 Karbonil Oksitlerin Reaksiyonları .....	23
2.5.1 Nükleofilik Katılma .....	23
2.5.2 Siklo Katılmalar .....	24
2.5.2.1 Karbonil Grupları ile Siklokatılmalar .....	24
2.5.2.2 Alkenlere Siklo Katılmalar .....	25
2.5.2.3 Dipolarofiller .....	26
2.5.2.4 Dimerizasyon .....	27
2.6 Karbonil Oksitlerin Tautomerizasyonu .....	27
3. MEKANİZMA AYDINLATMADA HESAPSAL YÖNTEMLER .....	29
3.1 Enerjinin Minimize Edilmesi .....	29
3.2 Geçiş Konumlarının Bulunması ve Karakterize Edilmesi .....	29
3.3 Reaksiyon Kinetiği .....	31

3.3.1	Reaksiyonların Entalpi ve Serbest Enerjileri.....	31
3.3.2	Aktivasyon Enerjisi .....	32
3.3.3	Reaksiyon Hızı .....	34
3.4	Hammond Postülatı .....	35
3.5	Termodinamik ve Kinetik kontrollü Tepkimeler .....	36
3.6	Konformasyonel Analiz.....	39
3.7	Konformasyonel Etkiler .....	39
3.7.1	Sterik Etkileşimler.....	39
3.7.2	Gauche Etkisi.....	40
3.7.3	Anomerik Etki .....	41
3.7.4	Hidrojen Bağı .....	42
3.7.5	Çözücü Etkisi.....	42
4.	HESAPSAL YÖNTEMLER.....	43
4.1	Moleküler Mekanik .....	43
4.2	Kuantum Mekaniği.....	44
4.2.1	Hartree-Fock Modelleri .....	45
4.2.2	Hartree-Fock "Self-Consistent Field" Metodu (HF-SCF).....	46
4.3	Ab İnitio Moleküler Orbital Teorisi .....	49
4.3.1	Temel Kümeler.....	49
4.4	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT).....	51
4.5	Yarı Ampirik Yöntemler .....	52
4.5.1	Tarihçesi .....	52
4.5.2	CNDO (Diferansiyel çakışmanın tümüyle ihmali).....	53
4.5.3	INDO (Diferansiyel çakışmanın kısmi ihmali) .....	53
4.5.4	NDDO (İki atomlu diferansiyel çakışmanın ihmali) .....	53
4.5.5	MINDO (Değiştirilmiş INDO).....	54
4.5.6	MNDO (İki atomlu çakışmanın geliştirilmiş ihmali) .....	54
4.5.7	Austin Modeli:1 (AM1).....	54
4.5.8	Parametrik Yöntem 3 (PM3) .....	54
4.5.9	Yarı Ampirik Yöntemlerin Kıyaslanması .....	55
4.6	Hesapsal Yöntemlerle Neler Hesaplanabilir?.....	56
4.6.1	Tek Nokta Enerji .....	56
4.6.2	Geometri Optimizasyonu.....	56
4.6.3	Spektrum Bilgisi.....	56
4.6.4	Konformasyonel Analiz.....	56
4.6.5	Termokimya .....	56
4.6.6	Reaksiyon Kinetiği .....	56
4.6.7	Reaktivlik .....	56
4.7	Programlar Nasıl Çalışır? .....	57
4.8	Programla Molekülün Tanıtılması.....	57
5.	KURAMSAL ÇALIŞMA.....	58
5.1	Oksijenlenme Basamağı (1→2) .....	59
5.2	Karbonil Oksit oluşma Basamağı ve NO <sup>-</sup> Eliminasyonu (2→3).....	60
5.3	Oksijen Atomu Kaybı (3→4) .....	61
5.4	Karbonil Oksidin Peroksikarbimidik Aside İzomerleşmesi (3→5) .....	62
5.5	Hidrojen Peroksit Kaybı ile Nitril Oluşumu (5→6).....	63

6.	SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	65
6.1	Sonuçlar.....	65
6.1.1	1-2 Basamağına Ait PM3 Sonuçları.....	65
6.1.2	2-3 Basamağına Ait PM3 Sonuçları.....	69
6.1.3	3-4 Basamağına Ait PM3 Sonuçları.....	72
6.1.3.1	3-4 Reaksiyon Basamağına Ait 3-21G*, 6-31G* ve B3LYP-6-31G* Sonuçları....	75
6.1.4	3-5 Basamağına Ait PM3 Sonuçları.....	81
6.1.4.1	3-5 Reaksiyon Basamağına Ait 3-21G*, 6-31G* ve B3LYP-6-31G* Sonuçları....	84
6.1.5	5-6 Basamağına Ait PM3 Sonuçları.....	91
6.1.5.1	5-6 Reaksiyon Basamağına Ait 3-21G*, 6-31G* ve B3LYP-6-31G* Sonuçları....	94
6.2	Genel Değerlendirme.....	100
	KAYNAKLAR.....	102
	ÖZGEÇMİŞ.....	105



## SİMGE LİSTESİ

$\frac{1}{\sqrt{n!}}$	: Normalizasyon sabiti
$\phi_\mu$	: Atomik orbitaller (basis fonksiyonları)
$\nabla^2$	: Laplace operatörü
$a_i, b_i$	: SCF işlemleri ile bulunan katsayılar
$c$	: Konsantrasyon
$E$	: Enerji
$e$	: Yük
$E^C$	: Korelasyon fonksiyoneli
$E^J$	: Elektron-elektron itmesine ait terim
$E_o$	: En düşük enerji
$E_{rxn}$	: Reaksiyon enerjisi
$E^T$	: Elektronların hareketinden ortaya çıkan kinetik enerji
$E^V$	: Çekirdek-elektron çekimlerine ve çekirdek çiftlerinin itmesine ait potansiyel enerji
$E^X$	: Değişim fonksiyoneli
$E^{XC}$	: Diğer elektron-elektron etkileşimlerini kapsayan değişim-korelasyon terimi
$H$	: Hamilton operatörü
$h$	: Planck sabiti
$H_{\mu\nu}$	: Elektronların kinetik enerjisi ile elektronlar ve çekirdekler arasındaki çekim gücünden doğan potansiyel enerji
$J_{\mu\nu}$	: Elektronların birbirini itmesinden doğan potansiyel enerji
$k$	: Reaksiyon hız sabiti
$k_b$	: Boltzman sabiti
$K_m$	: Michaelis Sabiti
$m_a$	: Proton kütlesi
$m_e$	: Elektron kütlesi
$P_{\mu\nu}$	: Moleküler orbital katsayılarının karelerinin toplamından gelen yoğunluk matrisi
$R$	: Alkil grubu
$r$	: Uzaklık
$R^2$	: Eğilim katsayısı
$V$	: Atomların hareketlerinin potansiyel enerjisi
$v$	: Reaksiyon hızı
$V_{es}$	: Elektrostatik etkileşimden kaynaklanan potansiyel enerji
$V_{gerilme}$	: Bağların esneyip gerilmesinden kaynaklanan potansiyel enerji
$V_{vdw}$	: Van der Walls etkileşimlerinden kaynaklanan potansiyel enerji
$V_w$	: Molekül içindeki tekli bağların dönmesinden kaynaklanan potansiyel enerji
$V_\theta$	: Bağların bükülmesinden kaynaklanan potansiyel enerji
$x_i$	: Fonksiyon kümesi
$X_i$	: Spin orbitalleri
$X_{\mu\nu}$	: Dalga fonksiyonunu antisimetrik yapmak için gerekli matematiksel terimler
$T$	: Sıcaklık
$Z$	: Atom numarası
$\Psi$	: Dalga fonksiyonu
$\Psi_0$	: Temel durum moleküler dalga fonksiyonu
$Z$	: Atom numarası

## KISALTMA LİSTESİ

MM	Moleküler Mekanik
QM	Kuantum Mekanik
PE	Potansiyel Enerji
RK	Reaksiyon Koordinatı
P	Ürün
R	Giren
DFT	Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi
GK	Geçiş Konumu
G.A.E	Geri Aktifleşme Enerjisi
İ.A.E	İleri Aktifleşme Enerjisi
MO	Moleküler Orbital
HF	Hartree Fock
LCAO	Lineer Combination of Atomic Orbitals
IRC	Intrinsic Reaction Coordinate
AM1	Austin Model 1
PM3	Parametrik Method 3
CNDO	Diferansiyel Çakışmanın Tümüyle İhmali
INDO	Diferansiyel Çakışmanın Kısmi İhmali
NDDO	İki Atomlu Diferansiyel Çakışmanın İhmali
MINDO	Geliştirilmiş Diferansiyel Çakışmanın Kısmi İhmali
MNDO	İki Atomlu Çakışmanın Geliştirilmiş İhmali
SCF	Kendi İçinde Tutarlı
AO	Atomik Orbital
STO	Slater Tipi Orbitaller
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Hidrojen peroksit
<sup>1</sup> O <sub>2</sub>	Singlet oksijen
NO	Nitrik oksit
NOS	Nitrik oksit synthase

## ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1	Karbon-azot çifte bağını içeren amidoksimlerin singlet oksijen ile oksidatif yarılmalarının aşamaları .....	2
Şekil 2.1	Triplet oksijenin ve uyarılmış singlet oksijenin moleküler orbital teorisi ile gösterimi .....	5
Şekil 2.2	Hund kuralına göre orbitallerin yerleşimi.....	6
Şekil 2.3	Uyarılmış singlet-triplet haller.....	7
Şekil 2.4	Jablonski diyagramı .....	10
Şekil 2.5	Organik fotoreaksiyonlar .....	11
Şekil 2.6	Klasik model: sistemiçi dönüşüm.....	12
Şekil 2.7	Klasik model: sistemlerarası dönüşüm .....	12
Şekil 3.1	$A_2 + B_2 \rightleftharpoons A_2B_2 \rightleftharpoons 2AB$ Hayali Tepkimesi .....	33
Şekil 3.2	$A_2 + B_2 \rightleftharpoons A_2B_2 \rightleftharpoons 2AB$ Hayali Tepkimesine İlişkin Potansiyel Enerji Diyagramı .....	33
Şekil 3.3	Endotermik Reaksiyon.....	35
Şekil 3.4	Ekzotermik Reaksiyon.....	36
Şekil 3.5	Kinetik ve Termodinamik ürünlerin farklı olduğu durum.....	37
Şekil 3.6	Kinetik ve Termodinamik ürünlerin aynı olduğu durum.....	38
Şekil 3.7	Gauche etkisinin Newman projeksiyonu ile gösterimi .....	40
Şekil 3.8	Gauche etkisinde orbital etkileşmesi. ....	40
Şekil 3.9	Anomerik etki ile oksijenin boş elektron çiftlerinin X süstitüentine elektron aktarımı .....	41
Şekil 3.10	Anomerik etkinin rezonans yapıları ile gösterimi .....	42
Şekil 5.1	Karbon-azot çifte bağını içeren amidoksimlerin singlet oksijen ile oksidatif yarılmalarının aşamaları .....	58
Şekil 6.1	1-2 Basamağına ait reaksiyon mekanizması.....	65
Şekil 6.2	1-2 Reaksiyon basamağına ait potansiyel enerji-tepkime koordinatı grafiği.....	66
Şekil 6.3	2-3 Basamağına ait reaksiyon mekanizması.....	69
Şekil 6.4	2-3 Reaksiyon basamağına ait potansiyel enerji-tepkime koordinatı grafiği.....	70
Şekil 6.5	3-4 Basamağına ait reaksiyon mekanizması.....	72
Şekil 6.6	3-4 Reaksiyon basamağına ait potansiyel enerji-tepkime koordinatı grafiği.....	73
Şekil 6.7	3-5 Basamağına ait reaksiyon mekanizması.....	81
Şekil 6.8	3-5 Reaksiyon basamağına ait potansiyel enerji-tepkime koordinatı grafiği.....	82
Şekil 6.9	Karbonil oksit yapılarındaki atomların mulliken elektronik yükleri .....	90
Şekil 6.10	5-6 Basamağına ait reaksiyon mekanizması.....	91
Şekil 6.11	5-6 Reaksiyon basamağına ait potansiyel enerji-tepkime koordinatı grafiği.....	92

## ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1	Amidoksimlerin singlet oksijen ile reaksiyonundan elde edilen bileşikler .....	3
Çizelge 2.1	Fotofiziksel ve Fotokimyasal İşlemler.....	9
Çizelge 6.1	1-2 Basamağındaki yapılara ait olan optimize edilmiş geometrik parametreler, bağ uzunlukları( $A^0$ ), bağ açıları ( $^0$ ) ve dihedral açıları( $^0$ ).....	67
Çizelge 6.2	2-3 Basamağındaki yapılara ait olan optimize edilmiş geometrik parametreler, bağ uzunlukları( $A^0$ ), bağ açıları ( $^0$ ) ve dihedral açıları( $^0$ ).....	71
Çizelge 6.3	3-4 Basamağındaki yapılara ait olan optimize edilmiş geometrik parametreler, bağ uzunlukları( $A^0$ ), bağ açıları ( $^0$ ) ve dihedral açıları( $^0$ ).....	74
Çizelge 6.4	3-4 Basamağındaki yapılara ait HF-3 21G* yöntemi ile optimize edilmiş geometrik parametreler, bağ uzunlukları( $A^0$ ), bağ açıları ( $^0$ ) ve dihedral açıları( $^0$ ) .....	76
Çizelge 6.5	3-4 Basamağındaki yapılara ait HF-6 31G* yöntemi ile optimize edilmiş geometrik parametreler, bağ uzunlukları( $A^0$ ), bağ açıları ( $^0$ ) ve dihedral açıları( $^0$ ) .....	77
Çizelge 6.6	3-4 Basamağındaki yapılara ait DFT-B3LYP yöntemi ile optimize edilmiş geometrik parametreler, bağ uzunlukları( $A^0$ ), bağ açıları ( $^0$ ) ve dihedral açıları( $^0$ ) .....	79
Çizelge 6.7	3-5 Basamağındaki yapılara ait olan optimize edilmiş geometrik parametreler, bağ uzunlukları( $A^0$ ), bağ açıları ( $^0$ ) ve dihedral açıları( $^0$ ).....	82
Çizelge 6.8	3-5 Basamağındaki yapılara ait HF-3 21G* yöntemi ile optimize edilmiş geometrik parametreler, bağ uzunlukları( $A^0$ ), bağ açıları ( $^0$ ) ve dihedral açıları( $^0$ ) .....	85
Çizelge 6.9	3-5 Basamağındaki yapılara ait HF-6 31G* yöntemi ile optimize edilmiş geometrik parametreler, bağ uzunlukları( $A^0$ ), bağ açıları ( $^0$ ) ve dihedral açıları( $^0$ ) .....	86
Çizelge 6.10	3-5 Basamağındaki yapılara ait DFT-B3LYP yöntemi ile optimize edilmiş geometrik parametreler, bağ uzunlukları( $A^0$ ), bağ açıları ( $^0$ ) ve dihedral açıları( $^0$ ) .....	88
Çizelge 6.11	5-6 Basamağındaki yapılara ait olan optimize edilmiş geometrik parametreler, bağ uzunlukları( $A^0$ ), bağ açıları ( $^0$ ) ve dihedral açıları( $^0$ ).....	93
Çizelge 6.12	5-6 Basamağındaki yapılara ait HF-3 21G* yöntemi ile optimize edilmiş geometrik parametreler, bağ uzunlukları( $A^0$ ), bağ açıları ( $^0$ ) ve dihedral açıları( $^0$ ) .....	95
Çizelge 6.13	5-6 Basamağındaki yapılara ait HF-6 31G* yöntemi ile optimize edilmiş geometrik parametreler, bağ uzunlukları( $A^0$ ), bağ açıları ( $^0$ ) ve dihedral açıları( $^0$ ) .....	97
Çizelge 6.14	5-6 Basamağındaki yapılara ait DFT-B3LYP yöntemi ile optimize edilmiş geometrik parametreler, bağ uzunlukları( $A^0$ ), bağ açıları ( $^0$ ) ve dihedral açıları( $^0$ ) .....	98
Çizelge 6.15	Reaksiyon basamaklarının PM3 hesaplarından elde edilen aktifleşme enerjileri ve reaksiyon enerjileri (kcal/mol) .....	100
Çizelge 6.16	HF ve DFT hesaplarından elde edilen aktifleşme enerjileri ve reaksiyon enerjileri (kcal/mol) .....	100

## ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresindeki sonsuz yardım ve hoşgörüsünden dolayı danışman hocam sayın Doç.Dr. Nüket Öcal'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince beni yönlendiren, görüş ve yorumlarıyla bu tezin şekillenmesine büyük katkı sağlayan, kendisi ile çalışmaktan mutluluk duyduğum ve çok şey öğrendiğim değerli hocam eş danışmanım sayın Doç. Dr. Safiye Erdem'e teşekkür ederim.

Jüri üyelerine ve Araş. Gör. Çiğdem Yolaçan'a ve arkadaşım Özlem Karahan'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca sevgilerini ve desteklerini eksik etmeyen ve bu gururla çalışmamı ithaf ettiğim değerli anneme ve babama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

AYKUT GENÇÇAKIR



## ÖZET

Karbon-azot çifte bağııı içeren amidoksimlerin singlet oksijenle oksidatif yarılması yeni bir C-O bağıının oluşumu ile sonuçlandığıından dolayı kimyada önemli bir reaksiyondur. Bu çalışmada, amidoksimlerin singlet oksijenle oksidatif yarılması ile başlayarak 1-peroksi-1-nitrozo ve karbonil oksit araürünleri üzerinden amit ve nitril ürünleri ile sonuçlanan bir dizi reaksiyon hesapsal yöntemler kullanılarak incelenmiştir. Bu tepkimeler biyolojik sistemler ile benzerlik taşımaları bakımından önemlidir. Öcal ve Erden'in gerçekleştirdikleri sentezlerde, tepkimenin ara ürünü olan karbonil oksit iki farklı yolla amit veya nitrile dönüşmektedir. Oluşan amit ürünlerinin verimlerinin nitril ürünlerinden çok daha fazla olduğu görülmüştür. Çalışmanın bir amacı da bu bulgulara açıklık kazandırmaktır.

Moleküllerin kararlılığını incelemeye yönelik çalışmalarda teorik yöntemler, diğerlerine üstünlük sağlamakta ve yaygın olarak kullanılmaktadır. Çünkü, deneysel kimyanın aksine sentezlenmesi ve izole edilebilmesi mümkün olmayan çok kararsız bileşikler, bilinmeyen moleküller, reaktif ara ürünler ve hatta geçiş konumları bile hesaplamalı yöntemlerle incelenebilirler. Bu nedenle reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılmasında önemli rol oynarlar.

Bu amaçla başlanılan araştırmada, amidoksimlerin oksidatif yarılma ile amit ve nitrillere dönüşme reaksiyonları, PM3, HF/3-21G\*, HF/6-31G\* ve B3LYP/6-31G\* yöntemleri kullanılarak hesaplandı. Hesaplama yapılırken en kararlı konformasyonlar seçildi. HF ve DFT (B3LYP/6-31G\*) yöntemleri, PM3 yöntemine göre daha çok güvenilir ve hassas hesaplamalar yaptıkları için, özellikle önem taşıyan, karbonil oksitten nitril ve amit oluşumuna ait basamaklar bu yöntemlerle de çalışıldılar. PM3, HF ve DFT hesaplamalarından elde edilen bilgiler yardımıyla tepkimelerin kinetik kontrollü olarak gerçekleştiği ve amit ürünlerinin kinetik ürün olduğu gözlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Amidoksimler, singlet oksijen reaksiyonları, karbonil oksitler, hesapsal yöntemler

## Abstract

Oxidative cleavage of amidoximes (which contains C=N double bond) with singlet oxygen is an important reaction in chemistry, because it produces a new C-O sigma bond. In this work, a series of reactions which produce amides and nitriles through 1-peroxy-1-nitroso and carbonyl oxide intermediates, starting from the cleavage of amidoximes with singlet oxygen, were investigated using computational methods. These reactions are important because they closely resemble to some biological reactions. In the previous preparations done by Öcal and Erden, carbonyl oxide intermediates were converted to amides and nitriles following two different pathways. It was observed that the yield of amides were higher than the yield of nitriles. The aim of this study is to explain these results.

Theoretical methods are superior in studies related to the stability of molecules and are widely used because, contrary to the experimental chemistry, the unstable molecules which are impossible to synthesize or isolate, unknown molecules, reactive intermediates, and even transition states, can be examined with computational methods. Thus, such methods also play an important role in elucidating the reaction mechanisms.

This thesis was initiated with the above purpose and the conversion of amidoximes to amides and nitriles through oxidative cleavage was studied with PM3, HF/3-21G\*, HF/6-31G\* and B3LYP/6-31G\* methods. During these calculations, the most stable conformations were selected and used. Since HF and B3LYP methods are more accurate and reliable, the especially important steps, formation of nitrile and amide from carbonyl oxide, was also studied with these levels. With the aid of the information obtained from PM3, HF, and DFT, it was seen that the reactions are kinetically controlled and the amides are the kinetic products.

**Key words:** Amidoximes, singlet oxygen reactions, carbonyl oxides, computational methods.

## 1. GİRİŞ

Karbon-azot çifte bağına içeren amidoksimlerin singlet oksijenle oksidatif yarılmaları yeni bir C-O bağına oluşumu ile sonuçlandırdığı için kimyada önemli bir sentez olmaktadır (Öcal, N., 2001). Bu nedenle, mekanizmanın aydınlatılması için teoriksel hesapsal yöntemlere de gereksinim duyulmaktadır. Bu amaçla başlanılan araştırmada, amidoksimlerin singlet oksijen ile yapılan oksidatif yarıma basamakları PM3, Hartree-Fock ve DFT (yoğunluk fonksiyoneli teorisi) adı verilen hesapsal yöntemlerle incelenmiştir.

Deneysel kimyada herhangi bir bileşik üzerinde çalışabilmek için;

- 1- Bileşiğin laboratuarda sentezlenmesi
- 2- Doğada bulunup, bulunduğu kaynaktan izole edilmesi gerekmektedir.

Deneysel kimyanın tam tersine, hesapsal kimyada hiç bir sentezleme, ayrıştırma, spektrofotometre, fiziksel ölçüm v.s gerekmemektedir. Bilinmeyen moleküller, reaktif ara ürünler, reaksiyonların geçiş konumları bile hesapsal yöntemlerle kolaylıkla saptanabilmektedir. Doğru yöntemler seçilerek hesaplamalar yapılırsa faydalı bilgiler elde edilebilmektedir. Hesapsal yöntemlerin avantajları; her çeşit moleküle uygulanabilir olması, kolay olması, ucuz olması ve laboratuvar ortamından daha tehlikesiz olmasıdır. Dezavantajı ise; uygulanan yöntem doğru sonuçlar vermeyebilir, yöntemlerin limitasyonları vardır ve doğru yöntem seçmek çok önemlidir.

C=N bağlarının oksidatif yarılmasında singlet oksijenin rolü büyüktür. Örneğin, nitrik oksit synthase(NOS) tarafından N-hidroksiarginin'in citrulline ve nitrik oksite oksidasyonu; nitrik oksit, immunolojik sistemdeki beynin ve kardiyovasküler sistemdeki bir biyolojik araç olarak önemli bir rol oynadığı için, biyolojik yöntemlerin en önemlisidir. NOS-Fe(II)-O<sub>2</sub> ya da NOS-Fe(III)-O<sub>2</sub><sup>-</sup> şeklindeki süper oksitler, bu oksidasyonlarda aktif rol alırlar.

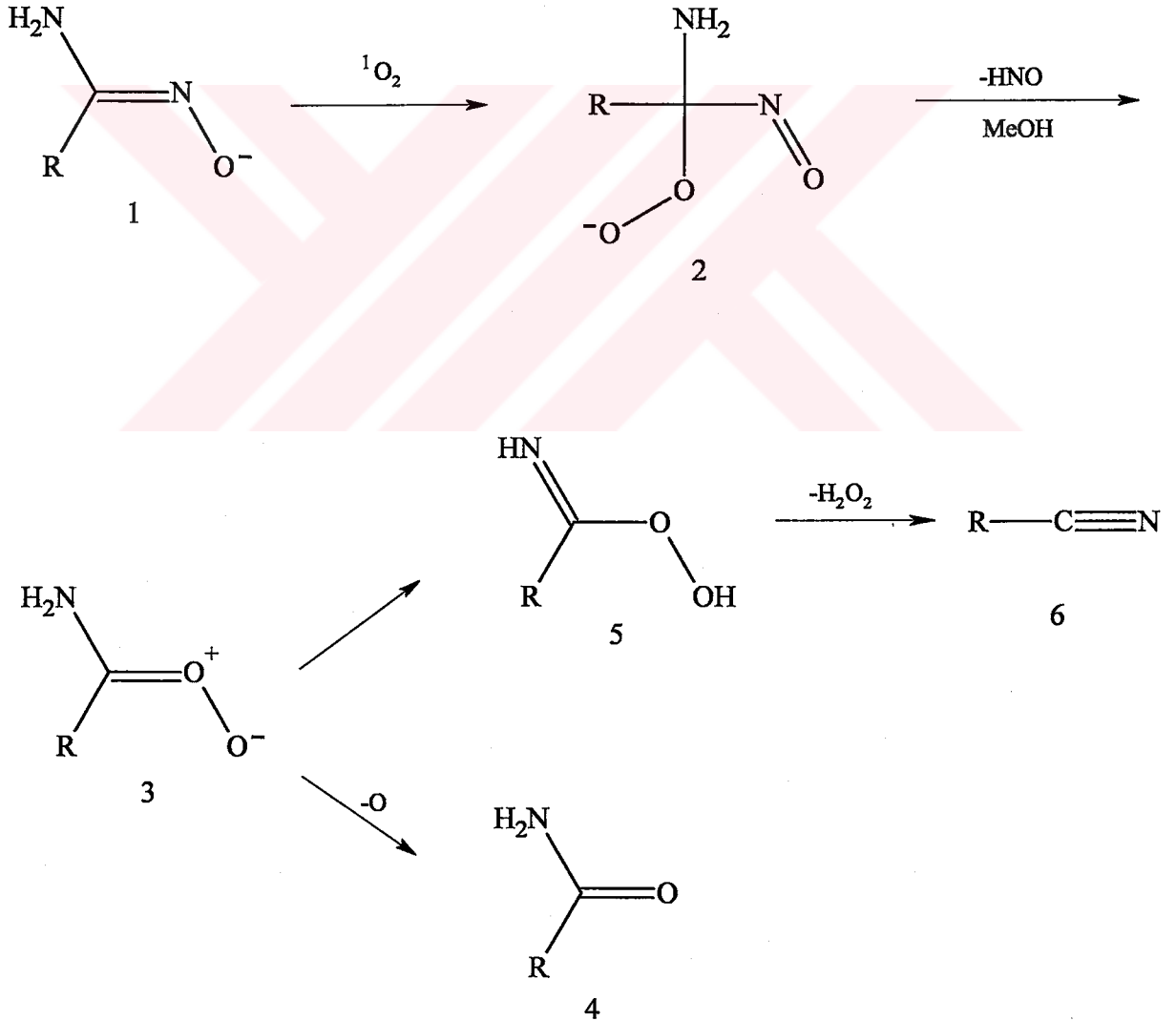
Ciğer sitokrom enzimleri P450, ketoksimler, amidoksimler ve N-hidroksiguanidin'lerin yapısında bulunan C=NOH bağlarının oksidatif yarılmalarında kataliz olarak görev yapmaktadırlar. Aynı zamanda potasyum süperoksit, N-hidroksiguanidin'lerin ve amidoksimlerin yapısındaki C=N bağlarını yararak, nitril ve amitlerin karışımlarını vermektedir. İlk olarak hidrazonlar, silil nitronatlar, oksimat anyonları, nitronlar ve nitronatları içeren C=N bileşikleri ile singlet oksijenin reaksiyonları Erden ve grubu tarafından 2001 yılında incelenmiştir. Teorik olarak incelediğimiz bu çalışmada ise amidoksimat anyonlarının oksidatif yarılmalarında singlet oksijen'in önemli rolü gözlenmiştir. Oksijenli şartlarda N-hidroksiguanidin grubunun demir(III)forforin kataliz

oksidasyonu üzerinden model çalışmaları elde edilmiş ve çalışılacak reaksiyonlara benzediği saptanmıştır.

Benzofenon oksim hariç, oksimler singlet oksijen ile reaksiyona girerek C=N bağının elektron yoğunluğundan dolayı deprotonlanma ile oksimat anyonunu ve bu oluşan 1-peroksi-1-nitrozo ara ürünü, C=N bağının oksidatif yarılmalarıyla ester, karboksilik asit ve aldoksimat anyonundan aldehit karışımlarını verirler.

Amidoksimler, metanol içinde sodyum metoksit ile işleme tabi tutulup rose bengal senzitörlüğünde oda sıcaklığında fotooksidasyona uğrattılır. Bu oksidatif yarılmayla nitril ve amitlerin karışımları ele geçer. Bu ürünlerin oranları çizelge 1.1’de verilmekte olup, silikajel kullanılarak dietil eter ile elue edilip kromatografik olarak ayrılmışlardır. Ayrılan ürünlerin yapılarının doğruluğu NMR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır.

Bu önerilen mekanizmada,

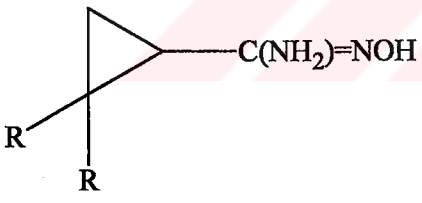
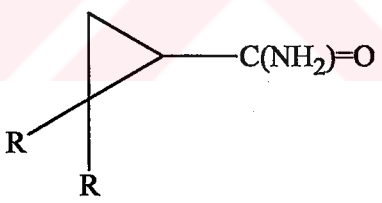
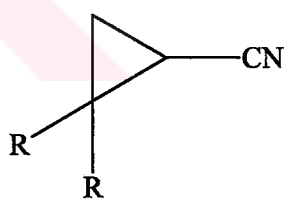
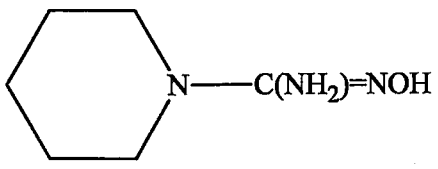
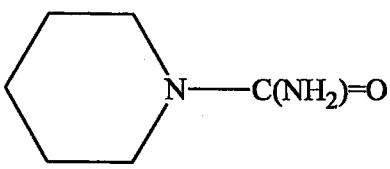
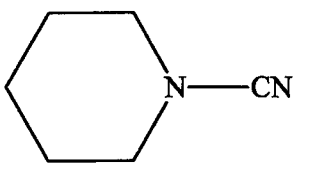


Şekil 1.1 Karbon-azot çifte bağı içeren amidoksimlerin singlet oksijen ile oksidatif yarılmalarının aşamaları

ara ürün olarak oluşan karbonil oksit diğer bir yoldan tautomerizasyonla peroksi karboksimik asit ve oradan da hidrojen peroksit( $H_2O_2$ ) kaybederek nitril yapısına dönüşmektedir.

Çizelge 1.1'de çeşitli amidoksimat anyonlarının singlet oksijen reaksiyonları verilmektedir. Metoksit iyonları varlığında metil esterler de izole edilmektedir.

Çizelge 1.1. Amidoksimlerin singlet oksijen ile reaksiyonundan elde edilen bileşikler

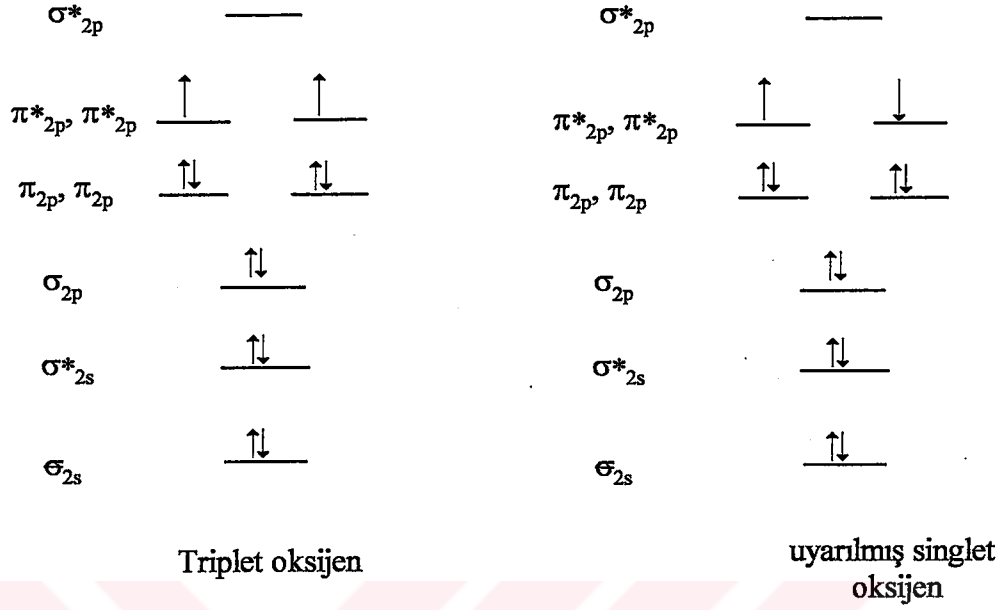
Amidoksim	Amit	Nitril
$PhC(NH_2)=NOH$	$PhC(NH_2)=O$ %74	$PhCN$ %12
$PhCH_2C(NH_2)=NOH$	$PhCH_2C(NH_2)=O$ %77	$PhCH_2CN$ %18
$C_5H_{11}C(NH_2)=NOH$	$C_5H_{11}C(NH_2)=O$ %83	$C_5H_{11}CN$ %9
$PhCH=CHC(NH_2)=NOH$	$PhCH=CHC(NH_2)=O$ %69	$PhCH=CHCN$ %24
$PhCH_2CH_2C(NH_2)=NOH$	$PhCH_2CH_2C(NH_2)=O$ %70	$PhCH_2CH_2CN$ %11
	 %82	 %10
	 %58	 %22

Amidoksimlerin nitrillere bu şekilde dönüşmesi, singlet oksijenin kimyada daha çok kullanılmasını sağlamaktadır. Elde edilen nitrik oksit synthase(NOS) reaksiyon mekanizmasının detayları daha önce açıklanan reaksiyonlar içinde ara ürün olduğunu varsaymıştır. Nitrik oksit üretiminde, L-arginin'in amidoksimin oksidatif yarılmasıyla

sağlandığı gözlenmiş diğer çalışmalarda demir(III)forfin katalizörlüğünde ve NOS(amidoksimat yarılmaları) içeren diğer oksidatif yöntemlerde de kullanılmıştır.

Singlet oksijen ile karbon-azot bağımlı içeren yarıma reaksiyonları, organik kimyada yüksek ürünlerle ve çevreyi koruyan oksidatif yöntemlerle oluşturulmuştur.

## 2. FOTOKİMYA



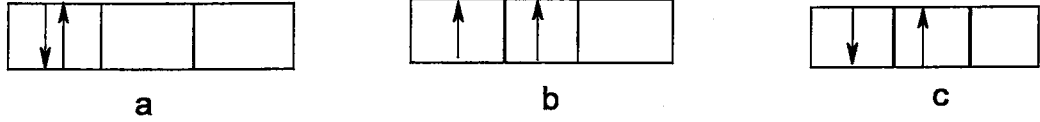
Şekil 2.1 Triplet oksijenin ve uyarılmış singlet oksijenin moleküler orbital teorisi ile gösterimi

### 2.1 Singlet-Triplet Haller

Birçok moleküler sistemde temel haller singlettir. Burada tüm haller çiftleşmiştir. Bir temel singlet halden direkt uyarılma ile uyarılmış triplet hale geçiş spin yasaklıdır ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçişleri için önemsizdir. Bununla beraber, triplet hal, bir üst uyarılmış seviyedeki çiftleşmemiş elektronlardan birinin, spin-orbital etkileşiminin bir sonucu olarak, uyarılmış singlet haldeki bir elektronun spin değişikliği ile yerleşmesidir. Bu sistemlerarası geçiş olarak bilinen bir işlemdir. Hund kuralına göre en yüksek spin çokluğu en düşük enerji seviyesinde olduğundan verilen elektronik konfigürasyonun triplet hali ona uygun olan singlet halin enerjisinden daha düşüktür. Eğer iki elektron paralel spine sahipse Pauling'in hariç tutma prensibine göre aynı moleküller orbitali işgal edemezler ve sonuç olarak farklı orbitallerde yer alırlar. Bunun sonucunda elektron-elektron itmesi azalır ve uygun halin enerji seviyesi düşer (Guillet, J., 1985).

### 2.1.1 Hund Kuralı

Aynı tali yörüngede bulunan orbitallerin enerjileri birbirinin aynısıdır. p-Orbitalleri düşünülecek olursa, Aufbau prensibine göre elektronun girebileceği orbital için üç ayrı ihtimal vardır. p-Orbitallerine yerleşecek iki elektron var ise, bu elektronlar  $m_l$  değerleri farklı olan üç orbitale şekildeki gibi yerleşir.



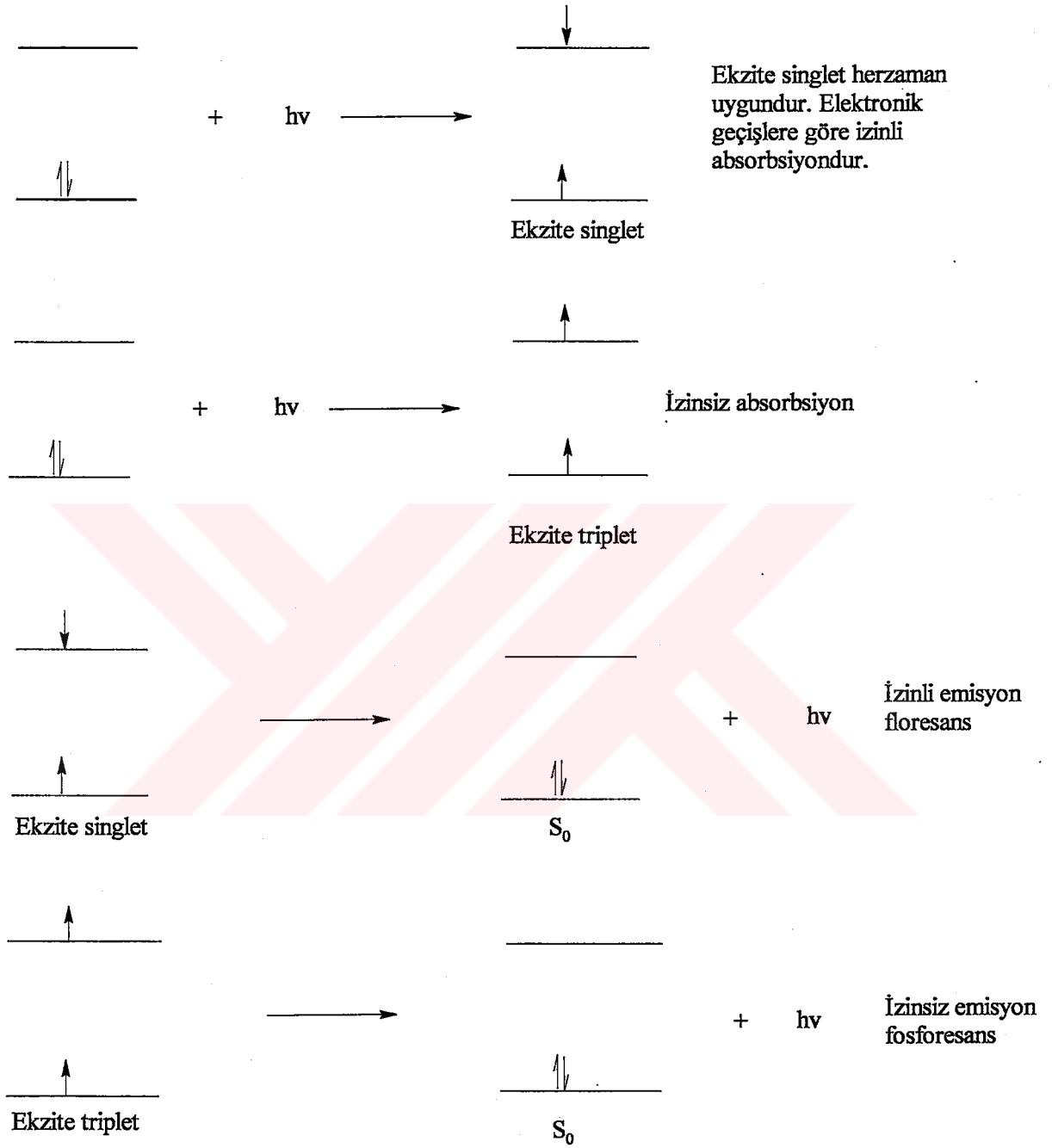
Şekil 2.2 Hund kuralına göre orbitallerin yerleşimi

Bu üç halden hangisinin enerjisinin en düşük olduğu Hund Kuralı ile belirlenir. Bu hal elektronların manyetik kuantum sayılarının farklı fakat spin kuantum sayılarının aynı olduğu b halidir.

c halinin b haline göre daha düşük bir enerjiye sahip olduğu sanılabilir. Fakat c halinde, elektronları aynı orbitallerde tutmaya yetecek kadar bir itme kuvveti yoktur. Bundan dolayı, enerjisi en düşük olan b halidir. Hund Kuralı bu açıklamalara göre “mevcut olan orbitallerin her birine birer elektron girmedikçe aynı orbitale ikinci bir elektron giremez ve elektronlar farklı orbitallere yerleşirken paralel spin oluştururlar” şeklinde ifade edilebilir (Çınar, Z., 1994).

### 2.1.2 Singlet-Triplet Geçişleri

Molekül+hv → elektron sıçrar.



Şekil 2.3 Uyarılmış singlet-triplet haller

Ekzite Singlet :  $2 ( +1/2-1/2 ) +1 = 1$

Ekzite Triplet :  $2 ( +1/2+1/2 ) +1 = 3$

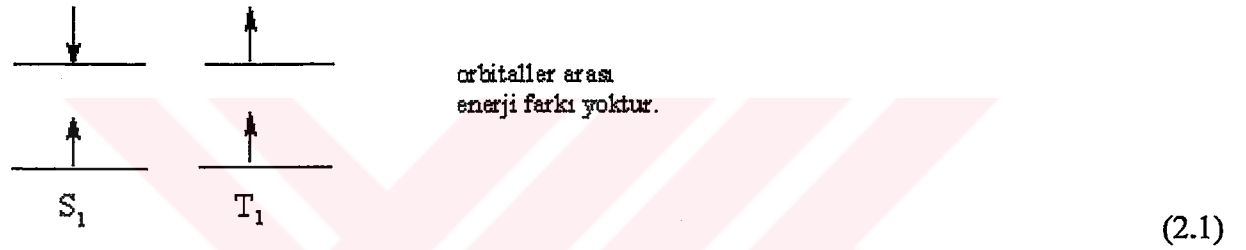
### 2.1.3 Singlet-Triplet Enerji Farkı

$$E(S_1) = E_e(S_1) + K(n, \pi^*) + J(n, \pi^*)$$

$E_e(S_1)$  ; elektronların enerjisi

$K(n, \pi^*)$  ; coloumb itme terimi

$J(n, \pi^*)$  ; bir orbitalden diğerine sıçrarken çevresindeki elektronları itmesinden kaynaklanan enerji



$$E(S_1) = E_e(S_1) + K(n, \pi^*) - J(n, \pi^*) \quad (2.2)$$

Triplet halde elektronlar mümkün olduğunca uzaklaşarak sıçramalardan meydana gelen etkiyi minimuma indirirler(Çınar, Z., 1994).

Bundan dolayı singlet-triplet enerji farkı:

$$\Delta E = E(S_1) - E(T_1) = 2 J(n, \pi^*) \quad (2.3)$$

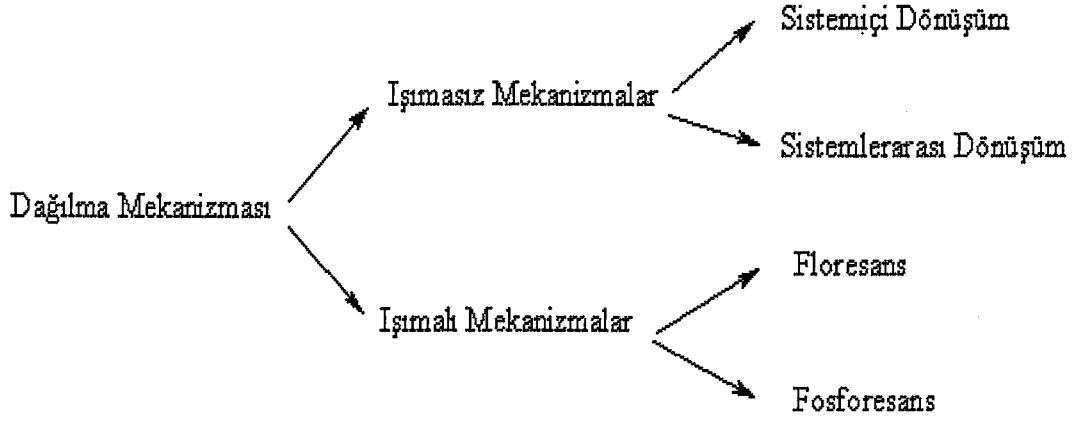
## 2.2 Elektronik Olarak Uyarılmış Molekülün Enerji Dağılım Yönleri ve Jablonski Diyagramı

Çizelge 2.1 Fotofiziksel ve Fotokimyasal İşlemler

<b>Fotofiziksel İşlemler:</b>	Termal Enerjiye Dönüşüm
	Haller Arasında Dönüşüm
	Enerji Transferi
	Işımalı Dağılım
<b>Fotokimyasal İşlemler:</b>	Serbest Radikal Oluşumu
	Halka Kapanması
	İntramoleküler Düzenleme
	Eliminasyon

Eğer bir işlem kimyasal olarak ayırtdilen ürünler verirse, bu işlemin fotokimyasal bir işlem olduğu söylenebilir. Diğer türlü kimyasal işlem bir fotofiziksel işlem olarak adlandırılabilir. Olası uyarılmış hallerden enerji dağılım biçimleri Jablonski Diyagramında verilmektedir. Bu diyagramda en düşük enerji seviyeleri  $S_1$  ve  $T_1$  gösterilmiştir. Daha yüksek enerjili singlet ve triplet halleri vardır. Franck-Condon Prensibine göre bir fotonun absorpsiyonu için geçen zaman ve bir elektronun uyarılmış hale geçişi  $10^{-15}$  sn. mertebesi kadar çok kısadır. Bu birçok molekülün titreşim periyodu ile ( $10^{-13}$  sn.) kıyaslandığında, bu değer çok küçük kaldığı görülmektedir ve bu nedenle çekirdek absorpsiyon işlemi sırasında pozisyonunu ve kinetik enerjisini değiştiremez. Eğer kromofor, daha yüksek bir singlet hale uyarılırsa, sistemiçi geçiş (ic) olarak adlandırılan  $10^{11}$  ve  $10^{13}$  sn<sup>-1</sup> mertebesinde çok hızla oluşan bir işlem meydana gelir. Bu oluşumun gerçekleşme olasılığı, haller arasındaki enerji boşluğu ile ters orantılıdır.





Şekil 2.5 Organik fotoreaksiyonlar

**Fotofiziksel Prosesler:****1- Işımalı Geçişler:**

- a) İzinli Singlet-Singlet Absorbsiyonu:



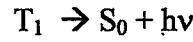
- b) İzensiz Singlet-Triplet Absorbsiyonu:



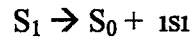
- c) İzinli Singlet-Singlet Emisyonu:



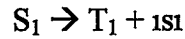
- d) İzensiz Triplet-Singlet Emisyonu:

**2- Işımasız Geçişler:**

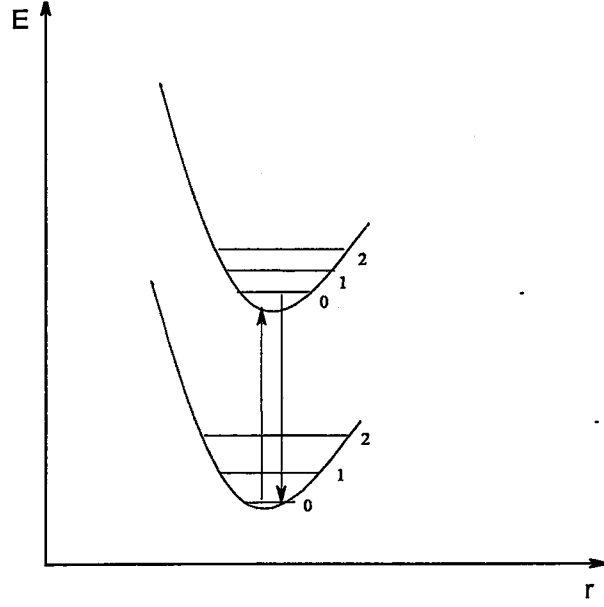
- a) Sistemiçi Dönüşüm: spinleri aynı olan geçişlerdir.



- b) Sistemlerarası Dönüşüm: spinleri birbirinden farklı olan haller arası geçişlerdir.



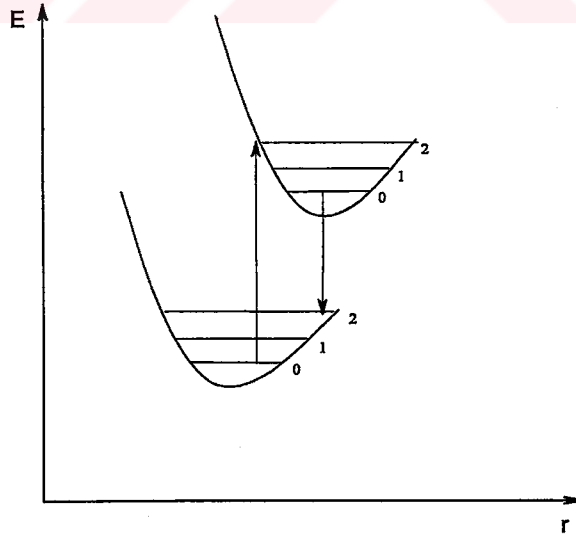
Işımalı geçişlerde moleküler geometrinin değişip değişmeyeceği doğrudan temel hale ait olan potansiyel enerji eğrisiyle, Ekzite hale ait olan potansiyel enerji eğrilerine bağlıdır.



Şekil 2.6 Klasik model: Sistem içi dönüşüm (Çınar, Z., 2002)

Şekil 2.6'da titreşim enerjisi değişmediğinden geometrisi de değişmez. Tüm ısımalı geçişler eğrilerin minimumu arasında olur bu noktalarda titreşim enerjileri aynı olduğundan molekül geometrisi değişmez.

E

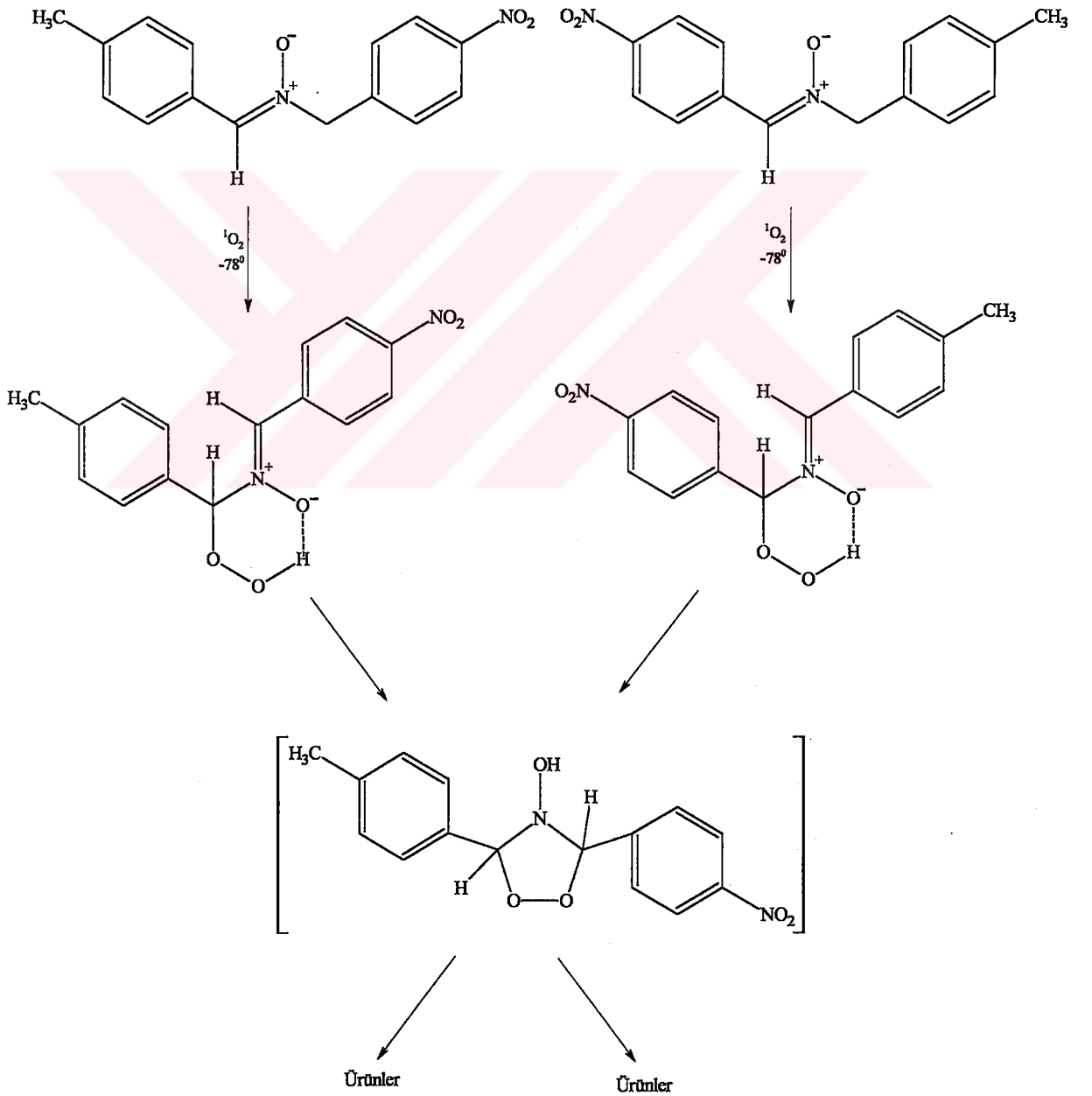


Şekil 2.7 Klasik model: Sistemler arası dönüşüm (Çınar, Z., 2002)

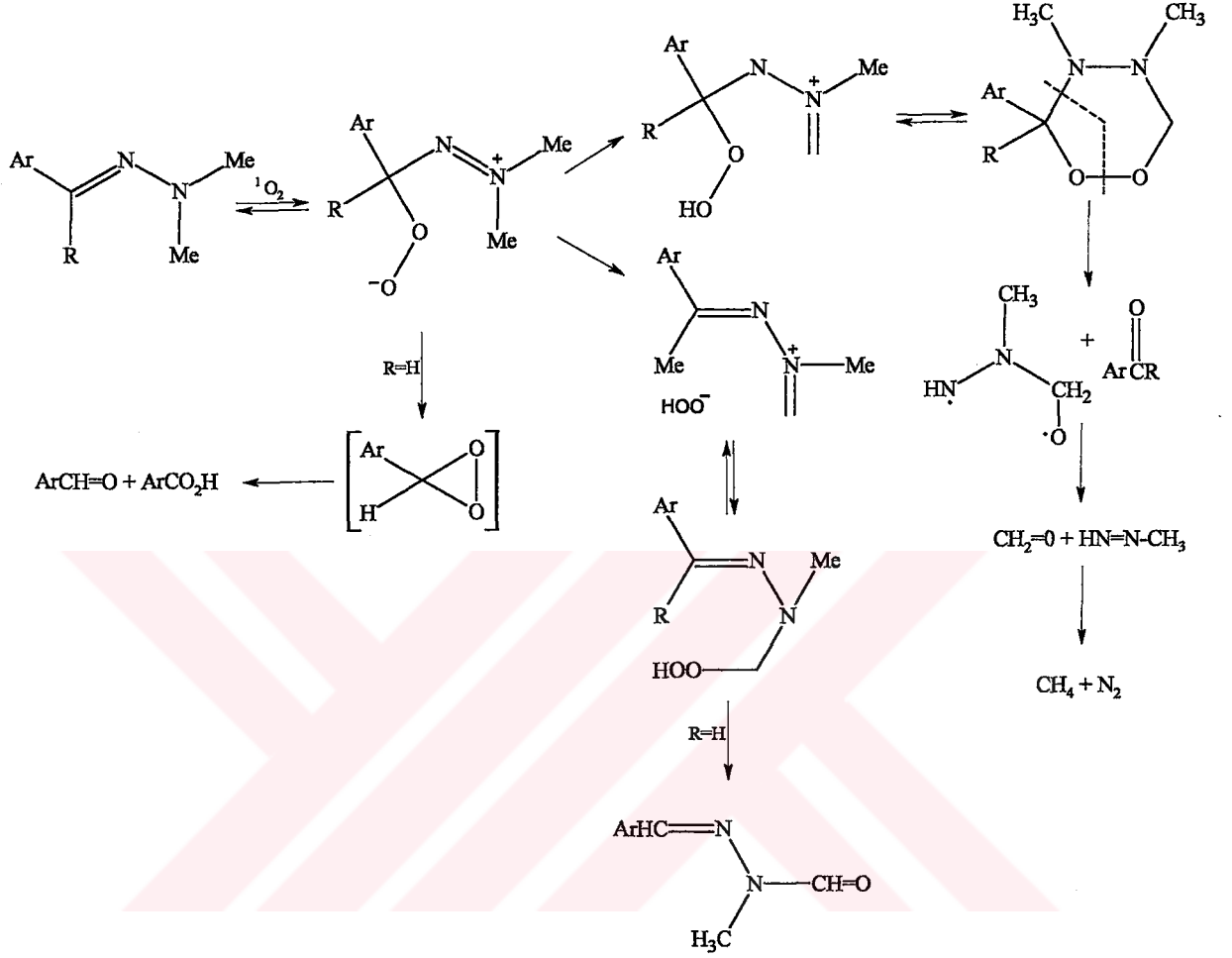
Şekil 2.7'de titreşim enerjisi değişmiştir. Çekirdeklerin konumları ve molekülün geometrisi değişir. Zaten gerçekte de daha yüksek enerji seviyesine çıktığında bazı kimyasal bağlarını kendisi zayıflatmış olur. Bu bağlarda daha hızlı bir titreşim oluşur. Ekzite haldeki bağ uzunluğu temelde genel halinden daha uzundur.

### 2.3 Singlet Oksijen ile C=N Bağının Reaksiyonları

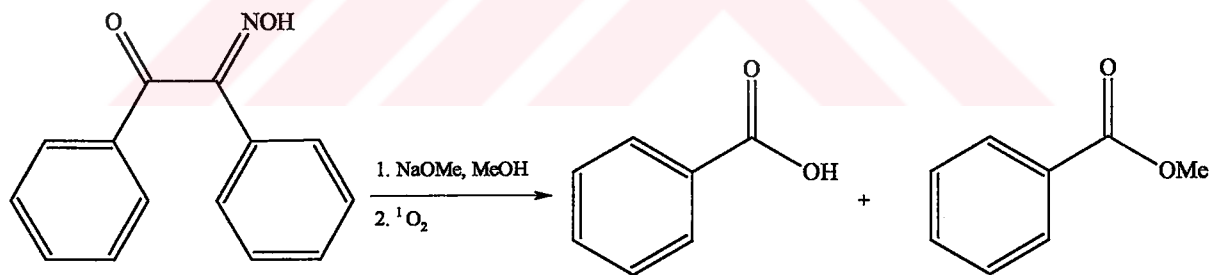
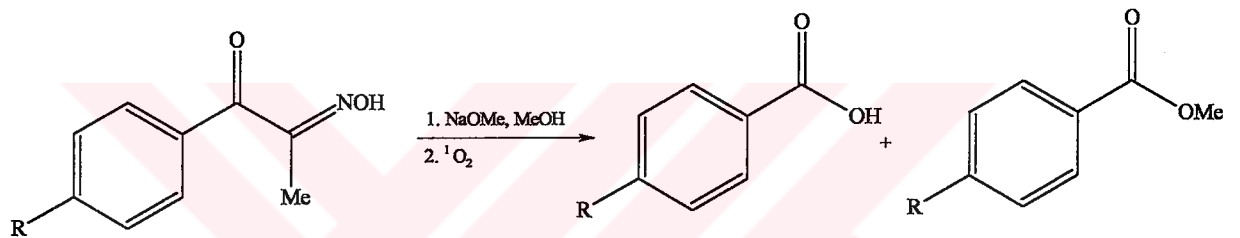
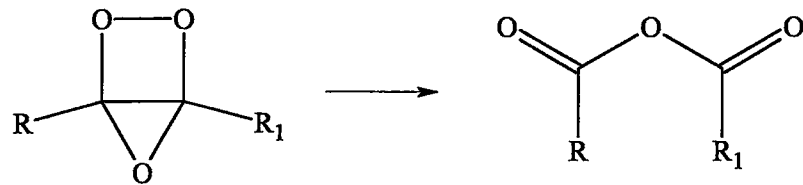
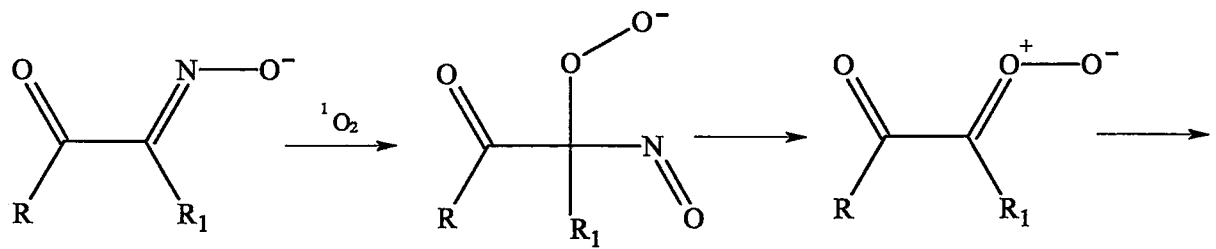
N-Benzil-C-aril nitronlarla  $-78^{\circ}\text{C}$  de yapılan fotooksjenasyon reaksiyonlarında oluşan hidroperoksitler, bozunarak ara ürünler üzerinden beklenen bileşikleri vermektedir (Erden, I., 1993).



C-Arilhidrazonların singlet oksijen reaksiyonları ise zwitteriyon üzerinden hidroperoksit ara ürününü vermektedir. Bozunma mekanizması aşağıda gösterilmiştir:



$\alpha$ -Oksiminoketonların rose bengal varlığındaki fotooksjenasyon reaksiyonları sonucu bir karbonil oksit ara ürünü üzerinden anhidrit meydana gelmekte bu da ortamdaki metanolün etkisiyle asit ve esterine ayrılmaktadır (Öcal, N., 2003).



## 2.4 Ara Ürün Olarak Gözlenen Karbonil Oksitler

### 2.4.1 Karbonil Oksitlerin Özellikleri ve Reaksiyonları

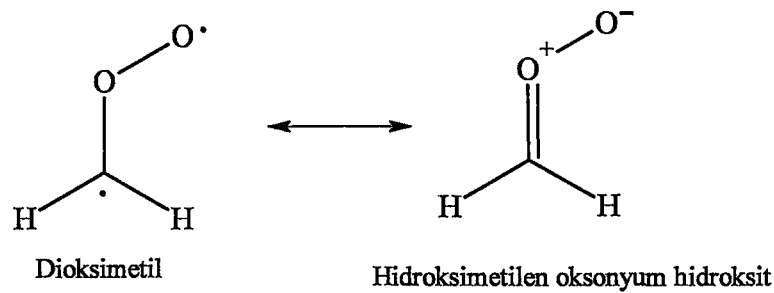
Karbonil oksitlerin reaktiviteleri çok yüksek olup, oksijen transfer sistemlerinde baş rol oynamaktadırlar. Karbonil oksitlerin halkalı izomeri olan dioksiranlar da incelenen yapılardır (Selçuki vd., 1999; Selçuki vd., 2000).

### 2.4.2 Hesapsal Çalışmaları

#### 2.4.2.1 Ab initio hesaplamaları

Karbonil oksitlerin ara ürünler olarak bulunduğu reaksiyonlar ile çeşitli teorik çalışmalar yapılmıştır. Ancak bu yapıların saptanması için deneysel çalışmalar hala yeterli değildir. Teorik hesaplamalar, karbonil oksitlerin reaktivitesi ve yapısı hakkındaki sorulara açıklık getirmede önemli bir rol üstlenmektedir (Kühne vd., 1974).

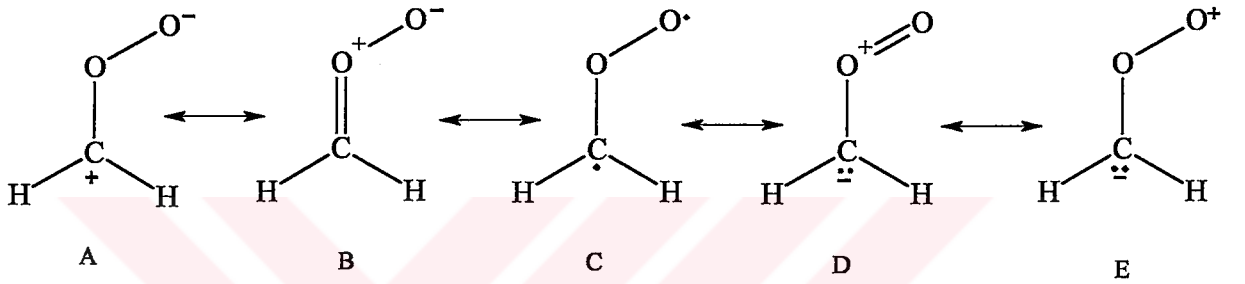
Harding ve Goddard tarafından geliştirilen valens bağ (GVB-CI) hesaplamaları, bir singlet diradikalinin, zwitter iyon şekli ile bağlantılı olduğunu göstermektedir. Enerji farklılığı 92 kcal/mol olarak bulunmuştur. Ancak bu basit model hesaplamaları ile bulunan radikal/zwitter iyon enerji farklılığından (23 kcal/mol) oldukça yüksek bir değerdir. Bununla beraber, substitüent veya çözücü etkisi bu farklılığı düşürebilmektedir. Böylece karbonil oksitlerin elektronik yapısı, yapısında bulunan gruplara bağlı olmaktadır.



### 2.4.2.2 Semi-empirik Hesaplamalar

Karbonil oksitler, yukarıda açıklanan sebebler nedeniyle Ab initio hesaplamalarında tam olarak bulunamamış ve bazı Ab initio hesapları yetersiz kalmıştır. Bunun üzerine bir Semi-empirik yaklaşım, organik substitüe grupları içeren karbonil oksitler için saptanmıştır.

MINDO / 3-UHF yöntemi kullanılarak, çeşitli substitüe karbonil oksitlerin geometrileri, enerjileri ve yük dağılımları hesaplanmıştır. Çok güçlü  $\pi$ -donör gruplar hariç, karbonil oksit sistemi, alkil, aril, karbonil ve flor gruplarını içeren diradikal karakter şeklindedir. Ortamda  $\pi$ -elektron çekici gruplar olduğunda D ve E yapısı önceliklidir. Alkil gruplarla A ve B rezonans yapılarını yazmak olasıdır; zwitter iyon karakterini arttırlar (Cremer vd., 1989).

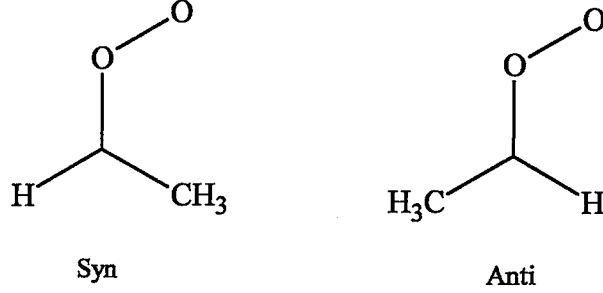


Örneğin flor substitüe karbonil oksitin geometrisi MP2 / 6-31 G\* ile saptanabilir ve MINDO / 3-UHF sonuçları ile karşılaştırılabilir (Cremer vd., 1988):



Her iki yöntem arasındaki C-O bağ uzunlukları, O-O bağ uzunluğunun kısalması nedeniyle tartışılabilir. Hatta difloro karbonil oksitlerdeki büyük farklılıklara rağmen O-O bağ hesaplamaları devam etmiştir.

Ab initio ve semi-empirik yöntemlerin kıyaslandığı bir diğer örnek de metil süstitüe karbonil oksitlerin hesaplamalarıdır.



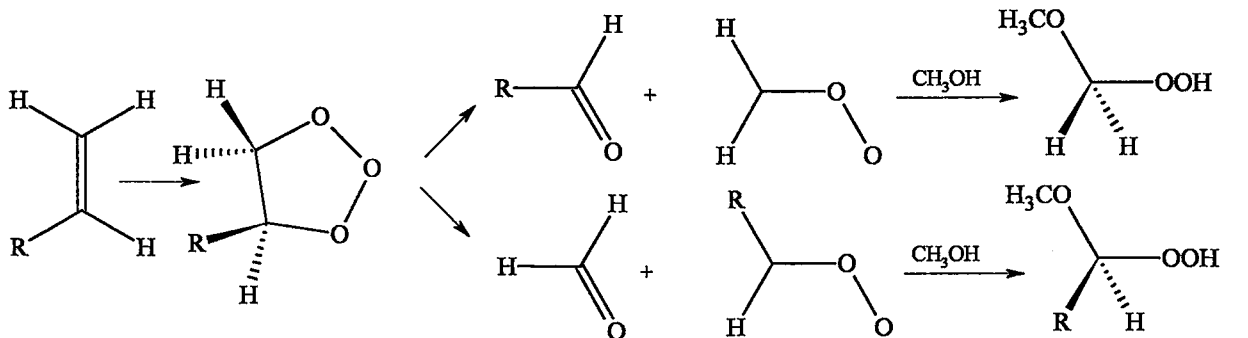
Ab initio hesaplamaları(6-31G\*, MP2), syn-izomerinin anti-izomere göre 3,3 kcal/mol daha kararlı olduğunu göstermiştir. Bu sonuç,  $\pi$  simetrisinin metil orbitalleri ile oksijen üzerindeki  $\pi$  orbitalinin etkileşimlerinin, sterik etkileşimlere zıt olabileceğini göstermektedir. Bu etki sadece syn-izomer için olasıdır, hidrojen atomları ve krominal oksijen atomu arasında bir siklik aromatik-tip oluşumuna yol açar.

MINDO/3-UHF; anti-izomerin, syn-izomere göre 0,2 kcal/mol daha kararlı olduğunu bulmuştur. Süstitüent etkisinde mevcut olan sonuç; karbonil oksitlerin daha karmaşık yapılarında semi-empirik yöntemlerin daha iyi bir yaklaşım verdiğini ortaya koymaktadır.

### 2.4.3 Karbonil Oksitlerin Hazırlanması

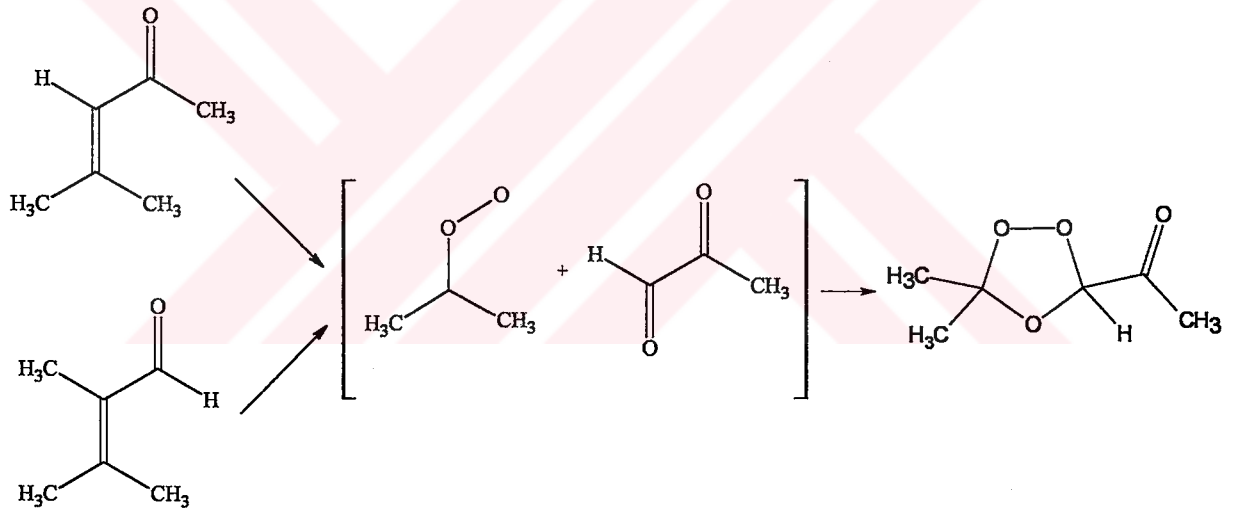
#### 2.4.3.1 Alken Ozonolizi

Karbonil oksitlerin meydana geldiği en önemli yöntemlerden biridir. Criegee, bu süreçte karbonil oksitlerin ara ürün olarak ortamda bulunduğunu ispatlamak için mekanistik çalışmalar yapmıştır. Ancak bu koşullar altında direkt olarak karbonil oksidi saptamak mümkün olmayabilir (Bailey vd., 1982; Kuczkowski vd., 1984).



Karbonil oksit, bir primer ozonürün (PO, 1,2,4-trioksolan) parçalanması sırasında meydana gelir. Bu yöntem, [ 3+2 ] dipolar sikloreaksiyondur. PO'nun yarılması, bir karbonil oksit ve bir karbonil bileşiğini eşit oranda verir. Bununla beraber, karbonil oksit üzerinde süstitüe grup varsa iki izomeri (syn- ve anti-) görmek mümkündür. Genelde, bir alkenin ozonlanması, dört farklı karbonil oksit ara ürününün oluşmasına yol açar. Bu yöntemde, stereokimya ve regiokimyanın önemini dikkate almak gerekir (Criegee, R., 1959).

PO yarılmasının regioselektivitesi üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Genelde, çözücü olarak metanol kullanılır. Bu koşullarda, metanolün katılmasıyla bir  $\alpha$ -metoksihidroperoksit meydana gelir. Birçok durumda bu bileşikler kararlı olup, çeşitli yöntemlerle tanımlanabilir. Karbonil oksitte bir açıl grubu olduğu zaman, rezonans kararlılığı gözlenmektedir. Örneğin, trimetilakrolein ile yapılan ozonlama, dimetil karbonil oksit ve metil glioksal verir. Bu karbonil oksitin  $\beta$ -karbondan türediğini gösterir (Griesbaum ve Zwick, 1986).



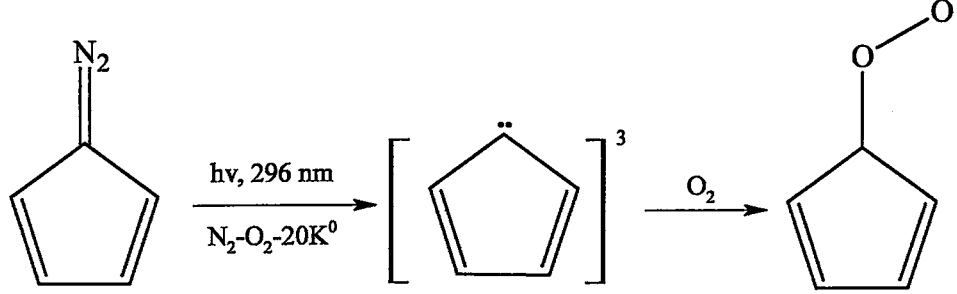
#### 2.4.3.2 Karben-Oksijen Reaksiyonlarından Türüyen Karbonil Oksitler

Alken ozonolizinde karbonil oksitlerin ara ürünler olarak direkt gözlenmesi oldukça zordur. Çünkü primer ozonürlerin ayrışma hızı, karbonil oksitlerin reaksiyonlardaki ayrışmasından daha yavaştır ve böylece karbonil oksit konsantrasyonu daima azdır.

Kirmse tarafından diazoalkanların fotooksidasyonları gerçekleştirilmiş ve ara ürün olarak karbonil oksit oluştuğu saptanmıştır.

Bu fotooksjenasyon yöntemi ve alken ozonolizi arasındaki bağlantıyı en iyi tanımlayan her iki reaksiyonda da ara ürün olarak karbonil oksitlerin oluşmasıdır.

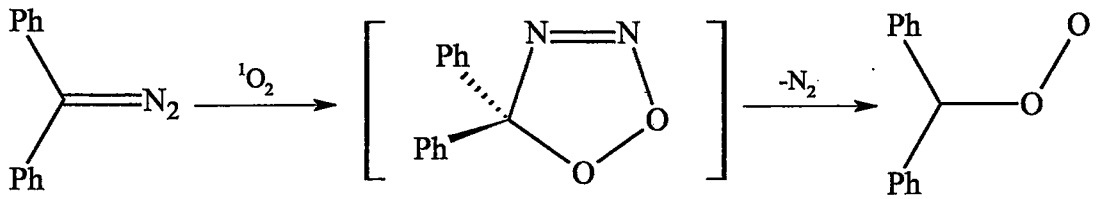
1983 yılında Bell ve Dunkin,  $N_2-O_2$  matrisi karışımında diazasiklopentadienin fotolizini gerçekleştirmişlerdir.



Karbonil oksitler 380-460 nm arasında verdikleri bir absorpsiyon ile karakterize edilebilirler.

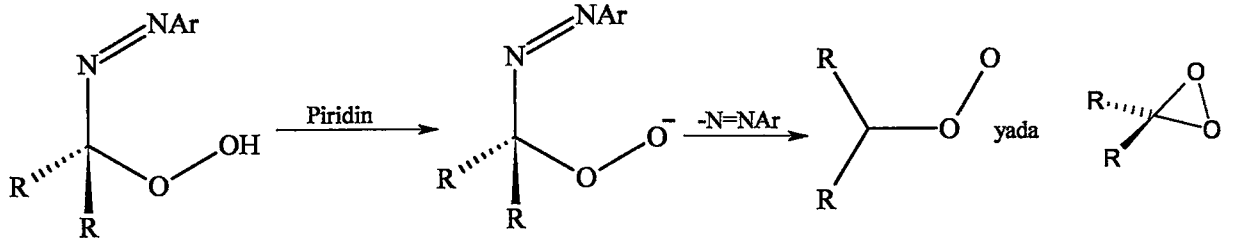
#### 2.4.3.3 Diazoalkanlar ile Singlet Oksijenin Reaksiyonlarından Karbonil Oksit Eldesi

Karbenler çok aktif olduklarından dolayı  $O_2$  ile yarışan tepkimeler verirler. Ama bazı sınırlamalar vardır. Metanolün varlığında karbonil oksidin üretilmesi, karben ve alkolün yarışan reaksiyonları tarafından çok zor meydana gelmektedir. Singlet oksijen ile diazo bileşiklerinin oksidasyonu, ozonür oluşturmak üzere aldehitlerle bağlanabilen karbonil oksitleri verir. Bu mekanizma, diazoalkana singlet oksijenin katılmasıyla oluşan diazadioksolen ürününden azot çıkışını gerektirir (Higley ve Murray, 1974).



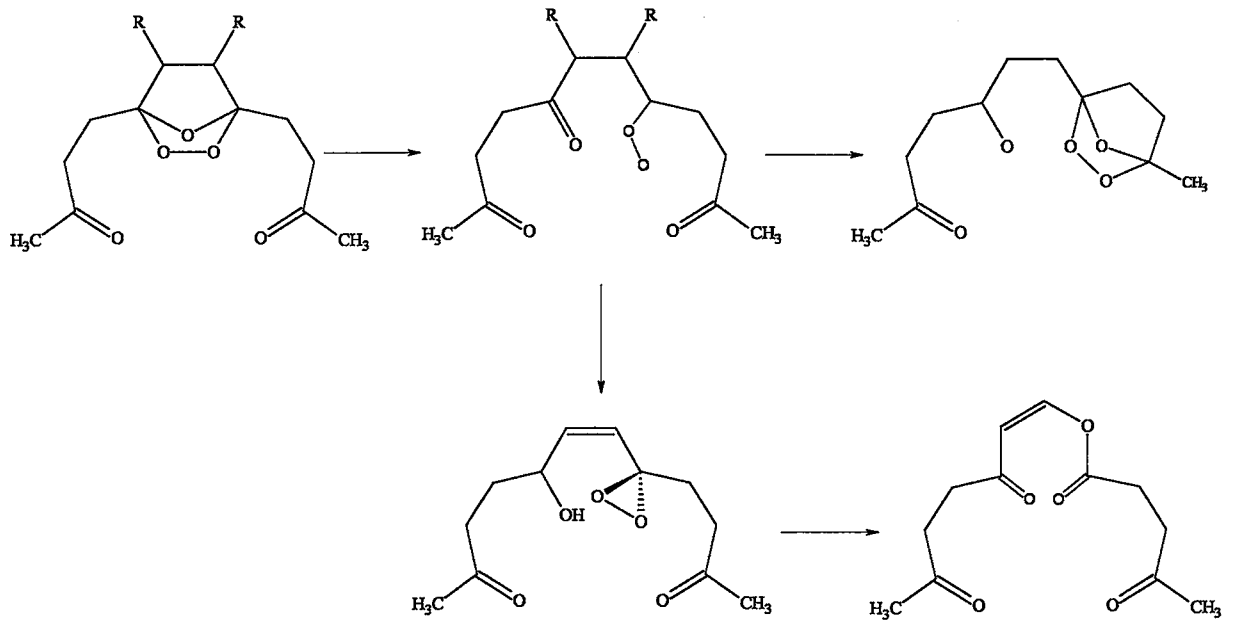
#### 2.4.3.4 C=X Sistemlerinin Fotooksisjenasyonundan

Singlet oksijen, azinler, hidrazonlar, sülfür ilidler gibi C=X sistemini içeren bileşiklerle peroksidik ara ürünleri verir. Örneğin, Tezuka ve Iwaki, hidrazonların fotooksidasyonuyla oluşan  $\alpha$ -azo hidroperoksitlerin baz katalizli bozunması sonucu, stereoselektif epoksitleri gözlemlemişlerdir.

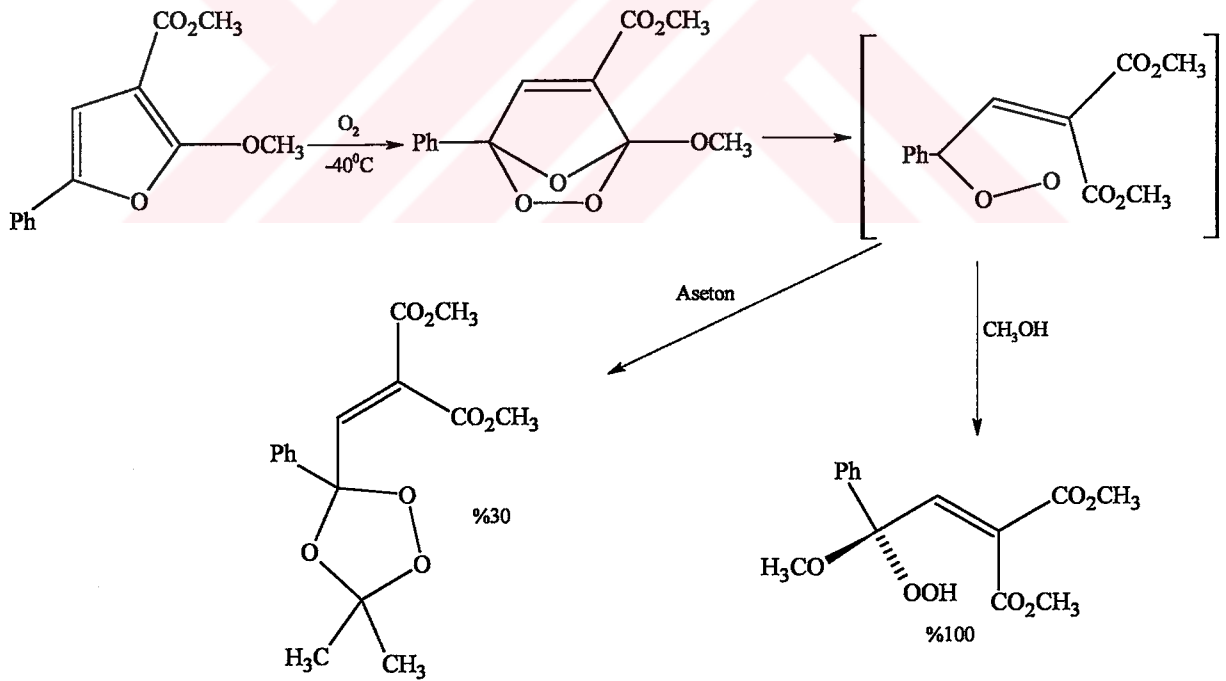


#### 2.4.3.5 Furan Endoperoksitler ve 1,2,4-Trioksolanlardan Karbonil Oksitlerin Eldesi

Adam ve Rodriquez, furan endoperoksitlerin epoksidasyon, sülfoksidasyon ve Baeyer-Villiger reaksiyonlarında aktif olduklarını bulmuştur. Peroksit kararsız olduğunda endoperoksit ile direkt oksijen transferi gerçekleşir. Peroksit halkasının açılması, aktif oksijen transfer reaktifi olarak davranacak bir karbonil oksit verir. Burada termoliz sonucu bir karbonil oksit ara ürününün molekül içi reaksiyonu sonucu ozonür meydana gelmektedir.



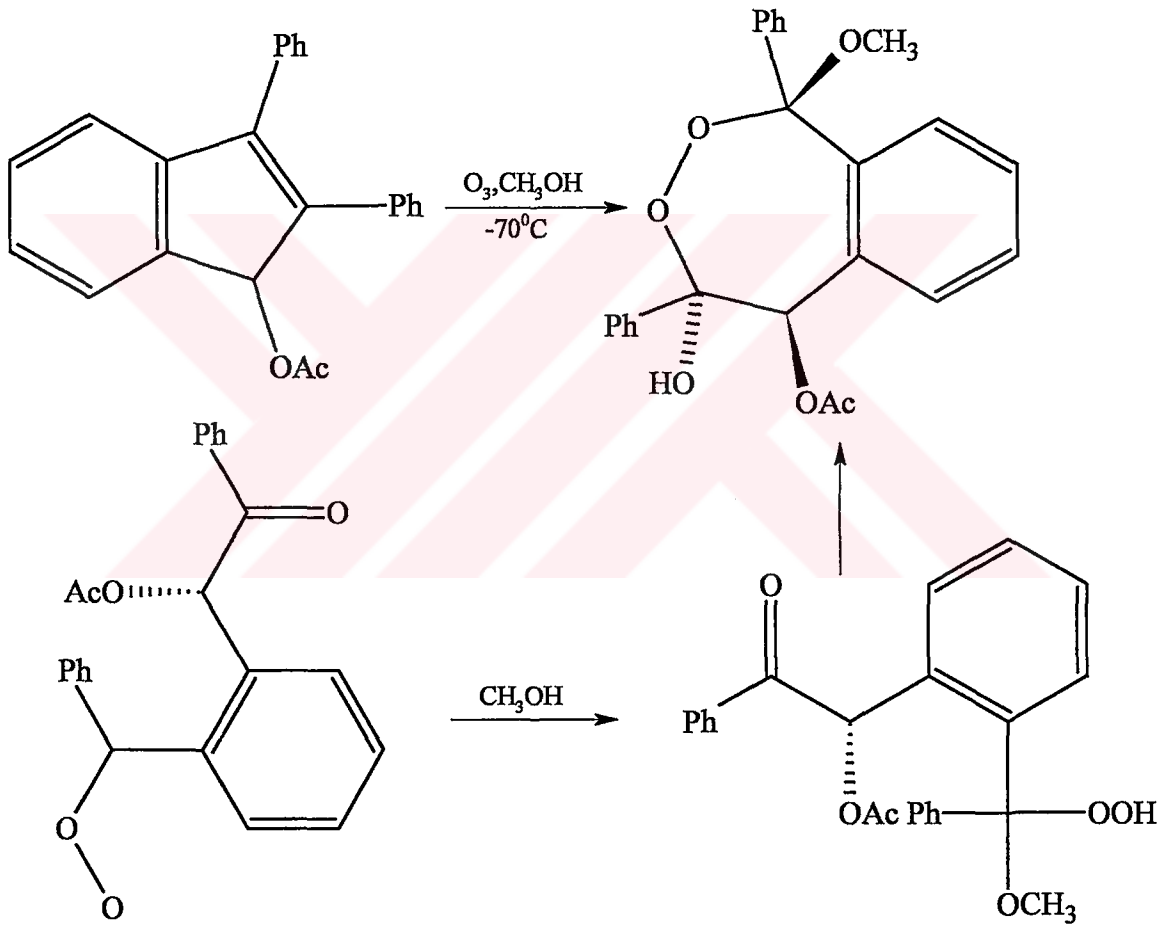
Baeyer-Villiger çevrilmesi sonucu oluşan ürün aşağıda verilmektedir. Reaksiyon karbonil oksit ara ürünü üzerinden ilerlemektedir (Graziano vd., 1988).



## 2.5 Karbonil Oksitlerin Reaksiyonları

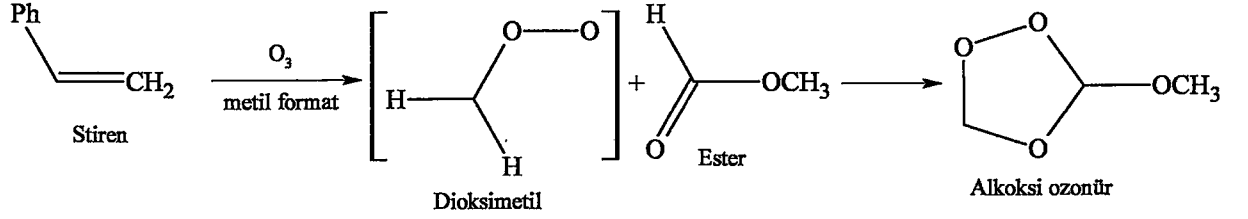
### 2.5.1 Nükleofilik Katılma

Nojima ve çalışma arkadaşları, siklik yapıdaki alkenlerin, metanol içerisindeki ozonasyonunun karbonil oksit ara ürünü üzerinden yürüdüğünü göstermişlerdir. Oluşan  $\alpha$ -metoksi hidroperoksit yeniden hemiasetale dönüşmektedir.



## 2.5.2 Siklokatılmalar

### 2.5.2.1 Karbonil Grupları ile Siklokatılmalar

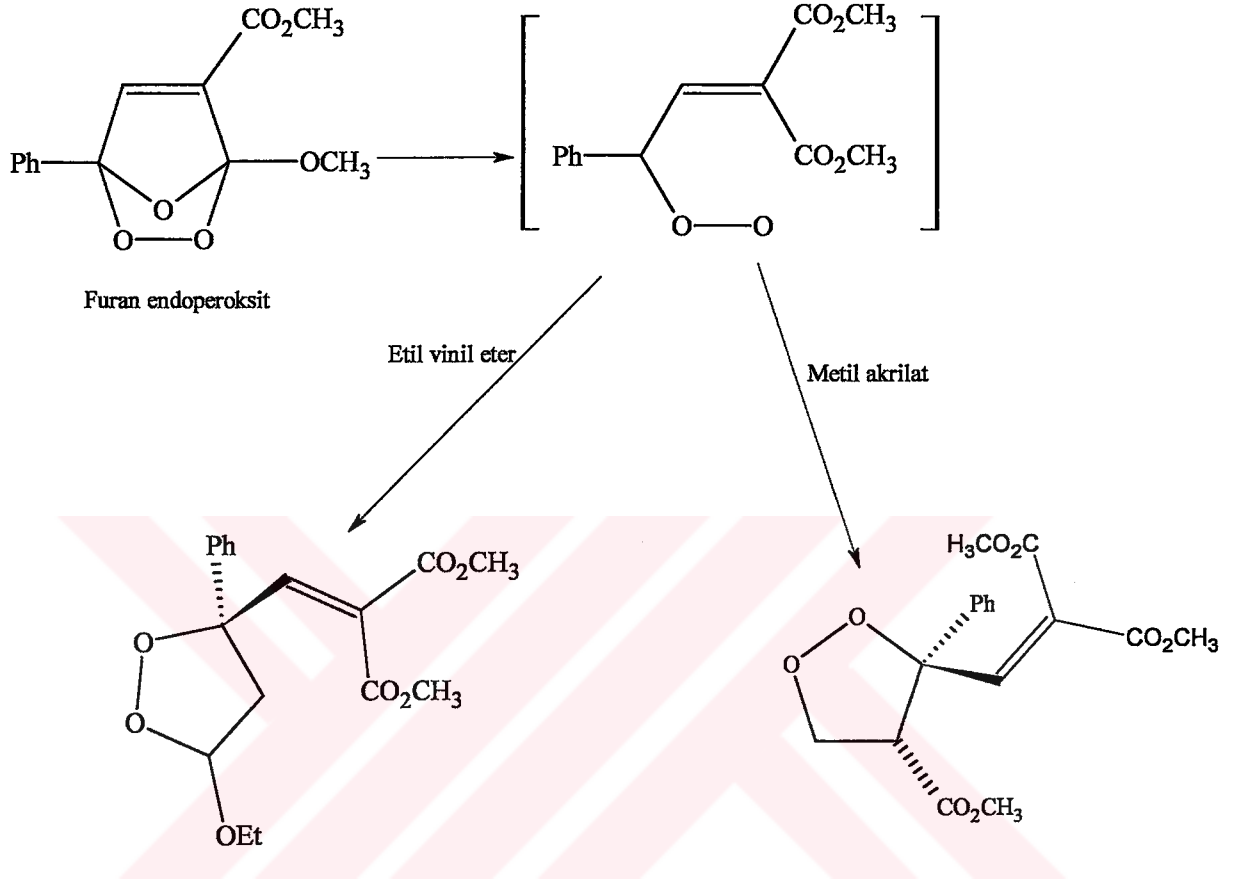


Genel bir kural olarak, ozon oluşumu aldehitlerle karbonil oksitlerin siklokatılmasıyla ilerlemektedir. Ketonlar daha az dipolar özellik gösterir. Esterler ketonlardan da daha az reaktif oldukları için sadece çözücü olarak kullanılırlar (Bailey, P.S., 1978).

1984 yılında Keul ve Kuczkowski, karbonil oksitleri esterlerle reaksiyona soktuğunda format esterleri gözlemlenmiştir. Böylece, çözücü olarak kullanılan metil format içinde stirenin ozonolizi, % 5-10 'luk verimle alkoksi ozonürleri verir. Ürün, esterin dioksimetil ile siklokatılmasından meydana gelmektedir (Keul vd., 1984, 1988).

### 2.5.2.2 Alkenlere Siklo Katılmalar

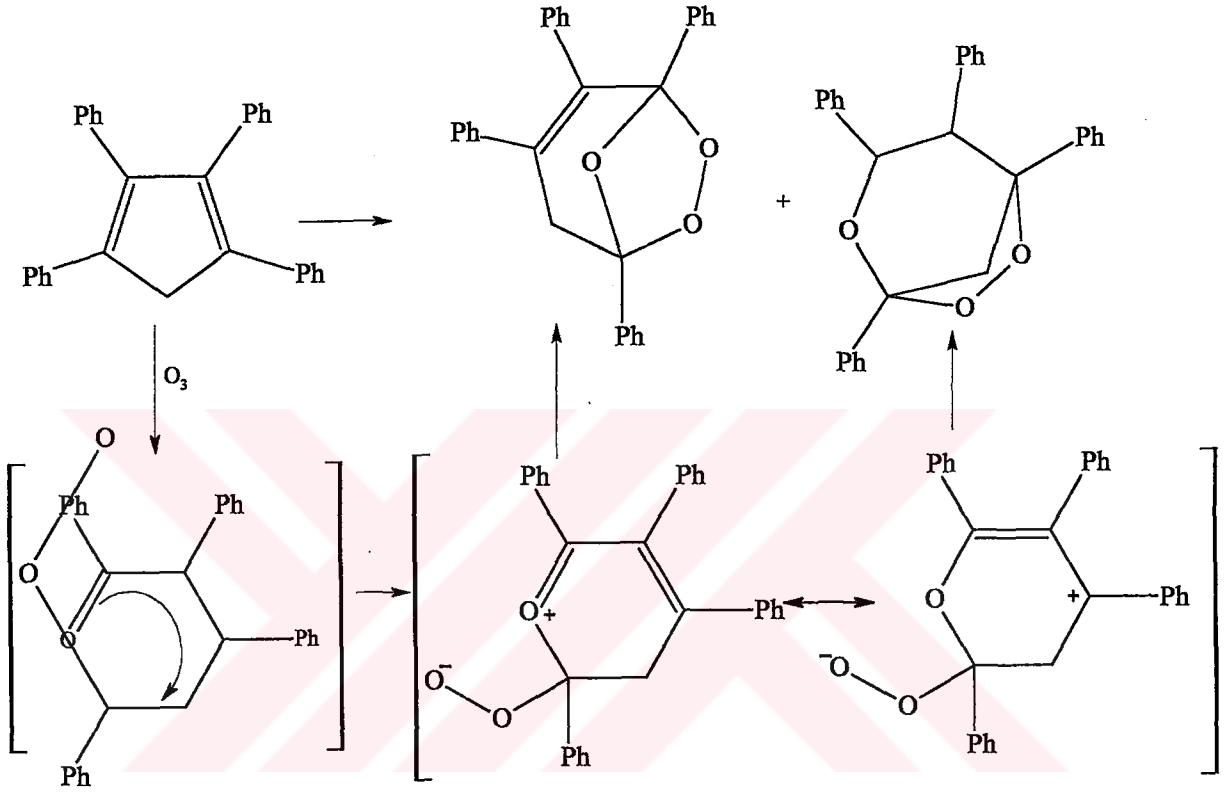
Elektronca zayıf alkenler, etkin dipolarofiller gibi davranarak karbonil oksitlere dönüşürler:



Furan endoperoksitin parçalanmasıyla oluşan karbonil oksit, metil akrilat ve etil vinil eter ile reaksiyona girmektedir. Bu iki örnekte de regioselektivite gözlenmekte olup karbonil oksitin bipolar karakteri ortaya çıkmaktadır (Graziano vd., 1989).

### 2.5.2.3 Dipolarofiller

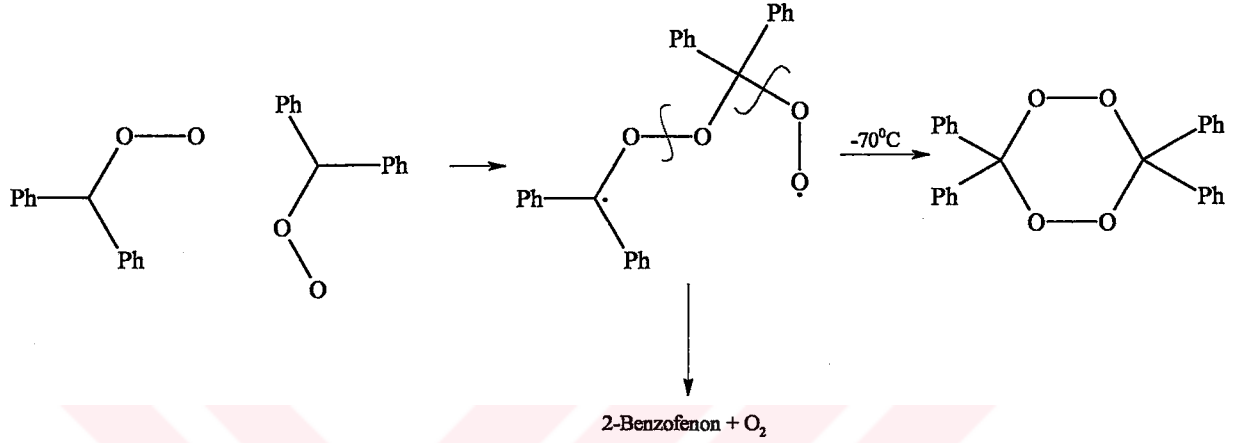
Nojima ve çalışma arkadaşları, 1,2,3,4-tetrafenil-1,3-siklopentadienin monoozonasyonundan (oluşan zwitter iyon vasıtasıyla) ozonür ile [3+4] katılma ürününü elde etmişlerdir.



Karbonil oksitler, diğer  $C=X$   $\pi$ -sistemleri ile birleşerek siklokatılma ürünleri verirler. İminler ve tiyoketonlarla da bu reaksiyonlar gözlenmiştir (Mori vd., 1988; Tabuchi vd., 1990).

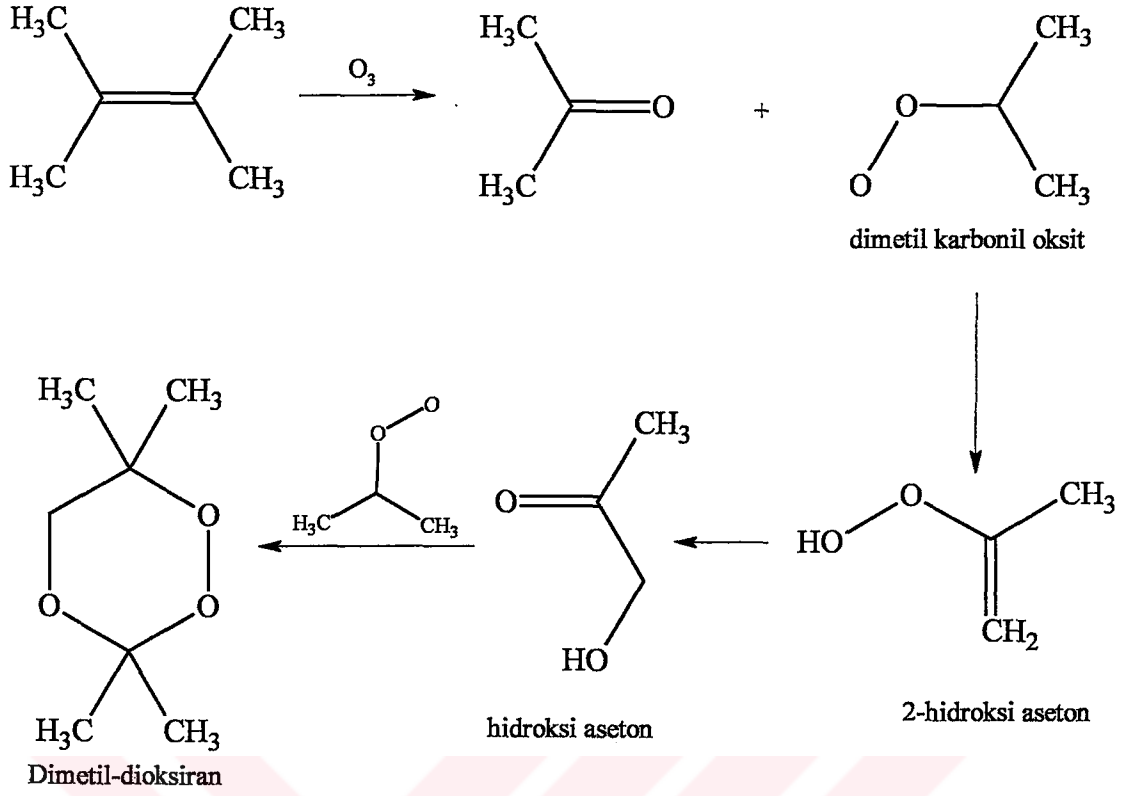
### 2.5.2.4 Dimerizasyon

Karbonil oksit dimerleşebilir ve 1,2,4,5-tetraoksan oluşturur. Genellikle kararlı ve kristal bileşiklerdir. Simetrik olmayan karbonil oksitler, cis- ve trans-tetraoksanların bir karışımını verir. Genellikle 1,3-dipol bileşikler karbonil oksitlerle reaksiyona girer (Murray vd., 1972; Chiang vd., 1988).



### 2.6 Karbonil Oksitlerin Tautomerizasyonu

$\alpha$ -Protona sahip karbonil oksitlerde tautomeri de gözlenmektedir. Story ve Burgess, aseton çözeltisinde tetrametiletlen bileşiğinin ozonasyonunu incelemiştir. Yapılan bu çalışmada, dimetil karbonil oksitin tautomeri nedeniyle 2-hidroperoksiypropen ve bunu takiben hidroksiaseton verdiği saptanmıştır:



Sonuç olarak karbonil oksitler, reaktiv, peroksite dönüşebilen yapıları nedeniyle alkenlerin epoksit reaksiyonlarında, Baeyer-Villiger oksidasyonlarında, organokükürt bileşiklerinin oksijen-transfer reaksiyonlarında aktif rol almaktadırlar.

### 3. MEKANİZMA AYDINLATMADA HESAPSAL YÖNTEMLER

Kimyasal reaksiyonların mekanizmaları hesapsal yöntemlerle çalışılabilmektedir. Deneysel olarak anlaşılması zor veya olanaksız olan bazı reaksiyonların mekanizmaları hesapsal yöntemlerle ucuz ve etkili bir şekilde incelenebilir. Reaksiyonda ortaya çıkan, izole edilmeleri çok mümkün olmayan ara ürünlerin yapıları bu yöntemlerle tespit edilebilir. Laboratuvar şartlarında çalışılmaları tehlikeli, temin edilmeleri zor olan bileşiklerle hesapsal olarak çok rahat çalışılabilir. Hesapsal yöntemlerle reaksiyonların mekanizmalarına ışık tutacak bir çok kimyasal bilgi elde edilebilir.

#### 3.1 Enerjinin Minimize Edilmesi

Bir molekülün enerjisi geometrisine bağlıdır ve geometrideki küçük bir değişiklik molekülün toplam enerjisinde büyük değişikliğe neden olabilir. Hesapsal yöntemlerle yapılan geometri optimizasyonu dögüsel bir işlemdir. Bir geometrinin optimize olduğunun kabul edilebilmesi için bazı kriterleri karşılaması gereklidir. Optimize olmuş yapıda enerjinin geometrik değişimlere göre birinci türevinin sıfıra yaklaşması gerekmektedir. Birbirini takip eden her bir dögü geometrik parametreleri belli bir değerin üstünde değiştirmemesi gerekmektedir.

Moleküler modellemelerde potansiyel enerji yüzeyindeki minimum noktalarla ilgilenilir. Potansiyel enerji yüzeyindeki en düşük enerjili noktaya "global minimum" denir. Herhangi bir yapının temel durumdaki enerjisini, global minimuma karşılık gelen konformasyondan elde etmek gerekir.

#### 3.2 Geçiş Konumlarının Bulunması ve Karakterize Edilmesi

Reaksiyon mekanizmaları hesapsal yöntemlerle çalışılırken en ciddi problem geçiş konumu yapılarının optimizasyonu ve doğru olarak karakterize edilmesidir. Hesapsal yöntemlerle başlangıç geçiş konumu oluşturmak için üç yöntem vardır (Hehre, W.J., 2003).

1. Çalışılan sisteme benzeyen ve daha önceden yapılan hesaplamalarla tespit edilen geçiş konumları üzerinden düzeltme yapılarak veya düşük seviye yöntemlerle elde edilen geçiş konumları ile başlayıp daha iyi yöntemler kullanarak geçiş konumları elde edilebilir.

2. Reaktant ve ürün geometrilerinin ortalamasını bularak geçiş konumu elde edilebilir. Bu yöntem ünimoleküler reaksiyonların başlangıç geçiş konumlarını bulmada oldukça faydalıdır. Bimoleküler reaksiyonlarda ise reaktantları ve ürünleri zayıf kompleks halinde düşünüp başlangıç geçiş konumları elde edilebilir.
3. Kimyasal bir önseziyle başlangıç geçiş konumu oluşturulabilir.

Frekans hesaplamaları termodinamik büyüklüklerin yanında reaksiyon koordinatındaki durağan noktalarının karakterize edilmesinde kullanılır. Geometri ve geçiş konumu optimizasyonu potansiyel enerji yüzeyinde sistemin üzerindeki kuvvetlerin sıfır olduğu bir yapıyı verir. Elde edilen son yapı potansiyel enerji yüzeyinde bir minimum noktaya karşılık gelebilir. Bununla birlikte bu yapı enerji yüzeyinde başka koordinatlara göre minimum olabilen veya diğer başka koordinatlara göre maksimum olabilen semer noktası olabilir. Sadece bir yönde maksimum olan ve diğer bütün ortogonal yönlerde minimum olan birinci derece semer noktası iki minimum noktayı birleştiren geçiş konumu yapısıdır.

Frekans hesaplarındaki çıktı dosyasında geçiş konumlarının karakterizasyonu için iki farklı bilgi vardır.

1. Sanal frekansların sayısı.
2. Sanal frekansa karşılık gelen normal mod.

Sanal frekanslar frekans output dosyalarındaki negatif sayılardır. Tanıma göre, n tane sanal frekansı olan bir yapı n tane semer noktasına sahiptir. Bu yüzden, bir geçiş konumu yapısı yalnızca bir sanal frekansa sahip olmalıdır.

Sadece bir sanal frekansın bulunması ilgilendiğiniz geçiş konumunu bulduğunuz anlamına gelmemektedir. Semer noktaları potansiyel enerji yüzeyinde iki minimum noktayı birleştirir. Fakat bu iki nokta ilgilenilen reaksiyonun reaktantları ve ürünleri olmayabilir. Tek sanal frekansa sahip olan bir yapı bulunduğu zaman, bağlarda meydana gelen gerilmelerin çalışılan reaksiyonun ürünlerine yada girenlerine karşılık gelip gelmediği incelenmelidir. Gerilmeler frekans animasyonu yapabilen bir programda incelenip gözlenen gerilme hareketlerinin istenen yönlerde olup olmadıkları gözlenebilir. Bir yapının istenen bir geçiş konumu olup olmadığını anlamının daha iyi bir yolu ise IRC(Intrinsic Reaction Coordinate) hesaplaması yapmaktır. IRC hesaplamaları geçiş konumundan başlayıp her iki yönde reaksiyon koordinatı üzerindeki yapıların enerjilerini hesaplamaktadır ki bunlar o reaksiyonun reaktant ve ürünleridir. Bu yolla elde edilen yapılar kesin olarak iki minimum noktayı birleştirir. Elde edilen yapılardan, bulunan geçiş konumunun ilgilenilen geçiş konumu olup olmadığı anlaşılır.

Bir reaksiyonda; reaksiyon koordinatı, reaktantları ve ürünleri geçiş konumu ile birleştirir. Potansiyel enerji yüzeyindeki iki minimum noktayı birden fazla reaksiyon koordinatı birleştirebilir ve bu da reaksiyon için birden fazla geçiş konumu olabileceğini gösterir.

IRC hesaplamalarında bulunan reaksiyon koordinatı reaktantları ve ürünleri birleştiren en düşük enerjili yol olarak kabul edilir. IRC hesabıyla geçiş konumu teyit edildikten sonra sıfır noktası titreşim enerjileri de dahil edilerek reaksiyonun aktivasyon enerjisi hesaplanabilir.

### 3.3 Reaksiyon Kinetiği

#### 3.3.1 Reaksiyonların Entalpi ve Serbest Enerjileri

Reaksiyonların entalpileri kısaca ürünlerin oluşum ısılarının toplamından reaksiyona girenlerin oluşum ısıları toplamının çıkarılmasıyla elde edilir. Hesapsal yöntemlerle reaksiyona giren moleküllerin, geçiş konumlarının ve ürünlerin enerjileri hesaplanabilir (Stewart, J, J, P., 1990).

Bir reaksiyonun entalpisi;

$$\Delta H^{298} = \Delta E^{298} + \Delta(PV) \quad (3.1)$$

$$\Delta E^{298} = \Delta E_e^0 + \Delta(\Delta E_e)^{298} + \Delta E_v^0 + \Delta(\Delta E_v)^{298} + \Delta E_r^{298} + \Delta E_t^{298} \quad (3.2)$$

Bu ifadelerdeki terimler:

$\Delta E_e^0 = 0$  K'de ürünler ve reaktantlar arasındaki enerji farkı

$\Delta(\Delta E_e)^{298} =$  ürünler ve reaktantların arasındaki enerji farkının 0 K ile 298 K arasındaki değişimi

$\Delta E_v^0 = 0$  K'de ürünler ve reaktantların sıfır noktası enerjilerinin farkı

$\Delta(\Delta E_v)^{298} =$  titreşim enerjisi farkının 0 K ile 298 K arasındaki değişimi

$\Delta E_r^{298} =$  ürünler ve reaktantların dönme enerjileri farkı

$\Delta E_t^{298} =$  ürünler ve reaktantların öteleme enerjileri farkı

$\Delta(PV) = PV$  iş terimi

Hesaplamalarda  $\Delta E_e^0$  ürünler ve reaktantlar için bulunur ve farkları alınarak reaksiyonun enerji değişimi bulunur. Diğer bütün  $\Delta E$  ve  $\Delta(PV)$  terimleri entalpiyi termal olarak düzeltmek için farklı bir hesaplamayla yani frekans hesabıyla bulunur. Yani önce bir optimizasyon, sonra frekans hesabı yapılması gereklidir. Bu şekilde bir reaksiyonun

entalpisini hesapsal olarak bulabiliriz. Her bir molekül için bulduğumuz değerler aşağıdaki formüle yerleştirilip reaksiyon entalpisi bulunabilir.

$$\Delta H_r^0(298\text{ K}) = \sum_{\text{ürünler}} \Delta H_f^0(298\text{ K}) - \sum_{\text{ürünler}} \Delta H_f^0(298\text{ K}) \quad (3.3)$$

Reaksiyonun serbest enerjisi de aynı yöntemle hesaplanabilir.

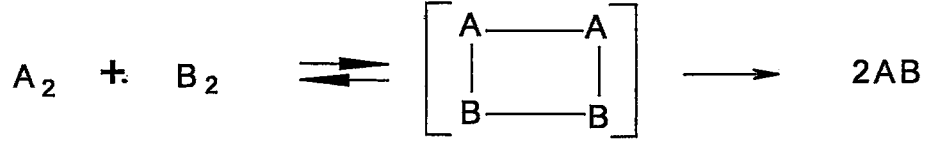
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.4)$$

Frekans hesabı yapılarak bütün moleküllerin titreşim, dönme ve öteleme entropileri hesaplanıp reaksiyonun serbest enerjisi denklem 3.4 kullanılarak hesaplanabilir.

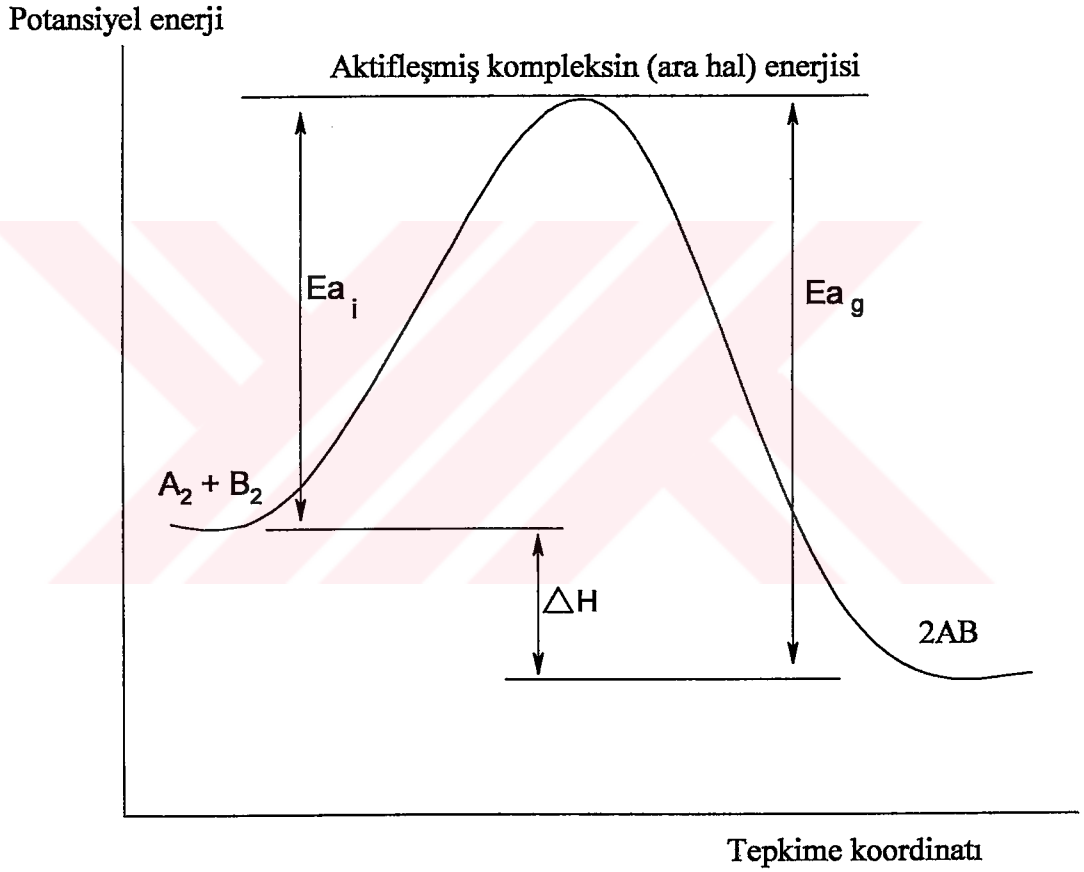
### 3.3.2 Aktivasyon Enerjisi

Moleküller arasında kimyasal reaksiyonların oluşabilmeleri için aşılması gereken belli bir enerji bariyeri vardır. Reaksiyonların oluşabilmeleri için moleküllerin uygun geometride çarpışmaları ve bu bariyeri aşmaları gereklidir. Arrhenius'a göre (1897) her molekül çarpışınca reaksiyon veremez; ancak "*aktifleşme enerjisi*" denilen bir minimum enerjiye veya fazlasına sahip olan moleküller çarpışınca reaksiyon verebilir. Moleküller termik hareketleri dolayısıyla kendi aralarında geliş güzel çarpışınca, bazı moleküllerin enerjisi ortalama enerjinin birkaç katı kadar yükselir. Enerjisi böylece artmış olan moleküle "*aktifleşmiş molekül*" sahip olduğu enerjiye ise "*aktifleşme enerjisi*" denir. Aktifleşme enerjisi her reaksiyon için farklıdır.

Bir reaksiyonda sıcaklık  $10^{\circ}\text{C}$  arttığında reaksiyon hızının 2 ila 3 katı arttığı deneysel olarak gösterilmiştir. Halbuki  $10^{\circ}\text{C}$ 'lik artış için gaz moleküllerinin kinetik enerjisi %3 kadar artar. Görüldüğü gibi moleküllerin ortalama enerjisi çok az arttığı halde reaksiyon hızı büyük bir artış gösteriyor. Demek ki reaksiyon hızına asıl etki eden, moleküllerin ortalama enerjisi değil, aktifleşme enerjisidir. Aktifleşme enerjisine sahip olan iki molekül çarpıştırlarsa bir "*kompleks*" veya "*ara hal*" oluştururlar; bu ara hal reaktantlar ile ürünler arasında bir haldir. Şekil 3.2'de reaktant, ürünler ve ara halin enerji düzeyleri gösterilmiştir (Yıldız, İ., 2003).



Şekil 3.1  $A_2 + B_2 \rightleftharpoons A_2B_2 \rightleftharpoons 2AB$  Hayali Tepkimesi



Şekil 3.2  $A_2 + B_2 \rightleftharpoons A_2B_2 \rightleftharpoons 2AB$  Hayali Tepkimesine İlişkin Potansiyel Enerji Diyagramı

Şekil 3.2’te gösterildiği gibi tepkimeye giren maddelerin potansiyel enerjisi ile aktif kompleksin potansiyel enerjisi arasındaki farka “*aktifleşme enerjisi*” denir. Aktifleşme enerjisi ( $E_a$ ) tepkimeye giren maddeler ile ürünler arasında bir potansiyel enerji engelidir. Tepkimeye giren moleküllerin enerjisi, ürün moleküllerin enerjisinden daha büyük olsa bile, sistem daha düşük bir enerji haline gelmeden önce, bir potansiyel enerji tepesine tırmanmak

zorundadır. Aynı durum bir molekülün atomlarının, bağları etrafında dönerken de meydana gelir. Kararlı iki minimum birbirine çevrilirken bir geçiş konumundan geçmekte ve aradaki enerji bariyerini aşmak zorundadır.

Aktifleşme enerjisini düşürerek reaksiyonu kolaylaştıran iki önemli etken söz konusudur:

1. Reaksiyona giren maddelerin enerjilerinin artması
2. Geçiş konumu yapısının enerjisinin azalması (kararlılığının artması)

### 3.3.3 Reaksiyon Hızı

Hesapsal yöntemlerle reaksiyonların hızları bulunabilmektedir. Yüksek seviyeli hesaplamalarda deneysel hız sabitlerine yakın değerler elde edilebilir. Düşük seviyeli hesaplamalarda ise farklı reaksiyonların hızları yada hız sabitleri bulunup yalnızca kalitatif karşılaştırmalar yapılabilir. Bir reaksiyonun hız sabiti;

$$k = \frac{k_b \cdot T}{h \cdot c^0} \cdot e^{-\Delta G^+ / R \cdot T} \quad (3.5)$$

k: Reaksiyon hız sabiti

$k_b$ : Boltzman sabiti

T: Sıcaklık

h: Planck sabiti

c: Konsantrasyon

R: Evrensel gaz sabiti

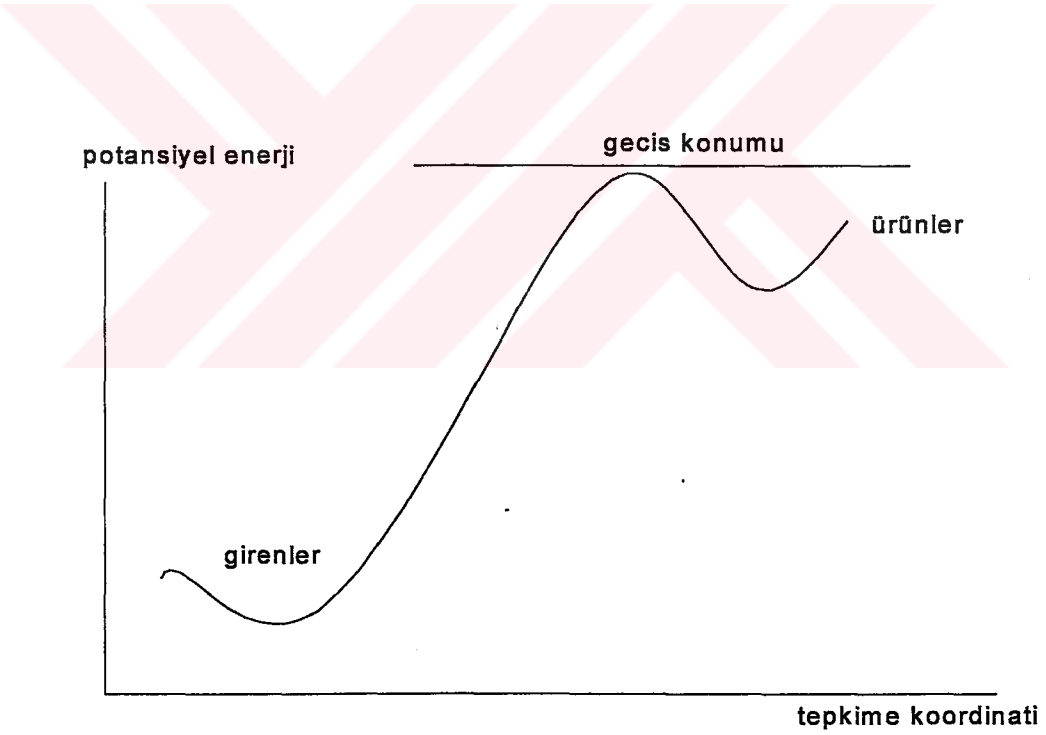
İfadesiyle hesaplanabilir (Sarıkaya, Y., 1997).

### 3.4 Hammond Postülatı

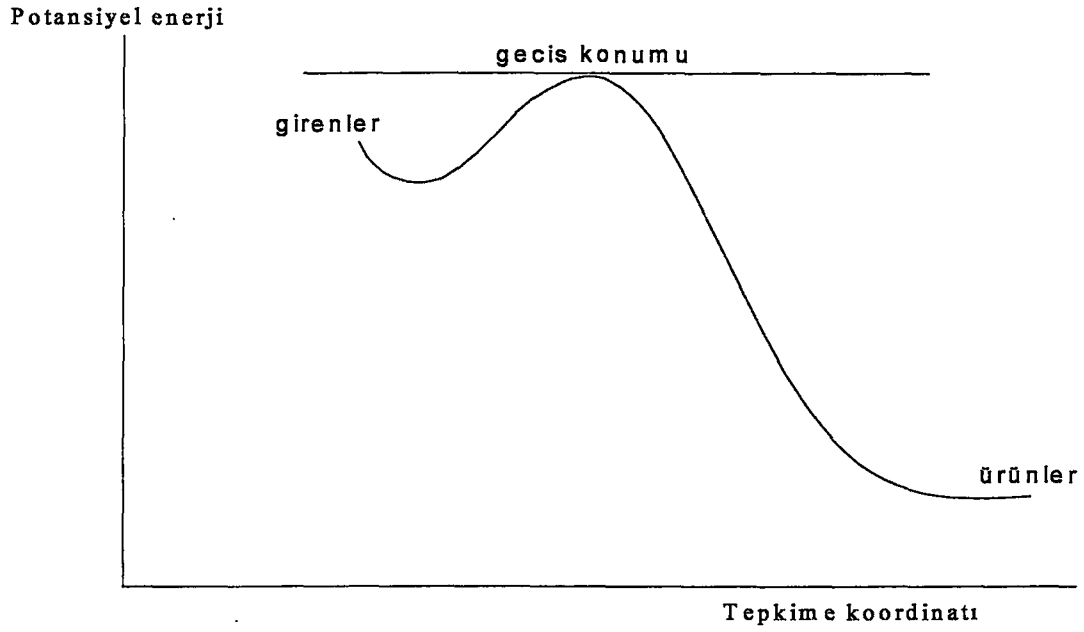
Reaksiyonların nasıl gerçekleştiğini anlamamızda G.K'larının yapılarını bilmek çok faydalı bilgiler verir. Ancak G.K'ları çok fazla kararsız haller olduklarından izole edilebilmeleri ve incelenmeleri olanak dışıdır. Ancak, Hammond Postülatı'na dayanarak, G.K'ları yerine araürünler incelenebilir.

Hammond Postülatına göre:

- 1- Çok endotermik bir tek basamaklı reaksiyonun geçiş konumunun yapısı ve enerjisi ürünün yapısına benzer. Buradaki ürün genellikle çok basamaklı bir tepkimenin reaktif ara ürünü de olabilir.
- 2- Çok ekzotermik bir tek basamaklı reaksiyonun geçiş konumunun yapısı ve enerjisi ise reaksiyona giren maddelerinkine benzer. Birçok durumda giren madde çok basamaklı bir tepkimenin önceki basamağının ara ürünüdür.



Şekil 3.3 Endotermik Reaksiyon



Şekil 3.4 Ekzotermik Reaksiyon

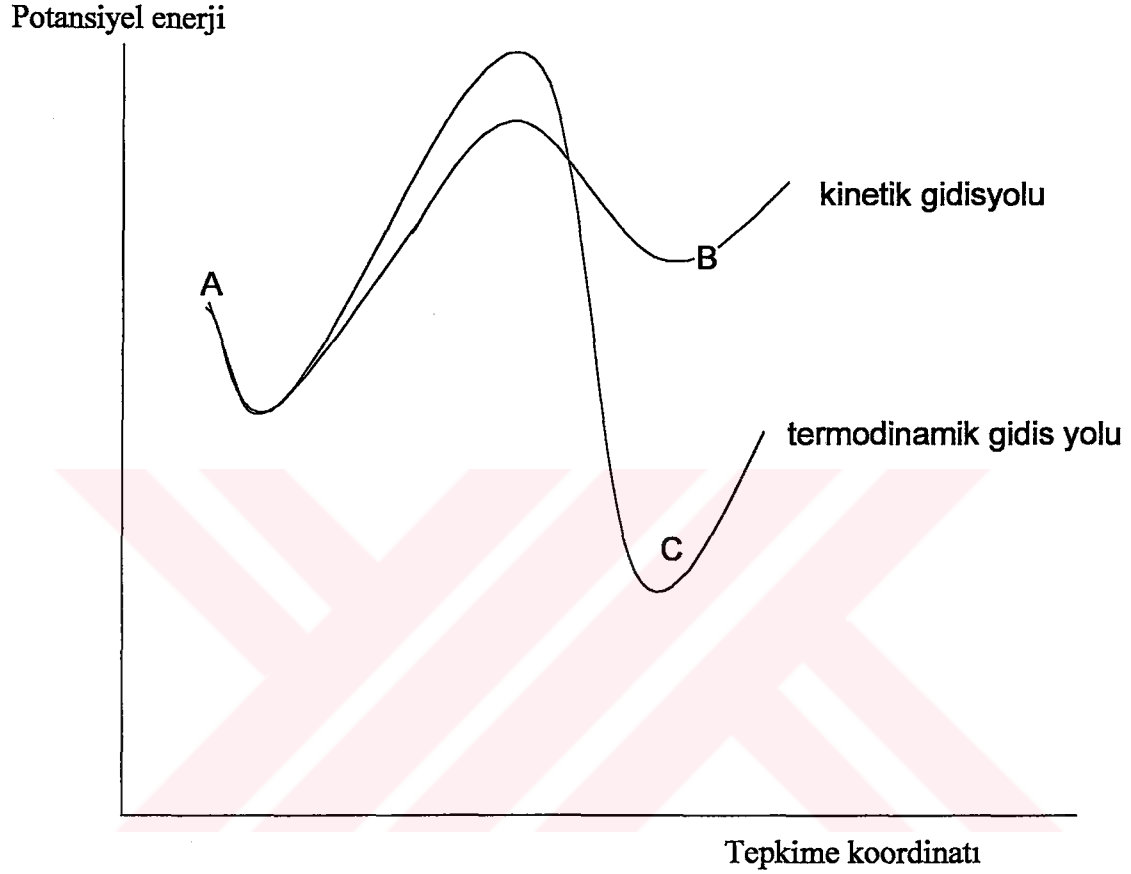
Hammond postülatının kullanışlı olmasının sebebi geçiş konumunun özellikleri ile girenler veya ürünlerinkiler arasında ilişki kurabilmesidir. Yukarıdaki şekillerde giren ve ürünler arasında çok basamaklı bir reaksiyonun araürünleri bile olsalar deneysel olarak incelenebilmeleri mümkündür ve incelenmesi mümkün olmayan geçiş konumu hakkında bilgi sağlar (Kayakırılmaz, K., 1999).

### 3.5 Termodinamik ve Kinetik Kontrollü Tepkimeler

Kimyasal reaksiyonların gösterdikleri davranışlar karmaşıktır. Bir reaksiyon bir takım koşullar altında belli bir ürün karışımı meydana getirmesine rağmen farklı bazı koşullar altında başka ürün karışımları verebilir. Buna ek olarak da birçok etken deneyin sonuçlarını etkileyebilir (sıcaklık, konsantrasyon, çözücü ve reaksiyon süresi). Bu nedenle, bu etkenler ile deneyin sonuçları arasındaki ilişkileri bulmak kimyanın başlıca amaçlarından biridir.

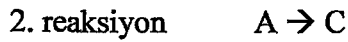
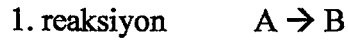
Deneysel koşulların iki reaksiyondan birini diğerine nazaran tercih edilir kılması kinetik ve termodinamik kontrol ile açıklanabilir. Kinetik olarak kontrol edilen bir reaksiyonda ürünlerin oluşumu, birbirleriyle yarışan iki reaksiyonun relatif hızları ile yani geçiş konumlarının relatif kararlılıkları ile belirlenir. Termodinamik olarak kontrol edilen bir reaksiyonda ise yarışan reaksiyonların ürünlerinin relatif kararlılıkları ile belirlenir.

Bunlar arasındaki fark;



Şekil 3.5 Kinetik ve Termodinamik ürünlerin farklı olduğu durum

Bu reaksiyon koordinatı diyagramı birbiri ile yarışan iki reaksiyon için gerekli enerji değişimini göstermektedir:



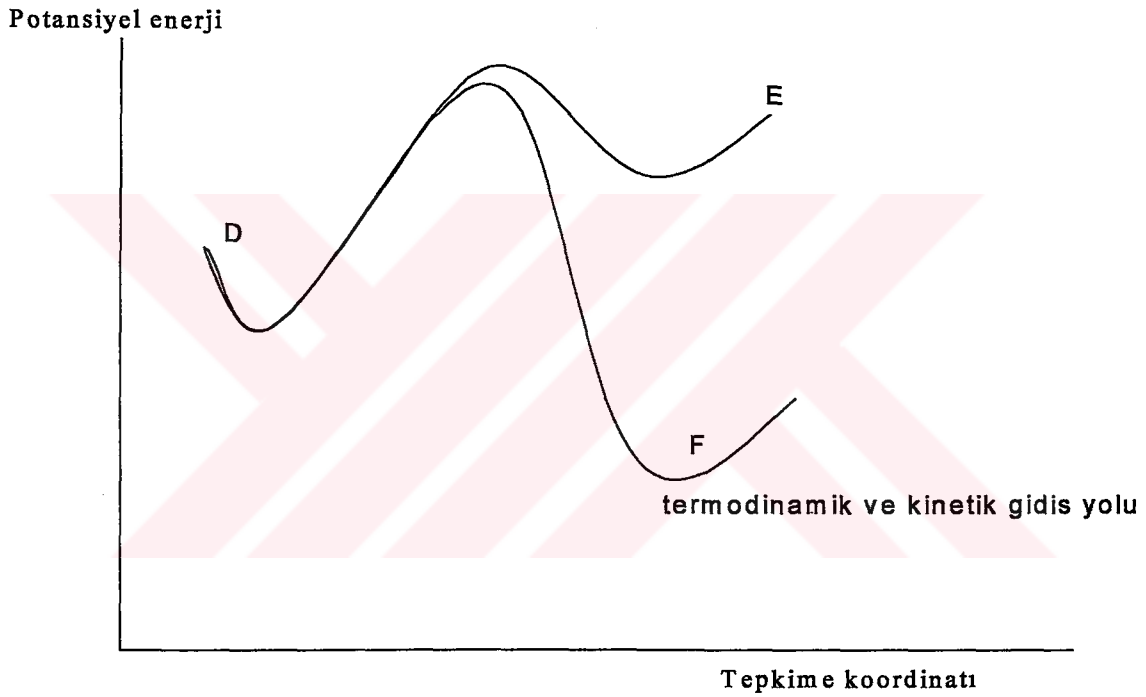
C'nin enerjisi B'den daha düşüktür. Her iki reaksiyon için de bir enerji bariyeri vardır. Ama C'nin oluşması için aşılması gereken enerji bariyeri B için gerekenden daha fazladır. Bu nedenle, reaksiyonun ilk zamanlarında B, C'den daha çabuk oluşacaktır(çünkü B'ye götüren gidiş yolundaki geçiş konumu daha karalıdır).

Düşük sıcaklıklarda ve kısa reaksiyon süresinde A enerji bariyerini daha kolay geçeceğinden B ürünü oluşur. Böyle bir sisteme "kinetik kontrollü" denilir ve B maddesine de bu reaksiyonun "kinetik ürünü" denir.

Yüksek sıcaklıklarda ve uzun reaksiyon süresinde A molekülleri C'yi oluşturmak için aşmaları gereken enerjiye ulaşacaklardır. A ve B 'lerin hepsi uzun sürede C'ye dönüşeceklerdir. Böyle bir sisteme "termodinamik kontrollü" denilir ve C maddesinde "termodinamik ürün" denir.

Orta dereceli sıcaklıklarda ve orta reaksiyon sürelerinde A, B, C arasında kısmi dengeler oluşturacak ve ürünler bunların karışımından meydana gelecektir.

Sık rastlanan durumlardan biride kinetik ve termodinamik ürünlerin aynı olmasıdır.



Şekil 3.6 Kinetik ve Termodinamik ürünlerin aynı olduğu durum

Böyle bir durumda deneysel koşullara bağlı olarak E ve F'nin farklı oranlarda karışımları oluşacaktır.

Yüksek sıcaklık ve uzun reaksiyon süresinde E ve F arasında tam bir denge oluşacaktır.  
( $E \leftrightarrow F$ )

Düşük sıcaklık ve kısa reaksiyon süresinde ise farklı oranlarda ürünler oluşacaktır.

Sonuç olarak, ürünlerin oranları, bir reaksiyonun kinetik kontrol altında mı yoksa termodinamik kontrol altında mı gerçekleştiğini anlamamızı sağlar. Bilgisayar modelleri her iki çeşit reaksiyonlar için de kullanılabilir. Termodinamik kontrollü ve kinetik kontrollü reaksiyonlarda farklı farklı bulgular aranır.

Termodinamik kontrollü bir reaksiyon için;

- 1- Hangi ürün termodinamik açıdan tercih edilir ve ne kadarlık bir enerji ile tercih edilir?
- 2- Her ürünün enerjisi ile yapısı arasındaki ilişki nedir?

Kinetik kontrollü reaksiyonlar için;

- 1- Reaksiyonun mekanizması nedir?
- 2- Enerji bariyerleri nedir?
- 3- Reaksiyonda anahtar rolü oynayan geçiş konumunun yapısı nedir?
- 4- Önemli ara ürünlerin enerjileri ve yapıları nedir?

### 3.6 Konformasyonel Analiz

Moleküllerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri genellikle üç boyutlu yapılarına yani konformasyonlarına bağlıdır. Konformasyonel analiz, moleküllerin konformasyonlarını ve bunların molekülün özelliklerine etkilerini inceler. Deneysel veriler olmadan hesapsal metotlarla konformasyonel analiz de yapılır.

Konformasyon; moleküldeki tek bağların dönmesiyle atomların birbirine göre mesafeleri ve açılarının değişmesidir. Konformasyonel analizin esas amacı; enerji bakımından tercih edilen ve molekülün özelliklerini belirleyen konformasyonların bulunmasıdır. Bu durum enerji yüzeyinde minimum noktalara gelen noktaların bulunmasını gerektirir. Enerjinin minimize edilmesi konformasyonel analizde temel noktalardan biridir. Enerji minimize edilirken verilen geometriye en yakın nokta elde edilir. Bu yüzden gerçek minimum noktaları bulmak için farklı geometriler verilmelidir.

Tipik olarak 4 bağ yapmış bir atom üç değişik stagger konformasyonu oluşturur. Bir molekülde N tane iç dönme hareketi yapabilecek bağ varsa  $3^N$  sayıda konformasyonu vardır (Erdem, S.S., 2002).

Konformasyonel analizde molekülde dönebilen bütün bağlar tespit edilir. Daha sonra bu bağlar belli derecelerde döndürülerek enerji minimizasyonu yapılır.

### 3.7 Konformasyonel etkiler

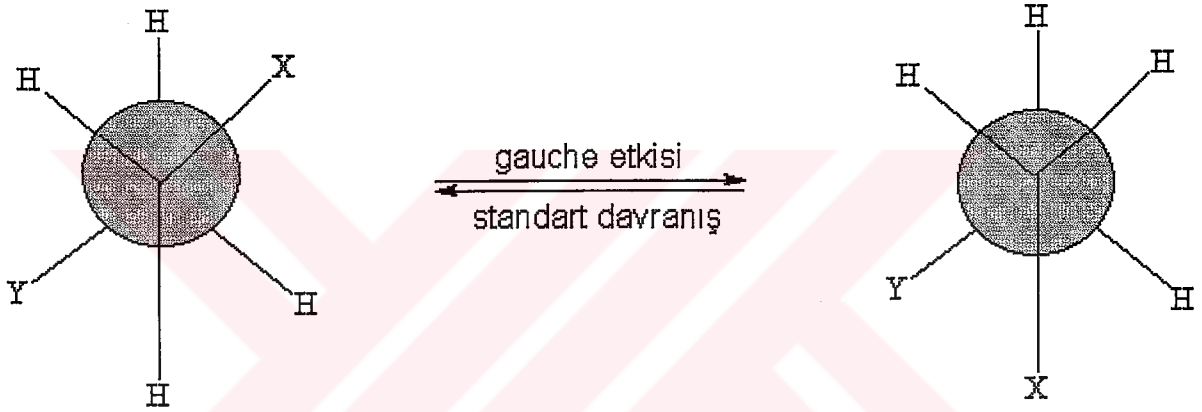
#### 3.7.1 Sterik etkileşimler

Konformasyonel analizin genel olarak dayandığı nokta atomların büyüklüğü ile bağlantılı olan sterik etkileşimlerdir. Sterik itmeleri gözönüne alarak konformerlerin relatif kararlılıklarını, reaktivliklerini, ürün stereokimyasını vb. Birçok olayı tahmin edebiliriz.

Ancak konformasyonların kararlılığının yalnızca sterik faktörlerle açıklanamadığı örnekler giderek artmaktadır. Genellikle bu durum içinde heteroatom, polar bağ veya bağ yapmamış elektron çifti bulunduran sistemler için geçerlidir.

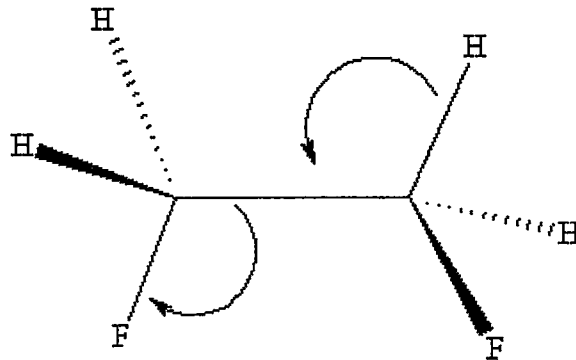
### 3.7.2 Gauche Etkisi

X-C-C-Y (X ve Y elektronik gruplar) şeklindeki sistemlerin gauche etkileşimlerinin en fazla olduğu konformasyonları tercih ettikleri gözlenmiştir.



Şekil 3.7 Gauche etkisinin Newman projeksiyonu ile gösterimi

X ve Y'nin elektronegatifliği arttıkça gauche konformasyonuna olan eğilim de artmaktadır. Dipol momentine göre anti konumun daha kararlı olması beklenirken, gauche konformasyonunun kararlı olmasının sebebi bağlanma ve anti bağlanma orbitallerinin etkileşmesidir.

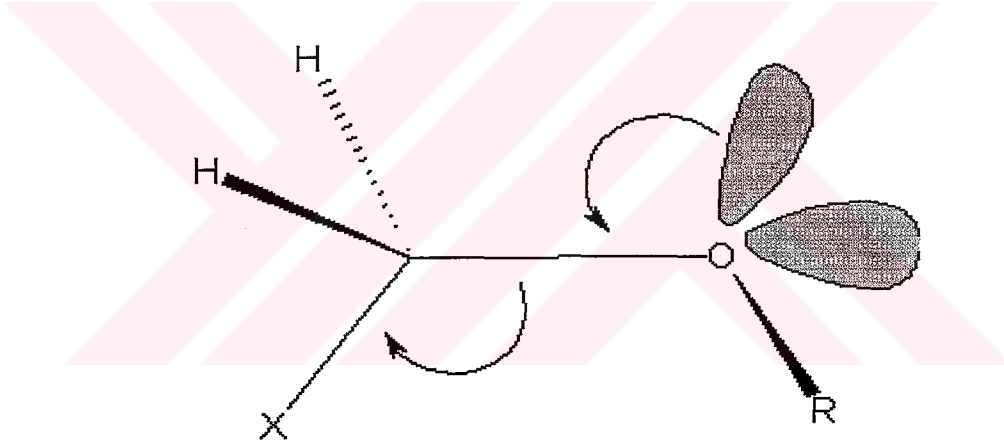


Şekil 3.8 Gauche etkisinde orbital etkileşmesi

Şekil 3.8'deki gibi 1,2-difloroetan gauche konformasyonunda, C-H bağlanma orbitalleri ile C-F antibağlanma orbitalleri etkileşir. Bu olayın gerçekleşmesi için F-C-C-H'in aynı düzlemde ve F ve H'nin zıt yönde durmaları gerekir ki bu konuma "antiperiplanar" duruş denir.

### 3.7.3 Anomerik Etki

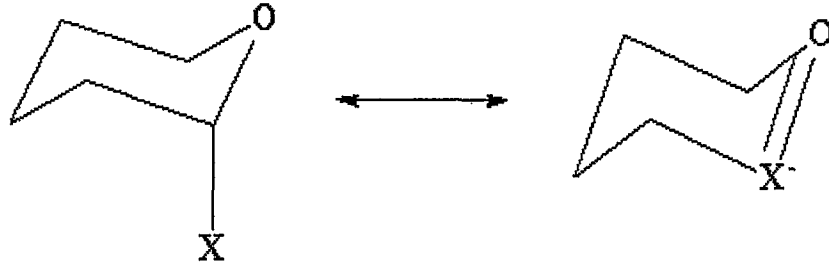
İlk defa karbohidratlarda tespit edilmiştir. R-O-C-X (X elektronegatif grup) atom sıralanışına sahip moleküllerde anomerik etki görünür. Bir piran halkasının birinci karbonuna bağlı elektronegatif bir süstitüentin aksiyel duruşu tercih etmesi "anomerik etki" olarak isimlendirilir.



Şekil 3.9 Anomerik etki ile oksijenin boş elektron çiftlerinin X süstitüentine elektron aktarımı

Şekildeki oksijenin boş elektron çiftlerinden biri, oksijen, karbon ve süstitüent birbirlerine antiperiplanar durumdadırlar. Gauche etkisinde açıkladığımız gibi ama burada C-H bağı yerine burada oksijen ve onun elektron çifti bulunur.

Anomerik etkinin temelinde de bu antiperiplanar sıralanış vardır. Anomerik etkiyi yaratan sebep oksijenin boş elektron çiftlerinden X süstitüentine doğru elektron aktarılmasıdır.



Şekil 3.10 Anomerik etkinin rezonans yapıları ile gösterimi

Bu şekilde görüldüğü gibi abartılı rezonansın direk kanıtları vardır. Örneğin; C-O bağının kısaldığı, C-X bağının uzadığı X-ray kristal yapı tayinlerinde gözlenmiştir.

### 3.7.4 Hidrojen bağı

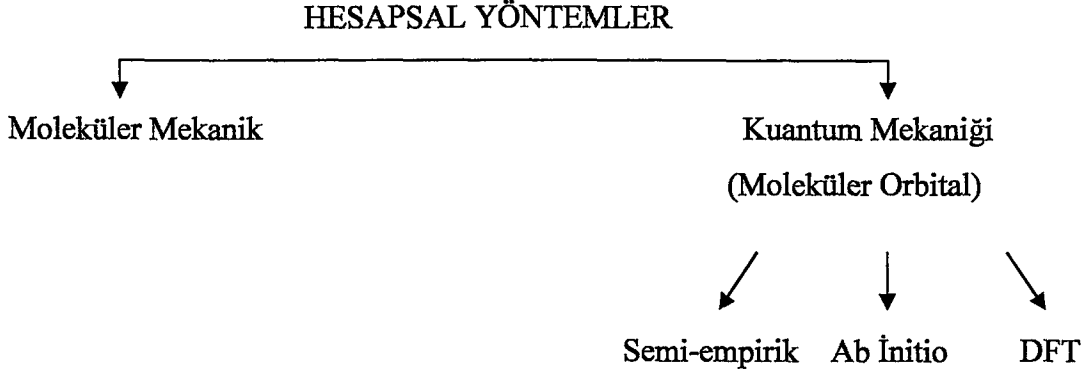
Konformasyonel dengelerde intramoleküler hidrojen bağı baskın olarak rol oynar. Hidrojen bağı elektronegatif bir atoma bağlı hidrojenin, yakınında bulunan diğer elektronegatif atomlar ile etkileşmesinden meydana gelir. Hidrojen bağının gerçekleşebilmesi için gerekli elektronegatiflik miktarını sağlayabilen atomlar F, O ve N 'dur.

### 3.7.5 Çözücü Etkisi

Çözücü ve çözünen arasındaki etkileşimlerden kaynaklanır. Temelinde ise elektrostatik etkileşimler yatar. Genellikle dipol momenti küçük olan konformerler dielektrik sabiti düşük olan çözücüler (apolar) içinde daha kararlıdır. Sonuç olarak konformasyonel dengenin yönü, molekülün içinde bulunduğu çözücünün çeşidine göre değişebilir.

#### 4. HESAPSAL YÖNTEMLER

Hesapsal yöntemler iki ana başlık altında incelenebilir.



##### 4.1 Moleküler Mekanik

Molekül yapılarını klasik mekanik yöntemlerle hesaplar. Moleküllü birbirlerine bağlanmış atomlar olarak düşünür ama bağlı olmayan atomlar arasındaki etkileşimleri de göz önüne alır. Molekülün içindeki atomların hareketlerinin potansiyel enerjisini (V) 5 katkıya göre hesaplar (Erdem, S.S., 2002).

$$V = V_{\text{gerilme}} + V_{\theta} + V_{\text{vdw}} + V_{\text{es}} + V_{\text{w}} \quad (4.1)$$

- $V_{\text{gerilme}}$  = Bağların esneyip gerilmesinden,  
 $V_{\theta}$  = Bağların bükülmesinden,  
 $V_{\text{vdw}}$  = Van der Walls etkileşimlerinden,  
 $V_{\text{es}}$  = Elektrostatik etkileşimden,  
 $V_{\text{w}}$  = Molekül içindeki tekli bağların dönmesinden,  
 kaynaklanan terimlerdir.

Molekül yapılarını hesaplariken klasik mekanik yöntemleri kullanır. Kuantum mekaniğinde elektronların hareketleri hesaplamalara dahil edilirken, moleküler mekanikte elektron hareketleri ihmal edilip; sistemin enerjisi çekirdeklerin pozisyonlarına göre hesaplanır. Bu yüzden önemli sayıda atom içeren moleküllerin hesaplamaları çok kısa sürede yapılabilir. Bununla beraber elektronik etkilerden kaynaklanan özellikler hakkında bilgi sağlamada yeterli değildir.

Moleküler mekaniği kullanan bir çok yöntem vardır. Her bir metod farklı kuvvet alanları kullanır. Her bir kuvvet alanı aşağıdaki parçalardan oluşur:

- 1- Moleküllerin potansiyel enerjilerinin molekülü oluşturan atomların yerlerine göre değişimini veren denklemler kümesi.
- 2- Aynı elementin değişik kimyasal ortamlarda özelliklerini içeren bilgiler.
- 3- Denklemlere ve atom çeşitlerine uyan deneysel parametreler. Bağ uzunlukları, bağ açıları gibi.

Moleküler mekanik elektronik etkileri parametrelerle hesaplamalara dahil eder. Ancak, elektronik etkilerin ağır bastığı özelliklerin açıklanmasında yetersizdirler.

Bir sistemin enerjisini ifade eden matematiksel denklemde:

Atomların bağlar etrafında gerilme ve bükülme enerjisi, atomların bağlar etrafında dönme enerjileri, bağ yapmayan etkilerin enerjileri, bazı deneysel parametreler, gibi ifadeler bulunur.

#### 4.2 Kuantum Mekaniği

Bu prensipleri kullanan hesaplama yöntemleri moleküler mekanik yöntemlerine nazaran çok daha karmaşık ve uzun hesaplamalar yaparlar. Kuantum mekaniğine dayalı yöntemler, modern elektronik yapı tespit etme yöntemleridir ve temelleri 1920 yılında Schrödinger tarafından öne sürülen denklem ile atılmıştır.

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

H= Hamilton operatörü

E= Enerji

$\Psi$ = Dalga fonksiyonu

Hamilton operatörü moleküldeki parçacıkların kinetik enerjisini ve bütün parçacıkların birbirleri arasındaki elektrostatik etkileşimleri simgeler.

Schrödinger denklemi hidrojen atomu için tam olarak çözülebilmektedir. Bu çözümler bizim çok aşına olduğumuz atomik orbitallerdir. (s, p, d,...) Bu denklemi çok elektronlu atomlar ve moleküller için kolayca yazabiliriz. Ancak tam olarak çözümlenebilmek şu an için imkansızdır. Bazı yaklaşımların yapılması ile çözümleri bulunabilir. Çok elektronlu Schrödinger denklemini daha basit ve pratik hale getiren üç önemli yaklaşım vardır ki bunları kullanan yöntemlere “Hartree-Fock modelleri” denir (Erdem, S.S., 2002).

#### 4.2.1 Hartree-Fock Modelleri

1. Yaklaşım: Çekirdek ve elektronların hareketlerini ayırır. Çekirdeğin hareketini elektronların yanında çok az olduğundan ihmal eder. Buna “Born- Oppenheimer” yaklaşımı denir. Schrödinger denkleminin kütlede bağımsız bu yeni şekline “elektronik Schrödinger denklemi” denir.

2. Hartree-Fock Yaklaşımı: Çok elektronlu dalga fonksiyonu, tek elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımlarının toplamları halinde yazılır ve bir determinanta dönüştürülür.(Slater determinanı)

n= elektron sayısı

$$\left. \begin{array}{l} X_i = \Phi(r)\alpha \\ X_i = \Phi(r)\beta \end{array} \right\} \text{Spin-orbitalleri}$$

$$\frac{1}{\sqrt{n!}} = \text{normalizasyon sabiti}$$

$X_i = X_1, X_2, X_3$  orbitaller

(n)=(1),(2),(3) elektronlar

$$\Psi_{\text{determinant}} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} X_1(1) & X_2(1) & X_3(1) & X_4(1) & \dots & X_n(1) \\ X_1(2) & X_2(2) & X_3(2) & X_4(2) & \dots & X_n(2) \\ X_1(3) & X_2(3) & X_3(3) & X_4(3) & \dots & X_n(3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ X_1(n) & X_2(n) & X_3(n) & X_4(n) & \dots & X_n(n) \end{vmatrix}$$

(4.3)

3. Her bir moleküler orbitalin atomik orbitallerin lineer kombinasyonu halinde düşünülmesi ( LCAO yaklaşımı ):

$$\psi_i = \sum_{\mu} C_{i\mu} \phi_{\mu} \quad (4.4)$$

$C_i$ =katsayılar

$\phi_{\mu}$ =atomik orbitaller (basis fonksiyonları da denir)

Bu yaklaşım sayesinde problem en iyi fonksiyonu bulmak yerine basitleşerek en iyi lineer katsayıları bulmak haline dönüşür.

$\phi_{\mu}$ 'yi s,p,d,f vs. gibi atomik orbitaller olarak düşünebiliriz. Aslında bunlar “Gaussian basis fonksiyonları” denilen fonksiyonların lineer kombinasyonlarıdır. Gaussian basis fonksiyonları x,y,z cinsinden polinomların  $r^2$ 'li bir exponeşiyel ile çarpımındırlar.

$$x^l y^m z^n \exp(a r^2) \quad (4.5)$$

a = sabit bir sayıdır ve fonksiyonun çapının büyüklüğünü gösterir. Polinomun derecesine göre bu fonksiyonlar s,p,d vs. diye isimlendirilir.

Üslerdeki tamsayıların (l,m,n) toplamları 0 ise, “s”

Üslerdeki tamsayıların (l,m,n) toplamları 1 ise, “p”

Üslerdeki tamsayıların (l,m,n) toplamları 2 ise, “d” vs. fonksiyonları oluşur(Hehre, W, J., 1986).

#### 4.2.2 Hartree-Fock “Self-Consistent Field” Metodu (HF-SCF)

Kuantum mekaniği prensiplerine dayanan hesapsal yöntemler HF-SCF metodunu kullanarak Schrödinger denklemini çözerler ve moleküllerin enerjilerini bulurlar. Bu denklemin çözümü çok zor olduğundan daha önce bahsettiğimiz bazı yaklaşımlar uygulanır.

Moleküler Hamilton genelleştirilerek şöyle yazılabilir.

$$\begin{aligned}
 H = & \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2} \sum_a \frac{1}{m_a} \nabla_a^2}_{1.\text{terim}} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2}_{2.\text{terim}} + \underbrace{\sum_a \sum_{b>a} \frac{Z_a Z_b e^2}{r_{ab}}}_{3.\text{terim}} - \\
 & \underbrace{\sum_a \sum_i \frac{Z_a e^2}{r_{ia}}}_{4.\text{terim}} + \underbrace{\sum_j \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}}_{5.\text{terim}}
 \end{aligned} \tag{4.6}$$

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

a,b çekirdekler  $Z_a, Z_b$  atom numaraları

i,j elektronlar  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

1.terim: Çekirdeklerin kinetik enerjilerine ait kısım.

2.terim: Elektronların kinetik enerjilerine ait kısım.

3.terim: Çekirdekler arası itme enerjisine ait kısım.

4.terim: Elektronlar ve çekirdeklerin çekimlerinin potansiyel enerjisine ait kısım.

5.terim: Elektronlar arası itmenin potansiyel enerjisine ait kısım.

Born-Oppenheimer yaklaşımı ile çekirdeklerin kinetik enerjisine ait terimler iptal edilerek denklem basitleştirilir ve elektronik Hamilton operatörü elde edilir.

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

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

Böyle hesaplamaların yapılabilmesi için ise “Self-Consistent Field” (SCF) metodu denilen iterativ işlemler gerçekleştirilir.

Bu işlemler, orbitalleri her döngüde geliştirerek, sonunda enerji sabit bir minimum değere ulaşana kadar devam eder. Ulaşılan bu son duruma “kendi içinde tutarlı” denir.

Enerjinin minimize edilmesi “varyasyon metodu” sayesinde olur.

$$E_0 = \frac{\int \psi_0^* H \psi_0 d\tau}{\int \psi_0^* \psi_0 d\tau} \quad (4.7)$$

$E_0$  = En düşük enerji

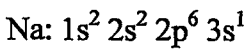
$\psi_0$  = Temel durum moleküler dalga fonksiyonu

Varyasyon metodu şu mantığa dayanır: Denklem 4.7 de  $\psi_0$  yerine herhangi bir başka moleküler dalga fonksiyonu koyarak enerji hesaplanırsa,

$$E_\psi = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (4.8)$$

elde edilen enerji,  $E_0$  ‘dan (yani molekülün temel durumdaki enerjisinden ) mutlaka daha büyük olacaktır. Varyasyon prensibi işte bu  $E_\psi \geq E_0$  ilişkisine dayanır. Bir çok dalga fonksiyonu tek tek yukarıdaki eşitliğe konarak karşılığındaki enerji bulunur. Denenen  $\psi$ ,  $\psi_0$ ’ a ne kadar yakın ise elde edilen  $E_\psi$  de  $E_0$  ‘ye o kadar yakındır.

Örneğin Na atomu için yukarıdaki işlem şöyle gerçekleşir:



3s orbitalindeki bir elektronu düşünelim. Bu elektronun Schrödinger denklemi yazılıp, varyasyon yöntemiyle enerjisi bulunur. Bulunan bu enerji başlangıçtaki tahmin edilen enerjiden farklı olacaktır. İşlem başka bir orbital ile tekrarlanır; mesela 2p. Schrödinger denklemi tekrar yazılır ama bu sefer denklemdeki elektron-elektron itişmesi terimi, geliştirilmiş 3s orbitalleri kullanılarak ayarlanır. Enerji tekrar hesaplanır ve 2p orbitalinin de geliştirilmiş şekli elde edilir. İşlem 2s ve 1s orbitalleri için de yapılır. Döngü bu şekilde devam eder, ve nihayet elde edilen enerji ve orbitaller bir önceki döngüdekinden farksız hale

gelir. Böylece her elektronun diğer bütün elektronların oluşturduğu statik alanda en iyi şekilde tarifi yapılır.

Bu tarif tekrar geriye elektronların alanına konularak sıradaki diğer bir elektronun en iyi tarifi yapılır ve işlem kendi içinde tutarlılığa ulaşana kadar devam eder (Yani enerji bir önceki dögünün enerjisiyle aynı olana kadar).

### 4.3 Ab İnitio Moleküler Orbital Teorisi

Ab initio moleküler orbital teorisi kuantum prensiplerinin direkt olarak uygulandığı hesapsal bir yöntemdir. Buna rağmen bazı yaklaşımlar kullanılarak işlemler basitleştirilmiştir. Hassas hesaplamaların yapılabildiği ama hesaplamaların çok zaman aldığı bir yöntemdir. En büyük avantajı, semi-empirik yöntemlerden daha güvenilir sonuçlar verebilmesidir. Zaman yönünden olumsuz bir özelliği bulunduğundan dolayı çalışılacak moleküller seçilirken az sayıda atom içermesine dikkat edilmelidir. Semi-empirik yöntemler gibi hesaplamalarında Born-Oppenheimer yaklaşımlarını kullanır. Ab initio hesapları yapabilen bilgisayar programları HF-SCF teorisini kullanarak schrödinger denklemini çözerler (Carey, F.A., 1985; Çınar, Z., 1994).

#### 4.3.1 Temel Kümeler

1951 yılında Roothan HF orbitallerinin, bilinen bazı fonksiyon kümelerinin lineer kombinasyonları şeklinde yazılabileceğini önerdi. Buna “Basis set, yani temel küme” denir.

Örneğin Li için HF 1s ve 2s orbitalleri şöyle yazılabilir.

$$f = \sum_i a_i x_i \quad g = \sum_i b_i x_i \quad (4.9)$$

$a_i$  ve  $b_i$  katsayılarıdır ve iterativ SCF işlemleri ile bulunur.  $X_i$  fonksiyon kümeleridir.

Bu fonksiyon kümelerine “temel fonksiyonlar” veya “temel kümeler” denir. 2 fonksiyon çeşidi vardır.

- 1- Slater tipi fonksiyonlar
- 2- Gaussian tipi fonksiyonlar

Molekül hesaplamalarında bu AO (atomik orbital) temel kümeleri optimize edilmelidirler. Bu da elektronik enerjinin varyasyon yöntemine göre minimize edilmesi ile sağlanır. Moleküler orbitaller (MO) bu atomik orbitallerin (AO) yani temel fonksiyonların kombinasyonundan elde edilir.

Basit HF modelinde, her atom üzerindeki temel fonksiyonlar mümkün olan en az sayıda ama varolan bütün elektronları bulundurabilecek ve küresel simetriyi sağlayabilecek kadardır. Yani moleküler orbitallerin esnekliği minimum seviyededir.

Eğer daha büyük temel kümeler kullanılırsa varyasyonla enerji minimizasyonu esnasındaki bulunabilecek uygun katsayıların sayısı artacağından moleküler orbitaller daha iyi tarif edilebilecektir.

Böylece temel kümeler genişletilerek moleküle daha çok esneklik kazandırılabilir ve daha doğru sonuçlar elde edilebilir.

4 seviye temel küme vardır:

- 1- Minimal Temel Küme (STO-nG) : STO-3G, STO-4G gibi.
- 2- Bölünmüş Valans Temel Kümesi : 4-21G, 6-31G gibi.
- 3- Polarizasyon Temel Kümesi : 6-31G\*, 6-31G\*\* gibi.
- 4- Difüzyon Fonksiyonları : 6-31+G\*, 6-31+G\*\* gibi.

Kullanılan temel küme daha çok fonksiyon içerdiğinde elektronların hareketlerindeki esneklik artmaktadır ve sonuçlar daha gerçeğe uygun çıkmaktadır.

Ab initio yöntemini basitleştirerek şöyle özetleyebiliriz; Bir sistemin enerjisi kabaca şu şekilde ifade edilir:

$$E_{\text{HF}} = \sum_{\mu\gamma} P_{\mu\gamma} H_{\mu\gamma} + \sum_{\mu\gamma\lambda\sigma} P_{\mu\gamma} P_{\lambda\sigma} (J_{\mu\gamma\lambda\sigma} - X_{\mu\gamma\lambda\sigma}) + V \quad (4.10)$$

H = elektronların kinetik enerjisi ile elektronlar ve çekirdekler arasındaki çekim gücünden doğan potansiyel enerjiyi kapsayan terimler

P = moleküler orbital katsayılarının karelerinin toplamından meydana gelen yoğunluk matrisi

$$P_{\mu\gamma} = 2 \sum_i^{\text{dolmuş MO'ler}} C_{i\mu} C_{i\gamma} \quad (4.11)$$

J = Elektronların birbirini itmesinden doğan potansiyel enerjiyi kapsayan terimler

X = Fiziksel bir anlamı yoktur. Dalga fonksiyonunu antisimetrik yapmak için gerekli matematiksel terimler. (Kuantum mekaniği kurallarına göre dalga fonksiyonunda bir elektron başka bir elektronla yer değiştirirse fonksiyonun işareti değişmelidir.)

V = Çekirdek çiftlerinin itişmesinden oluşan potansiyel enerjiye ait terimler

( Kinetik enerjileri Born-Openheimer yaklaşımı ile ihmal ediliyor).

Bilinmeyen moleküler orbital katsayılarını bulmak için bu formüldeki enerji her bir moleküler orbital katsayısına göre minimize edilir. Oluşan N sayıda denklem iteratif döngülerle çözümlenir. (N: basis set sayısı; yani LCAO formülündeki AO sayısı) N tane MO oluşturulur. Bunlardan en düşük n/2 tanesi elektronlarla doludur (n : toplam elektron sayısı), geri kalan n/2 tane MO ise boştur.

Yukarıdaki enerji ifadesinde hesaplanması en zor ve zaman alıcı terimler J ve X tir. J terimi hesaplanırken, herhangi bir elektronun hareket ederken, diğer elektronların hepsinin averajı ile itişerek potansiyel enerji yaratacağı düşünülür. Yani bu tek elektron haricindeki diğer elektronların hareketi ihmal edilip, basitleştirilerek o anda sabit durdukları farzedilir.

Özellikle aşağıdaki durumlarda sonuçlar hassas bulunmamaktadır : Yapılan birçok yaklaşım içinde en ciddi olanı ve yöntemin hassasiyetini azaltan bu yaklaşımdır. Molekülde anormal bağlanmalar varsa (örneğin çok gergin halkalar,geçiş metalleri kompleksleri vs. ) Molekül temel durumunda değilse (örneğin geçiş konumunda veya uyarılmış durumda ise)

Bunlara benzer durumların haricinde normal moleküller için HF-SCF sonuçları güvenilirdir. Ancak anormal moleküller ile çalışılırken elektron korelasyonunu da içeren hesaplar yapılmalıdır (Erdem, S.S., 2002).

#### 4.4 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)

DFT, atom ve moleküllerin elektronik yapılarını tespit etmek için ortaya çıkmış bir yaklaşımdır. DFT'nin oluşum fikri, toplam elektronik enerji ile toplam elektronik yoğunluk arasında bir ilişkinin varlığıdır. Hartree-fock hesaplamalarında N elektronlu bir molekülün dalga fonksiyonu N tane dalga fonksiyonundan oluşan bir kümenin Slater determinantı olarak ifade edilmektedir.

DFT ise tek elektronlu fonksiyonları içerir. Aynı zamanda toplam elektronik enerji ve elektron yoğunluk dağılımını hesaplar. DFT'nin ana fikri, molekülün elektronik enerjisinin molekülün elektron yoğunluğuyla ilişkisi olmasıdır.

DFT metodları elektronik enerjiyi birkaç terimin toplamı olarak tanımlarlar.

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (4.12)$$

$E^T$  = Elektronların hareketinden ortaya çıkan kinetik enerjiye ait terim

$E^V$  = Çekirdek-elektron çekimlerine ve çekirdek çiftlerinin itmesine ait potansiyel enerjiyi tanımlayan terimleri içerir.

$E^J$  = Elektron-elektron itmesine ait terim

$E^{XC}$  = Geriye kalan diğer elektron-elektron etkileşimlerini kapsar. Kısaca değişim-korelasyon terimi olarak adlandırılır.

$E^{XC}$  terimi genellikle “değişim” ve “korelasyon” olarak iki kısma ayrılır.

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (4.13)$$

$E^X(\rho)$  = Değişim Fonksiyonu

$E^C(\rho)$  = Korelasyon Fonksiyonu

Son yıllarda kullanılmaya başlayan DFT yöntemleri bazı yönleri ile Hartree-fock hesaplarına benzer. DFT'nin farkı ise hesaplamalarına elektron korelasyonunu dahil etmesidir. Ab initio yöntemleriyle elektron korelasyonunu hesaplamak oldukça zor olduğundan dolayı Hartree-fock teorisi bu etkiyi bir ortalama etkileşim olarak hesaplayabilir. DFT'nin en önemli özelliği, diğer yöntemlere göre çok kısa sürede elektron korelasyonu da yapan hesaplamaların hepsini içine almasıdır (Erdem, S.S., 2002).

## 4.5 Yarı Ampirik Yöntemler

### 4.5.1 Tarihçesi

1965'den önce sadece kalitatif  $\pi$  moleküler orbital yöntemleri vardı. Bugün kullandığımız modern yöntemlerin gelişiminde büyük rol oynayan  $\pi$  moleküler orbital yöntemleri, günümüzde artık tamamıyla valans elektron yöntemleri ile yer değiştirmiştir. Bu yöntemler arasında 1952 yılında Dewar tarafından geliştirilen PMO teorisi oldukça önemlidir (Stewart, J.J.P., 1990).

Bu yöntemin hassasiyeti, 20 konjuge hidrokarbon için yapılan hesap sonucunda, atomizasyon ısısındaki 6,5 kcal/mol'lük ortalama hata ile ölçülebilir. 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 oldukça kısıtlıydı.

Dewar'ın PMO teorisinin başarısı, bilgisayarların gelişimi ile tüm valans elektronları yönteminin pratik bir yöntem olacağına dikkati çekmiştir (Dewar ve Thiel, 1977).

PMO teorisi sadece  $\pi$  sistemi için kullanılan bir yöntemdir. Başlangıçta Hückel teorisinin de bir  $\pi$  yöntemi olduğu düşünülürse bu yöntemin “Genişletilmiş Hückel Yöntemi” adı ile  $\sigma$  bağlarına da uygulanabilmesi PMO yönteminin de geliştirilebileceğini ortaya koyar.

Elektronik yapıları incelemek üzere o yıllarda geliştirilmiş bu iki yöntem hariç tutulursa kantitatif yöntem olarak geriye sadece ab initio yöntemler kalır. Bu yöntemler toplam enerjileri verirler. İlk kullanılan ab initio yöntemleri oluşum ısıları yerine toplam enerjileri vermekteydiler. Çünkü ilk zamanlarda bu yöntemlerin amacı küçük sistemler için minimum toplam enerjiyi bulmaktı.

Hem deneysel hemde teorik tarafları olan hesap yöntemlerine genel olarak “Yarı ampirik yöntemler” denir. Yarı ampirik yöntemler oluşum ısılarını 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.

Gelişim sırasına göre yarı ampirik yöntemleri şöyle özetleyebiliriz:

#### **4.5.2 CNDO (Diferansiyel çakışmanın tümüyle ihmali)**

Elektron itişimi ile ilgili integralleri hesaplariken atomik orbitallerin küresel simetriye sahip olduğunu varsayar (Zerner, M.C., 1990).

#### **4.5.3 INDO (Diferansiyel çakışmanın kısmi ihmali)**

Diferansiyel çakışmanın tümüyle ihmal edilmesi radikallerdeki değişik spin durumları arasındaki farkı gösteremez. Bu eksikliği gidermek amacıyla diferansiyel çakışmanın tümüyle değil kısmen ihmal edilmesinin daha doğru olacağı öne sürülmüştür. Bu yöntemde CNDO'daki tek merkezli iki elektron integrallerinin birbirine eşit olması kısıtlaması ortadan kaldırılmıştır. Tüm INDO yöntemleri, ağır bir atom için beş tane iki elektron bir merkez integraline sahiptirler. INDO yönteminde rezonans integrali katkıda bulunan iki atomik orbitalin  $\beta$  teriminin bir ortalamasıdır (Stewart, J.J.P., 1990).

#### **4.5.4 NDDO (İki atomlu diferansiyel çakışmanın ihmali)**

CNDO ve INDO metodunu geliştirerek atomik orbitallerin yönlerini de hesaba katar. Bu yaklaşım sistemdeki tüm ağır atomlar için iki elektron iki merkez integrallerinin sayısını 100 katı kadar arttırmıştır.

Her ağır atomda dört tane valans atomik orbitali bulunur bu da on ayrı çift demektir. Sonuç olarak her iki atom için yüz tane dört atomik orbital serisi meydana gelir (Stewart, J.J.P., 1990).

Bu metodlar J.A. Pople ve grubu tarafından geliştirilmiştir. Amaçları, molekül geometrisi ve oluşma ısılarından ziyade elektronik özellikleri doğru hesaplayabilmektir. Bu metodlar moleküler geometrileri oldukça doğru hesaplayabilmektedir. Ama bağlanma enerjilerini hesaplamada zayıftırlar (Erdem, S.S., 2002).

#### **4.5.5 MINDO (Değiştirilmiş INDO)**

Bağlanma enerjilerini de yeterince hassas hesaplayabilen bir yöntem geliştirmek isteyen Dewar ve grubu 1969'da MINDO metodunu buldular. Hesaplanan oluşma ısını deneysel verilere uyduracak şekilde parametreler kullandılar. Oluşma ısılarının hesaplamaları yeterince iyileştirildi. Ancak molekül geometrileri yeterince hassas hesaplanamıyordu. Bu yöntemin MINDO/2, MINDO/3 vs. gibi çeşitleri vardır.

#### **4.5.6 MNDO (İki atomlu çakışmanın geliştirilmiş ihmal)**

Bu metod NDDO'nun devamı niteliğinde olup metallerde parametrize etti. Ancak MNDO moleküller arası hidrojen bağlarını hesaplamada başarısız oldu. Rezonans integralinde ve çekirdek-çekirdek itmesinde iki atomlu parametreleri kullanmak yerine, MNDO tamamen tek atomlu parametreleri kullanmaktadır (Clark, T., 1985).

#### **4.5.7 Austin Modeli :1(AM1)**

MNDO yönteminin hidrojen bağlarını hesaplayamaması yöntemin biyolojik açıdan ilginç sistemlere uygulanmasını olanaksız kılar. 1985 yılında bu eksikliği gidermek için Dewar ve grubu MNDO'nun geliştirilmiş bir versiyonu olan AM1 (Austin Model 1) metodunu geliştirdiler (Zerner, M.C., 1990).

#### **4.5.8 Parametrik Yöntem 3 (PM3)**

Son yıllarda parametrelerin optimize edilmesi üzerinde çalışılmış ve yeni bir yöntem elde edilmiştir (Zerner, M.C., 1990).

PM3, MNDO ve AM1'daki hataları büyük ölçüde azalttı. Oluşma ısıları, molekül geometrileri, dipol momentler ve hidrojen bağlarının hassaslığını kaybetmeden hesaplayabilmektedir.

#### 4.5.9 Yarı Ampirik Yöntemlerin Kıyaslanması

Yarı-empirik yöntemler ab initio yöntemleri kadar hassas değildirler. Bu yüzden sayısal değerlendirmeler yerine nitel yorumlar yapmak daha doğrudur. Her yöntemi kullanırken bu yöntemlerin birbirlerine göre zayıf ve kuvvetli oldukları özelliklerini bilmek gerekir.

Örneğin, MNDO/3 karbokasyonlar ve polinitro sistemleri için MNDO ve AM1'den daha iyi sonuçlar verir. MNDO/3 kullanıldığında ortalama hata 3.5 kcal/mol, MNDO kullanıldığında 13.7 kcal/mol olmaktadır.

Birçok deneysel ve yüksek seviyeli ab initio sonuçlarını yarı-empirik hesapların sonuçları ile karşılaştırıldığında şu genellemeler yapılabilir:

En son geliştirilen üç model de MNDO, AM1, PM3 genellikle normal durumdaki denge geometrilerin tespiti için uygundur. Molekülde ağır atomlar bulunduğunda, bağ uzunlukları ve açılarını üçüde benzer hatalarla hesaplarlar.

Yapı tespit edilmesinde PM3 genellikle üç yarı-empirik model arasında en iyisidir. Özellikle periyodik cetvelin ikinci sırasındaki ve daha ağır elementler için AM1 ve MNDO'dan daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür.

Yarı-empirik yöntemlerin hepsi, normal ve nötral moleküllerle kıyaslandığında iyon ve serbest radikal halindeki molekülleri hesaplamada daha az başarılıdır. Ayrıca MNDO ve AM1 hidrojen bağı içeren sistemlerin tarifinde yeterince güvenilir değildirler. PM3 daha başarılıdır.

Her yarı-empirik metodun kendine özgü bir yanı vardır. Örneğin PM3'ün amidlerin düzlemselliğini iyi bulamadığı ve bağlı olmayan hidrojenler arasındaki zayıf çekimleri iyi gösteremediği bilinmektedir. Genelde bu bilinen problemler çok sınırlı ve özel çeşit moleküllerde ortaya çıkar. Asıl nedeni ise böyle moleküllerin iyi parametrize edilmemiş olmasıdır.

## 4.6 Hesapsal Yöntemlerle Neler Hesaplanabilir?

### 4.6.1 Tek Nokta Enerji

Bir molekülün belli bir duruşunun o noktadaki enerjisidir. Molekül gerçekte o şekilde durmuyor olabilir ama bazı durumlarda karşılaştırmalar yapmak için molekülün geometrisi dondurularak enerji hesaplanır. Ayrıca çok yüksek seviyeli ve çok zaman alan Ab initio hesapları da bu şekilde yapılabilir.

### 4.6.2 Geometri Optimizasyonu

Molekülün başlangıçta programa tanımlanan geometrisini serbest bırakarak programın molekülü en kararlı halindeki geometrisine getirmesini sağlamaktadır.

### 4.6.3 Spektrum Bilgisi

NMR, IR, Raman spektrumlarındaki bilgiler elde edilebilir. Örneğin frekans hesapları yaptırılarak titreşim, dönme vs. frekansları bulunur.

### 4.6.4 Konformasyonel Analiz

Esnek moleküllerde ve tekli bağların serbest dönmesi sonucu oluşan konformasyonların enerji ve geometrileri tespit edilerek en kararlı ve kararsız olanlar bulunur.

### 4.6.5 Termokimya

Moleküllerin termokimyasal özellikleri,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  vs. hesaplanabilir.

### 4.6.6 Reaksiyon Kinetiği

Bir reaksiyon süresince oluşan geçiş konumları, ara ürünler ve ürünlerin geometri ve enerjileri bulunarak aktivasyon enerjisi tespit edilebilir. Böylece bir reaksiyonun hızlı mı yavaş mı olacağı veya gerçekleşip gerçekleşmeyeceği anlaşılır.

### 4.6.7 Reaktivlik

HOMO-LUMO prensipleri, elektron yoğunlukları, bağ mertebeleri, elektrostatik potansiyel vs. gibi kavramlar kullanılarak moleküllerin reaktivlikleri tespit edilebilir.

#### 4.7 Programlar Nasıl Çalışır?

Ab initio ve yarı-ampirik programların ana stepleri birbirine çok benzer. Programlar özel anahtar kelimeler kullanılarak kontrol edilir. Anahtar kelimeler ve molekülün geometrisi oluşturulan input dosyasına yazılır. Programlar input dosyasından bu verileri aldıktan sonra:

Bu geometriden yararlanarak atomların x, y, z kartezyen koordinatları, atom numaraları, toplam elektron sayısı vs. bulunur.

Programlar başlangıç tahminini kullanarak SCF hesaplarına başlarlar. SCF denklemlerinin çözümleri her döngüde geliştirilerek elektronik enerji minimum değere gelene kadar devam eder. Bu noktaya "convergence" denir. Yani kendi içinde tutarlı durum denir.

Her çekirdek için atomik orbitaller tayin edilir. Yarı-ampirik programlar bu işi yaparken önceden belirlenmiş parametreler kullanarak atomik orbitallerin şekillerini ve enerjilerini belirlerler. Ab initio programları ise basis setler (temel kümeler) kullanırlar.

Ab initio programları 2. stepten sonra, daha sonra hesaplamalarda kullanacağı birçok integrali hesaplar.

Her iki yöntem de SCF hesaplarının başlangıç noktası olarak kullanılmak üzere bir küme deneme moleküler orbital üretmek başlangıç tahmini yapar. Bunun için birçok olasılık vardır. Yarı-ampirik yöntemler genellikle elektronları atomik orbitallere eşit olarak bölerler ve daha doğru MO'lar bulma işini SCF işlemlerine bırakırlar. Ab initio programları ise genelde, gelişmiş Hückel hesapları yaparak bunları başlangıç tahmini olarak kullanırlar.

#### 4.8 Programa Molekülün Tanıtılması

Kartezyen koordinatları:

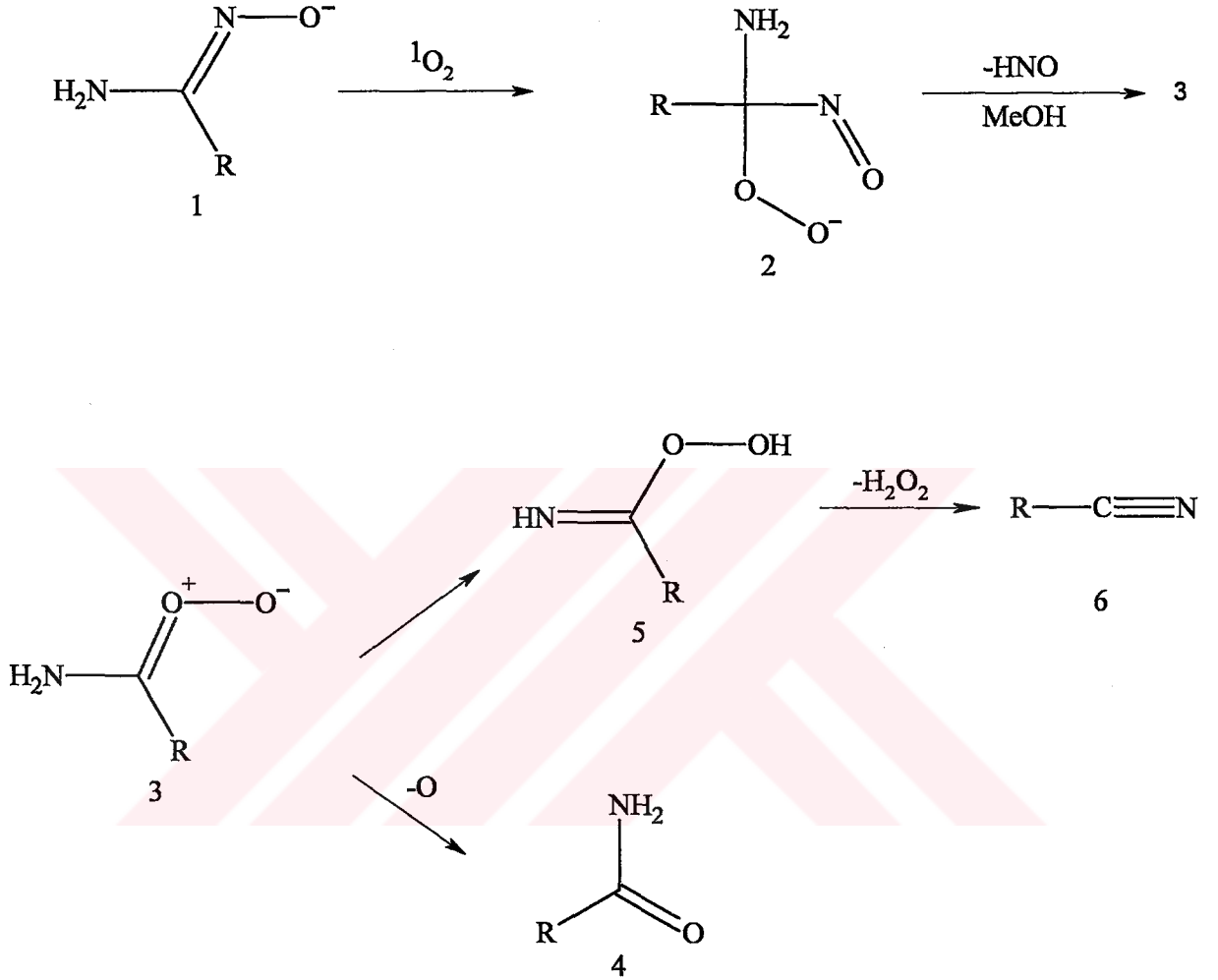
Atomların x, y, z koordinat ekseninde durdukları noktalar belirtilerek molekül tanımlanır.

İnternal koordinatlar:

Geometri Z-matrisi denilen bir matrisle tanımlanır. Bu matris atomların buldukları noktaları, atom numarası, bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açısı kullanarak geometriyi tarif etmenin bir yoludur.

Spartan, Hyper-Chem, Gauss-view gibi programlar yardımıyla molekülün geometrisi ekrana çizilerek programa tanıtılır. Bu çalışmalar eğitim amaçlı kurumlarda tercih edilmektedir.

## 5. KURAMSAL ÇALIŞMA



Şekil 5.1 Karbon-azot çifte bağına içeren amidoksimlerin singlet oksijen ile oksidatif yarılmalarının aşamaları

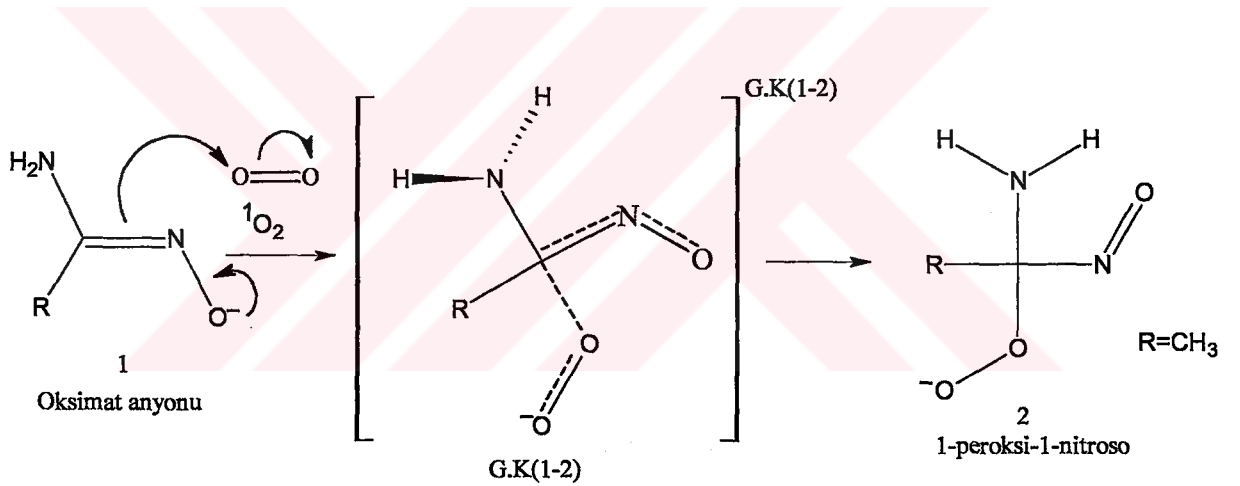
Şekil 5.1’de gösterilen 5 reaksiyon hesapsal yöntemlerle modellendi. Her bir tepkime için tepkenler, geçiş konumu ve ürünlerin enerji minimizasyonu ve geometri optimizasyonu yapıldı. Optimize olmuş yapıların reaksiyon koordinatında hangi bölgelere karşılık geldiğini tanımlayabilmek için frekans hesaplamaları yapıldı. Bütün yapılar konformasyon taraması uygulandı ve en kararlı konformasyonları tespit edilerek kullanıldı.

Karbon-azot çift bağına içeren singlet oksijen reaksiyonları incelendi. Oksimat anyonundan başlayarak 4 ve 6 nolu amit ve nitril yapıları elde edildi. Her tepkime için geçiş konumları da hesaplandı. Bilgisayar yardımıyla yapılan bu teorik çalışmada Spartan Pro ve Spartan 04 adlı

programlar kullanıldı. Hesaplamalar için öncelikle semi-empirik PM3 yöntemi ile bütün yapılar optimize edilerek tanımlandı. Daha sonra daha üst seviyeli yöntemlerden ab initio ve DFT-B3LYP denendi. Ancak bu yöntemler ile tepkimelere ait doğru geçiş konumlarını elde edebilmekte birçok problemler yaşandı. Çalışılan 5 tepkime arasından yalnızca 3→4, 3→5 ve 5→6 için doğru geçiş konumları optimize edilebildi. Bu nedenle yalnız bu üç tepkime Hartree-Fock ve DFT yöntemi ile de çalışıldı.

Ayrıca, optimize edilen bütün yapılar için sıfır-nokta enerjileri ve oda sıcaklığında ve 1 atm basınçta termodinamik özellikleri de hesaplandı. Bu değerler kullanılarak tepkimelerin Gibbs serbest enerjileri ( $\Delta G_{rxn}$ ) ve serbest aktivasyon enerjileri ( $\Delta G^\ddagger$ ) de hesaplandı.

### 5.1 Oksijenlenme Basamağı (1→2)



Burada oksimat anyonuna singlet oksijen katılarak 1-peroksi-1-nitroso bileşiği elde edilmektedir. Tepkimeyi kuramsal olarak çalışabilmek için girenler ve ürünler arasında bir geçiş konumu bulma zorunluluğu vardır. Öncelikle, oksimat anyonu, singlet oksijen ve 1-peroksi-1-nitroso bileşiklerinin yapıları optimize edildi.

Geçiş konumunu bulurken, dikkat edilmesi gereken nokta; reaksiyon koordinatı boyunca 1 ve 2 nolu yapıların arasında bulunacak bir geçiş konumunu sağlamaktır.

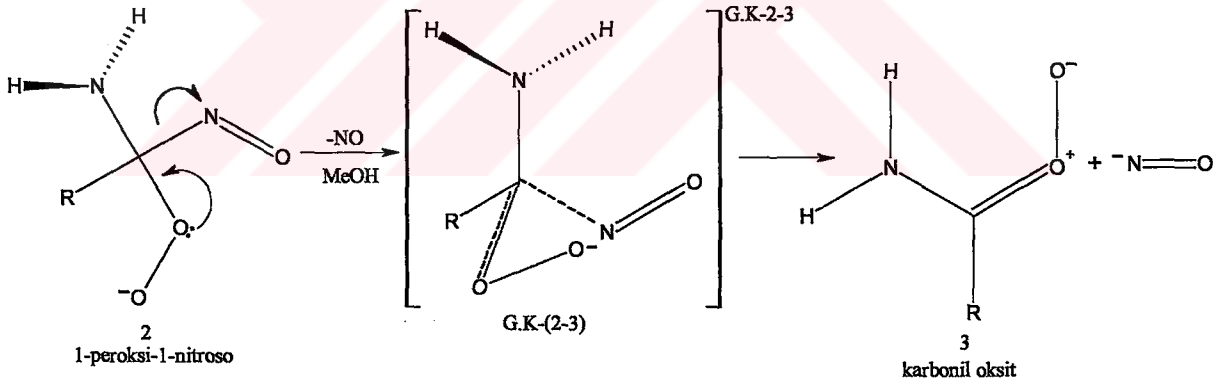
Singlet oksijen geçiş konumunda oksimat anyonuna yaklaşmış ve karbon-oksijen arasında bağ oluşmaya başlamıştır. Buna paralel olarak yapıdaki diğer değişiklikler şunlardır:

1 nolu yapıdaki karbon-azot çifte bağı( $\pi$  bağı) koparak, azot-oksijen arasında yeni bir  $\pi$  bağı oluşmaktadır.

Geçiş konumları oluşturulurken, yeni oluşmaya başlayan karbon-oksijen bağının uzunluğu, ortalama karbon-oksijen tekli bağ uzunluğundan daha uzun olacak şekilde  $2.000 \text{ \AA}$  değerine sabitlendi. Benzer şekilde karbon-azot ve azot-oksijen uzunlukları tekli ve çift bağ arasında olacak şekilde sırasıyla  $1.350 \text{ \AA}$  ve  $1.280 \text{ \AA}$  değerlerinde sabit tutuldu. Yapı önce bu şekilde optimize edildi. Daha sonra sabitlenmiş uzunluklar serbest bırakılarak tam optimizasyon yapıldı. Elde edilen geçiş konumuna frekans hesabı uygulandı.

Tek bir sanal frekansı ( $-168.00$ 'de) ve bu titreşimin animasyonu ile geçiş konumu karakterize edildi. Titreşim sırasında hareket eden bağların reaksiyonda oluşmaya ve kırılmaya başlayan bağlar olduğu gözlemlendi.

## 5.2 Karbonil Oksit Oluşma Basamağı veya $\text{NO}^-$ Eliminasyonu (2 $\rightarrow$ 3)



Burada 1-peroksi-1-nitroso bileşiğinden methanol içerisinde  $-\text{NO}$  ayrılmasıyla karbonil oksit elde edilmektedir. Tepkimeyi kuramsal olarak çalışabilmek için iki yapı arasında bir geçiş konumu bulma zorunluluğu vardır.

Geçiş konumu bulurken, dikkat edilmesi gereken nokta; reaksiyon koordinatı boyunca 2 ve 3 nolu yapıların arasında bulunacak bir geçiş konumunu sağlamaktadır.  $\text{NO}$  geçiş konumunda 1-peroksi-1-nitroso bileşiğinden ayrılmak için uzaklaşmış ve karbon-azot arası bağ kopmaya başlamıştır. Buna paralel olarak yapıdaki değişiklikler şunlardır:

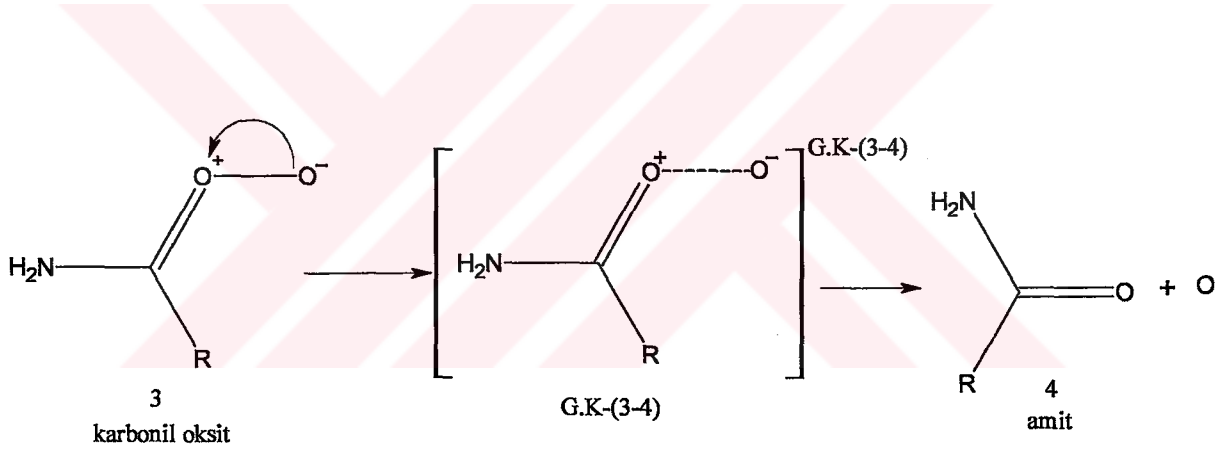
2 nolu yapıda karbon-azot arasındaki  $\sigma$  bağı koparak, aynı şekilde karbon-oksijen arasında yeni bir  $\pi$  bağı oluşmaktadır.

Geçiş konumları oluşturulurken yeni oluşmaya başlayan karbon-oksijen bağının uzunluğu, ortalama karbon-oksijen tekli bağ uzunluğundan daha kısa olacak şekilde  $1.250 \text{ \AA}$  değerine sabitlendi.

Benzer şekilde karbon-azot bağ uzunluğu tekli bağdan daha uzun olacak şekilde  $1.650 \text{ \AA}$  değerinde sabit tutuldu. Yapı önce bu şekilde optimize edildi. Daha sonra sabitlenmiş uzunluklar serbest bırakılarak tam optimizasyon yapıldı. Elde edilen geçiş konumuna frekans hesabı uygulandı.

Tek bir sanal titreşim frekansı ( $-534.68$ 'de) ve bu titreşimin animasyonu ile geçiş konumu karakterize edildi. Titreşim sırasında hareket eden bağların reaksiyonda oluşmaya ve kırılmaya başlayan bağlar olduğu gözlemlendi.

### 5.3 Oksijen Atomu Kaybı (3→4)



Burada, karbonil oksit bileşiğinden oksijen atomu kaybıyla amid yapısı elde edilmektedir. Oksijen atomları arasındaki bağ kırılarak elektronlar (+) yüklü oksijene akmaktadır. Tepkimeyi kuramsal olarak çalışabilmek için iki yapı arasında bir geçiş konumu bulma zorunluluğu vardır.

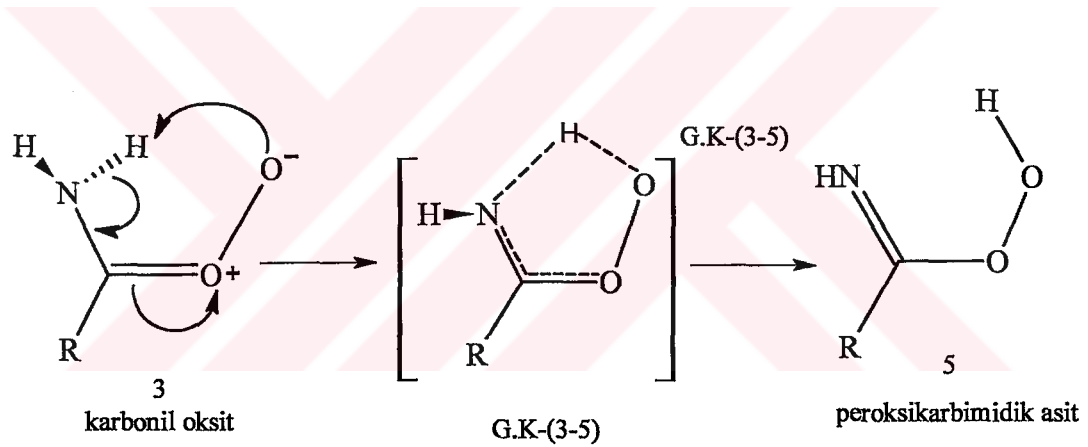
Geçiş konumu bulurken, dikkat edilmesi gereken nokta; reaksiyon koordinatı boyunca 3 ve 4 nolu yapıların arasında bir geçiş konumunu sağlamaktır. Oksijen atomu geçiş konumunda karbonil oksit yapısından ayrılmak için uzaklaşmış ve oksijen-oksijen arası bağ kopmaya başlamıştır.

Geçiş konumu oluşturulurken, yeni oluşan yapıyı elde etmek için sadece oksijen-oksijen bağının uzunluğu, ortalama oksijen-oksijen tekli bağ uzunluğundan daha uzun olacak şekilde  $1.600 \text{ \AA}$  değerine sabitlendi.

Yapı önce bu şekilde optimize edildi. Daha sonra sabitlenmiş değer uzunluğu serbest bırakılarak tam optimizasyon yapıldı. Elde edilen geçiş konumuna frekans hesabı uygulandı.

Tek bir sanal titreşim frekansı(-353.00'de) ve bu titreşimin animasyonu ile geçiş konumu karakterize edildi. Titreşim sırasında hareket eden bağın reaksiyonda kırılmaya başlayan bağ olduğu gözlemlendi

#### 5.4 Karbonil Oksidin Peroksikarbimidik Aside İzomerleşmesi (3→5)



Burada, karbonil oksit yapısı tautomerizasyonla peroksikarbimidik asit yapısına dönüşmektedir. Tepkimeyi kuramsal olarak çalışabilmek için iki yapı arasında bir geçiş konumu bulma zorunluluğu vardır.

Geçiş konumu bulurken, dikkat edilmesi gereken nokta; reaksiyon koordinatı boyunca 3 ve 5 nolu yapıların arasında bulunacak bir geçiş konumunu sağlamaktadır. Azota bağlı hidrojenlerden biri (-) yüklü oksijene yaklaşarak oksijen-hidrojen bağı oluşmaya, azot-hidrojen bağı ise kopmaya başlamıştır. Buna paralel olarak elektronların şekilde gösterildiği gibi yer değiştirmesi sonucunda yapıdaki diğer değişiklikler şunlardır:

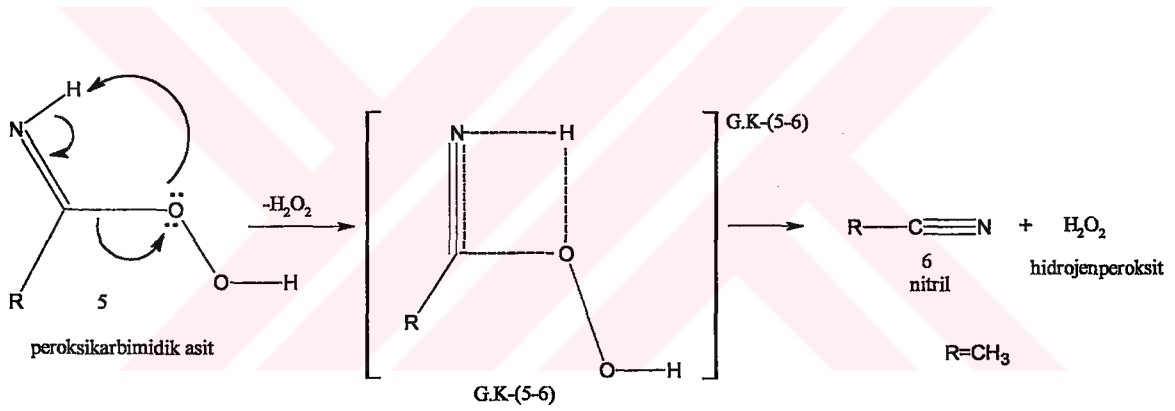
3 nolu yapıda karbon-azot arasında yeni bir  $\pi$  bağı oluşmakta, aynı şekilde karbon-oksijen arasında  $\pi$  bağı kopmaktadır. Geçiş konumları oluşturulurken, tautomerizasyonla yeni

oluşmaya başlayan oksijen-hidrojen bağının uzunluğu, ortalama tek bağ uzunluğuna yakın  $1.000 \text{ \AA}$  değerine, kırılmaya başlayan azot-hidrojen bağı ise  $1.023 \text{ \AA}$  değerine sabitlendi.

Benzer şekilde, karbon-oksijen arasındaki uzunluk çift ve tekli bağ arasında olacak şekilde  $1.350 \text{ \AA}$ , karbon-azot bağını  $1.320 \text{ \AA}$  değerlerinde sabit tutuldu. Yapı önce bu şekilde optimize edildi. Daha sonra sabitlenmiş uzunluklar serbest bırakılarak tam optimizasyon yapıldı. Elde edilen geçiş konumuna frekans hesabı uygulandı.

Tek bir sanal titreşim frekansı ( $-2277.53$ 'de) ve bu titreşimin animasyonu ile geçiş konumu karakterize edildi. Titreşim sırasında hareket eden bağların reaksiyonda oluşmaya ve kırılmaya başlayan bağlar olduğu gözlemlendi.

### 5.5 Hidrojen Peroksit Kaybı ile Nitril Oluşumu (5→6)



Burada, peroksikarbimidik asit yapısından hidrojen peroksit ayrılarak nitril yapısı elde edilmektedir. Bunun gerçekleşebilmesi için elektronlar 5 numaralı yapıdaki okların yönünde hareket etmelidir. Oksijenin eşleşmemiş elektronları azotun protonunu kopararak yeni bir H-O bağının oluşmasını sağlar. Kopan N-H bağının elektronları N=C bağına akarak N≡C oluşturur. Bunun sonucunda C-O bağı kırılmak zorunda kalır ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> olarak ayrılır.

Geçiş konumunu bulurken, dikkat edilmesi gereken nokta; 5 ve 6 nolu yapılar arasında bulunacak bir geçiş konumunu sağlamak, Azot-hidrojen bağındaki hidrojen karbon-oksijen bağındaki oksijene yaklaşarak oksijen-hidrojen bağı oluşmaya başlamıştır. Buna paralel olarak yapıdaki diğer değişiklikler şunlardır:

Beş (5) nolu yapıda karbon-azot arasında bir üçlü bağ oluşmakta ve karbon-oksijen arasındaki bağ kopmaktadır. Geçiş konumları oluşturulurken, yeni oluşmaya başlayan oksijen-hidrojen bağı  $1.219 \text{ \AA}$  değerinde ve azot-hidrojen bağı ise  $1.500 \text{ \AA}$  değerine sabitlendi.

Benzer şekilde; karbon-azot bağı çift ve üçlü bağ arasında olacak şekilde  $1.260 \text{ \AA}$  değerinde ve karbon-oksijen bağı ise kopmasını sağlamak amacıyla  $1.434 \text{ \AA}$  değerinde sabit tutuldu. Yapı önce bu şekilde optimize edildi. Daha sonra sabitlenmiş uzunluklar serbest bırakılarak tam optimizasyon yapıldı. Elde edilen geçiş konumuna frekans hesabı uygulandı.

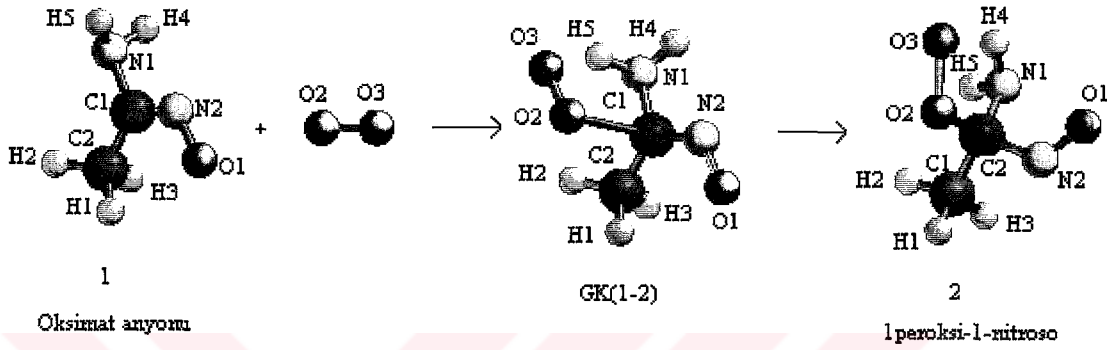
Tek bir sanal titreşim frekansı ( $-1802.32'$ de) ve bu titreşimin animasyonu ile geçiş konumu karakterize edildi. Titreşim sırasında hareket eden bağların reaksiyonda oluşmaya ve kırılmaya başlayan bağlar olduğu gözlemlendi.



## 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

### 6.1 Sonuçlar

#### 6.1.1 1-2 Reaksiyon Basamağına Ait PM3 Sonuçları



Şekil 6.1 1-2 Basamağına ait reaksiyon mekanizması

$$\Delta H_f(\text{girenler}) = \text{oksimat anyonu} + \text{oksijen} = -19.178 + 18.384 = -0.794 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_f(\text{G.K}) = 1.974 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_f(\text{ürünler}) = -24.140 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{\text{rxn}} = \Delta H_{\text{ürünler}} - \Delta H_{\text{girenler}} = -24.140 - (-0.794) = -23.346 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H^\ddagger = H_{\text{G.K}} - H_{\text{girenler}} = 1.974 - (-0.794) = 2.768 \text{ kcal/mol}$$

$$G_{\text{girenler}} = \text{oksimat anyonu} + \text{oksijen} = 128.5138 \text{ kJ/mol} + (-38.7207 \text{ kJ/mol}) = 89,9456 \text{ kJ/mol}$$

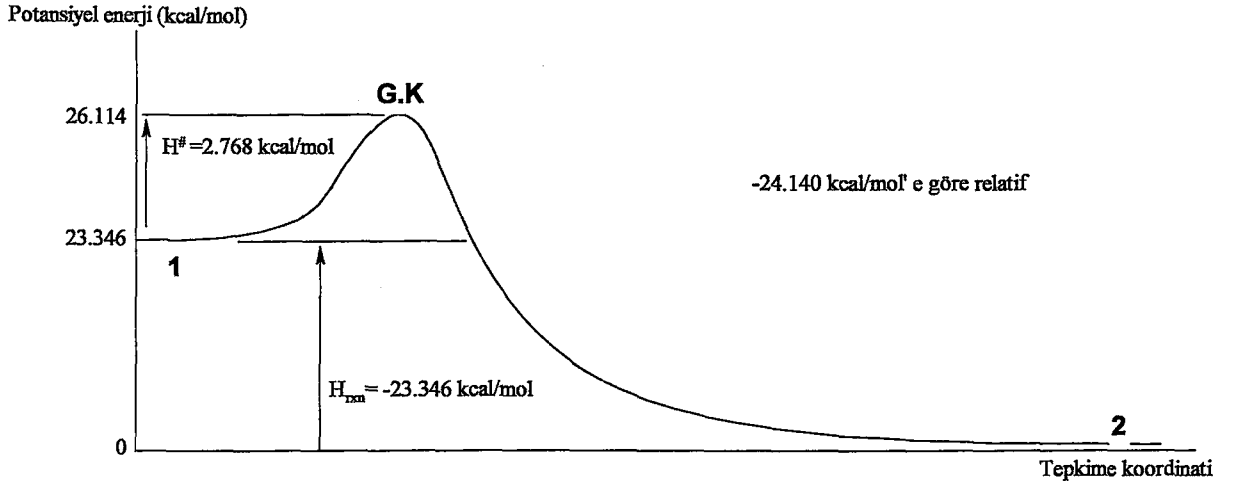
$$G_{\text{girenler}} = 21.4816 \text{ kcal/mol}$$

$$G_{\text{G.K}} = 135.4988 \text{ kJ/mol} = 32.0387 \text{ kcal/mol}$$

$$G_{\text{ürünler}} = 138.1021 \text{ kJ/mol} = 33.0387 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G_{\text{rxn}} = \Delta G_{\text{ürünler}} - \Delta G_{\text{girenler}} = 33.0387 - 21.4816 = 11.5571 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G^\ddagger = G_{\text{G.K}} - G_{\text{girenler}} = 32.0387 - 21.4816 = 10.9343 \text{ kcal/mol}$$



Şekil 6.2 1-2 Reaksiyon basamağına ait potansiyel enerji-tepkime koordinatı grafiği

Yapılan hesaplamaların sonuçlarına göre, şekil 6.2'den de görüldüğü gibi 1→2 tepkimesine ait reaksiyon entalpisi (-) değerdedir ve tepkime ekzotermiktir. Diğer bir yandan tepkime bimoleküler olduğundan entropi etkisi de önem kazanır. İki farklı molekül etkileşerek tek bir ürüne dönüştüğünde tepkime sırasında düzensizlik azalır.  $\Delta S(\text{ürünler}) < \Delta S(\text{girenler})$  olacağından  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  formülüne göre  $\Delta G(\text{ürün}) > \Delta G(\text{giren})$  olur. Bundan dolayı tepkimenin serbest enerjisi (+) bir değer olarak bulunmuştur.

PM3 sonuçlarına göre, 1→2 tepkimesi için aktivasyon entalpisi çok küçük bir değer olduğundan, tepkimenin enerji engelini aşmak oldukça kolaydır. Entropi ve sıcaklık etkisini de dikkate almak için 25 °C sıcaklık ve 1 atm basınç koşullarında termodinamik büyüklükler de hesaplanarak Gibbs aktivasyon enerjisi 10.9343 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Entropi etkisinden dolayı,  $\Delta G_{\text{GK}} > \Delta G_{\text{giren}}$  olacağından  $\Delta G^{\#}$ ,  $\Delta H^{\#}$  'dan daha büyük bir değer olarak bulunmuştur. Normal koşullarda gerçekleşebilen organik reaksiyonlar genellikle  $\approx 20$  kcal/mol veya daha düşük aktivasyon engeline sahiptirler. O halde, reaksiyon 1→2 oldukça kolay gerçekleşen bir tepkimedir.

Çizelge 6.1 1-2 Basamağındaki yapılara ait olan optimize edilmiş geometrik parametreler, bağ uzunlukları( $A^{\circ}$ ), bağ açıları ( $^{\circ}$ ) ve dihedral açıları( $^{\circ}$ )

	1	G.K (1→2)	2
<b>Bağ Uzunlukları(<math>A^{\circ}</math>)</b>			
C1-C2	1.481	1.485	1.543
C1-N1	1.456	1.448	1.491
C1-N2	1.342	1.361	1.531
N2-O1	1.246	1.232	1.179
C2-H1	1.099	1.099	1.098
C2-H2	1.102	1.100	1.098
C2-H3	1.102	1.102	1.098
N1-H4	1.102	1.000	1.001
N1-H5	1.102	1.019	1.029
C1-O2	-	2.554	1.413
O2-O3	-	1.188	1.489
<sup>1</sup> O <sub>2</sub> için O-O	1.170		
<b>Bağ Açıları(<math>^{\circ}</math>)</b>			
C2-C1-N1	115.66	115.88	112.18
C1-N2-O1	124.09	123.72	154.71
N1-C1-N2	117.07	116.58	110.27
H4-N1-H5	107.21	35.97	35.57
H2-C2-H3	106.56	106.74	107.57
H1-C2-H2	107.21	36.39	107.01
H1-C2-H3	106.82	36.57	107.83
C2-N2-O1	96.60	95.55	94.65
N1-N2-O1	157.13	155.83	153.69
C1-O2-O3	-	96.74	107.39
C1-N2-O2	-	58.82	36.85
H1-C1-O2	-	59.66	112.43
C2-C1-O2	-	97.32	111.61
<b>Dihedral Açılar(<math>^{\circ}</math>)</b>			
N1-C1-N2-O1	-179.90	-171.54	36.01
C2-C1-N2-O1	-0.45	-6.82	157.95
N1-C1-O2-O3	-	8.41	-15.12
C2-C1-O2-O3	-	-107.85	-140.47
N2-C1-O2-O3	-	125.16	105.45

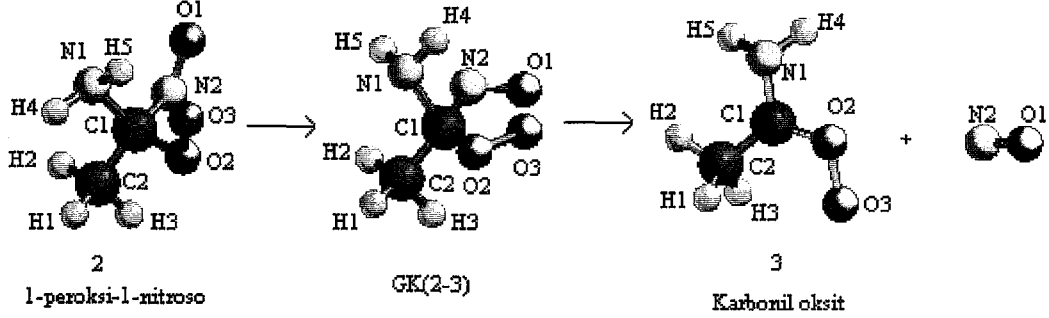
PM3 hesaplamalarından elde edilen optimize yapılara ait geometrik parametreler Çizelge 6.1' de verilmiştir. Görüldüğü gibi G.K (1→2) nin C1-N2 , N2-O1 , C1-O2 ve O2-O3 bağ uzunlukları 1 ve 2 nolu yapılardakilerin arasında kalmaktadır. Bağ açıları incelendiğinde, C1 karbonunun trigonal planar yapıdan tetrahedral yapıya dönüştüğü gözlenmektedir.

Bu tepkimenin geçiş konumunun kararlılığını arttırarak aktivasyon enerjisinin çok küçük bir değer çıkmasını sağlayan önemli bir etkileşim mevcuttur.

Geçiş konumu geometrisi incelendiğinde H5 ile O3 arasında H-bağı etkileşimi gözlenmektedir. O3-H5 arasındaki uzunluk  $1.870 \text{ \AA}$  olarak bulunmuştur. Literatürde H-köprü bağlarındaki O-H uzunluklarının  $\cong 1.8 \text{ \AA}$  olduğu bilinmektedir (Erdem, S, S., 2002).



### 6.1.2 2-3 Reaksiyon Basamağına Ait PM3 Sonuçları



Şekil 6.3 2-3 Basamağına ait reaksiyon mekanizması

$$\Delta H_f(\text{girenler}) = -24.140 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_f(\text{G.K}) = 27.637 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_f(\text{ürünler}) = (\text{Karbonil oksit} + \text{NO}) = 18.749 + 21.487 = 40.236 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{\text{rxn}} = \Delta H_{\text{ürünler}} - \Delta H_{\text{girenler}} = 40.236 - (-24.140) = 64.376 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H^\ddagger = H_{\text{G.K}} - H_{\text{girenler}} = 27.637 - (-24.140) = 51.777 \text{ kcal/mol}$$

$$G_{\text{girenler}} = 138.0768 \text{ kJ/mol}$$

$$G_{\text{GK}} = 135.6597 \text{ kJ/mol}$$

$$G_{\text{ürünler}} = 124.4948 + (-39.1469) = 85.3479 \text{ kJ/mol}$$

Gaz fazındaki enerji değerleri hesaplanırken ortamda bulunan metanol çözeltisi hesaba katılmamıştır ve bundan dolayı da ürünlerin oluşma ısıları geçiş konumununkinden yüksek bulunmuştur. Oluşan ürünlerin yük bulunduran yapılar olmaları sebebi ile, polar çözücülerin ürün enerjilerini düşüreceği beklenir. Spartan programı çözücü etkisini yalnızca su ile hesaplayabildiğinden hesaplar sulu fazda tekrarlanmış ve beklendiği gibi ürünlerin oluşma ısılarının azaldığı görülmüştür.

$$\Delta H_f(\text{girenler}) = -79.756 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_f(\text{G.K}) = -72.399 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_f(\text{ürünler}) = (\text{karbonil oksit} + \text{NO}) = (-27.843) + (-76.713) = -104.576 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{\text{rxn}} = \Delta H_{\text{ürünler}} - \Delta H_{\text{girenler}} = -104.576 - (-79.756) = -24.820 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H^{\ddagger} = H_{\text{G.K}} - H_{\text{girenler}} = -72.399 - (-79.756) = 7.357 \text{ kcal/mol}$$

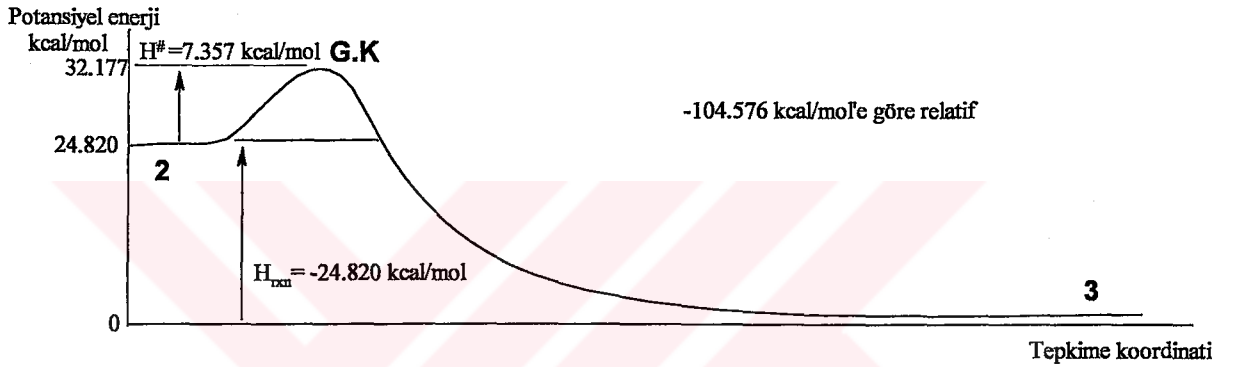
$$G_{\text{girenler}} = 135.8330 \text{ kJ/mol} = 32.4959 \text{ kcal/mol}$$

$$G_{\text{GK}} = 135.6597 \text{ kJ/mol} = 32.4544 \text{ kcal/mol}$$

$$G_{\text{ürünler}} = (\text{karbonil oksit} + \text{NO}) = 124.0742 + (-39.1469) = 84.9273 \text{ kJ/mol} = 20.3175 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G_{\text{rxn}} = \Delta G_{\text{ürünler}} - \Delta G_{\text{girenler}} = 20.3175 - 32.4959 = -12.1784 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G^{\ddagger} = G_{\text{G.K}} - G_{\text{girenler}} = 32.4544 - 32.4959 = -0.0415 \text{ kcal/mol}$$



Şekil 6.4 2-3 Reaksiyon basamağına ait potansiyel enerji-tepkime koordinatı grafiği

Yapılan hesaplamaların sonuçlarına göre, şekil 6.4'den de görüldüğü gibi 2→3 tepkimesine ait reaksiyon entalpisi (-) değerdedir ve tepkime ekzotermiktir. Bu tepkimede entropi etkisi önemlidir. Tek bir molekül iki farklı ürüne dönüştüğünde tepkime esnasında düzensizlik artar.  $\Delta S(\text{ürünler}) > \Delta S(\text{girenler})$  olacağından  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  formülüne göre  $\Delta G(\text{giren}) > \Delta G(\text{ürün})$  olur. Bundan dolayı tepkimenin serbest enerjisi (-) bir değer olarak bulunmuştur.

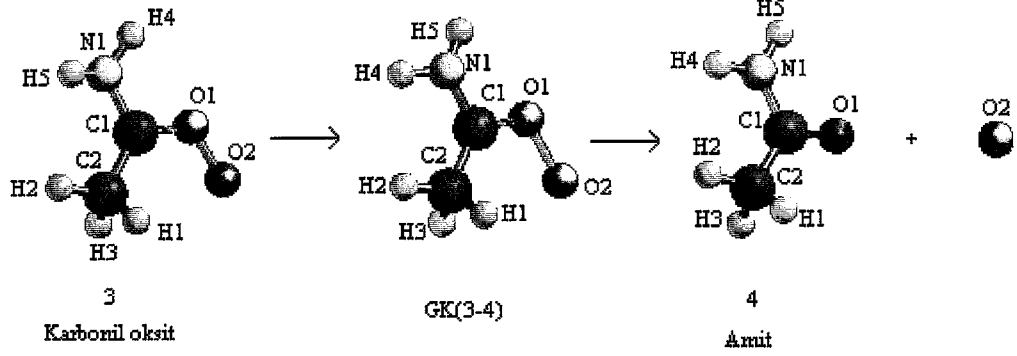
PM3 sonuçlarına göre 2→3 tepkimesi için aktivasyon entalpisi küçük olduğundan, tepkimenin enerji engelini aşması oldukça kolaydır. Termodinamik büyüklükler de hesaplanarak tepkimenin Gibbs aktivasyon enerjisi  $-0.0415 \text{ kcal/mol}$  olarak hesaplanmıştır. Entropi etkisinden dolayı  $\Delta G_{\text{giren}} > \Delta G_{\text{GK}}$  olacağından  $\Delta G^{\ddagger}$ ,  $\Delta H^{\ddagger}$  'dan daha küçük bir değer olarak bulunmuştur. Aktivasyon enerjisinden de anlaşılacağı üzere 2→3 reaksiyonu metanol içerisinde kolay gerçekleşen bir tepkimedir. Çünkü normal koşullarda gerçekleşen organik reaksiyonlar genellikle  $\cong 20 \text{ kcal/mol}$  ve daha düşük aktivasyon engeline sahiptirler.

Çizelge 6.2 2-3 Basamağındaki yapılara ait olan optimize edilmiş geometrik parametreler, bağ uzunlukları( $A^{\circ}$ ), bağ açıları ( $^{\circ}$ ) ve dihedral açıları( $^{\circ}$ )

	2	G.K (2→3)	3
<b>Bağ Uzunlukları(<math>A^{\circ}</math>)</b>			
C1-C2	1.540	1.538	1.484
C2-H1	1.098	1.097	1.101
C2-H2	1.099	1.099	1.097
C2-H3	1.098	1.098	1.101
C1-N1	1.502	1.491	1.398
N1-H5	1.002	1.000	0.993
N1-H4	1.002	1.000	0.995
C1-N2	1.518	1.919	-
N2-O1	1.181	1.175	-
C1-O2	1.399	1.397	1.298
O2-O3	1.512	1.592	1.326
<b>Bağ Açıları(<math>^{\circ}</math>)</b>			
C2-C1-N1	109.52	113.32	122.37
C1-N2-O1	121.89	111.27	-
C1-O2-O3	107.36	68.96	116.81
N1-C1-N2	104.91	95.42	-
H1-C2-H2	106.78	107.09	108.51
H2-C2-H3	108.75	107.01	108.40
H1-C2-H3	107.77	107.59	106.53
H4-N1-C1	109.28	111.27	116.78
H5-N1-C1	107.30	110.45	113.86
N1-N2-O1	148.25	129.60	-
N2-C1-O2	100.41	136.35	-
N1-C1-O2	-113.51	104.57	111.77
<b>Dihedral Açılar(<math>^{\circ}</math>)</b>			
N1-C1-N2-O1	-146.71	129.04	-
C2-C1-N2-O1	-26.77	-116.85	-
N1-C1-O2-O3	54.02	-121.94	-174.39
C2-C1-O2-O3	-72.09	115.59	0.67
N2-C1-O2-O3	165.45	-7.49	-

PM3 hesaplamalarından elde edilen optimize yapılara ait geometrik parametreler Çizelge 6.2' de verilmiştir. Görüldüğü üzere G.K (2→3) nin C1-N2 , C1-O2 , N2-O1 bağ uzunlukları 2 ve 3 nolu yapılardakilerin arasında kalmaktadır. Bağ açıları incelendiğinde, C1 karbonunun tetrahedral yapıdan trigonal planar yapıya dönüştüğü gözlenmektedir.

### 6.1.3 3-4 Reaksiyon Basamağına Ait PM3 Sonuçları



Şekil 6.5 3-4 Basamağına ait reaksiyon mekanizması

$$\Delta H_f(\text{girenler}) = 14.709 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_f(\text{G.K}) = 15.968 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_f(\text{ürünler}) = (\text{Amit} + \text{O}) = (-50.989) + 36.895 = -14.094 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{\text{rxn}} = \Delta H_{\text{ürünler}} - \Delta H_{\text{girenler}} = -14.094 - (14.709) = -28.803 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H^\# = H_{\text{G.K}} - H_{\text{girenler}} = 15.968 - (14.709) = 1.259 \text{ kcal/mol}$$

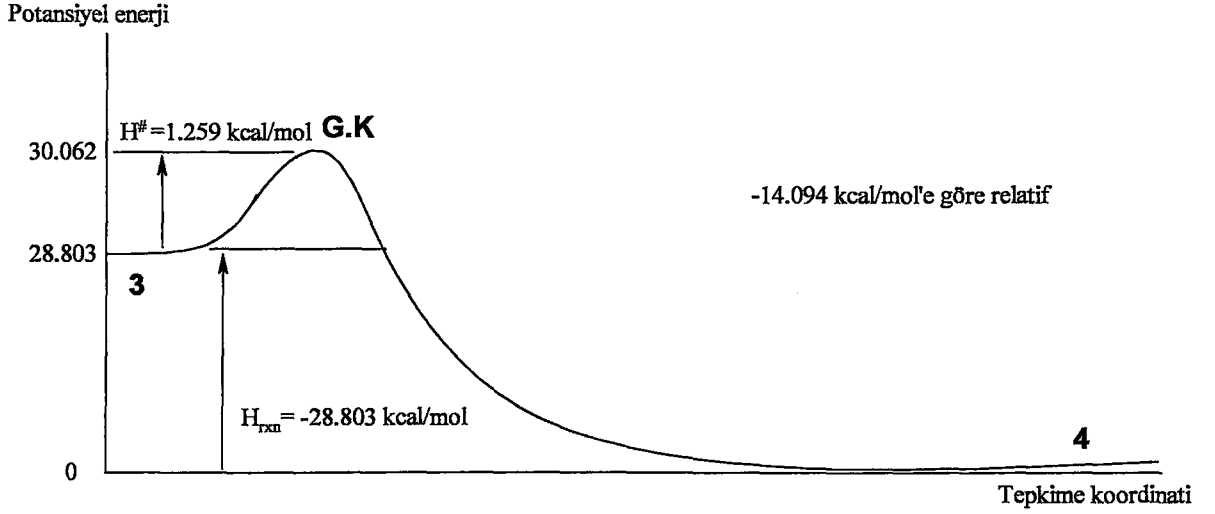
$$G_{\text{girenler}} = 124.5103 \text{ kJ/mol} = 29.7871 \text{ kcal/mol}$$

$$G_{\text{GK}} = 119.3933 \text{ kJ/mol} = 28.5629 \text{ kcal/mol}$$

$$G_{\text{ürünler}} = (\text{Amit} + \text{O}) = 122.0869 + (-36.5336) = 85.5533 \text{ kJ/mol} = 20.4672 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G_{\text{rxn}} = \Delta G_{\text{ürünler}} - \Delta G_{\text{girenler}} = 20.4672 - 29.7871 = -9.3199 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G^\# = G_{\text{G.K}} - G_{\text{girenler}} = 28.5629 - 29.7871 = -1.2242 \text{ kcal/mol}$$



Şekil 6.6 3-4 Reaksiyon basamağına ait potansiyel enerji-tepkime koordinatı grafiği

Hesaplama sonuçlarına göre, şekil 6.6'dan da görüldüğü gibi 3→4 reaksiyonuna ait reaksiyon entalpisi (-) değerdedir ve tepkime ekzotermiktir. Tek bir molekül iki farklı ürüne dönüştüğünden dolayı tepkime sırasında düzensizlik artar.  $\Delta S$  (ürünler) >  $\Delta S$  (girenler) olacağından dolayı  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  formülüne göre de  $\Delta G$  (giren) >  $\Delta G$  (ürünler) olur. Bundan dolayı tepkimenin serbest enerjisi (-) bir değerde bulunmuştur.

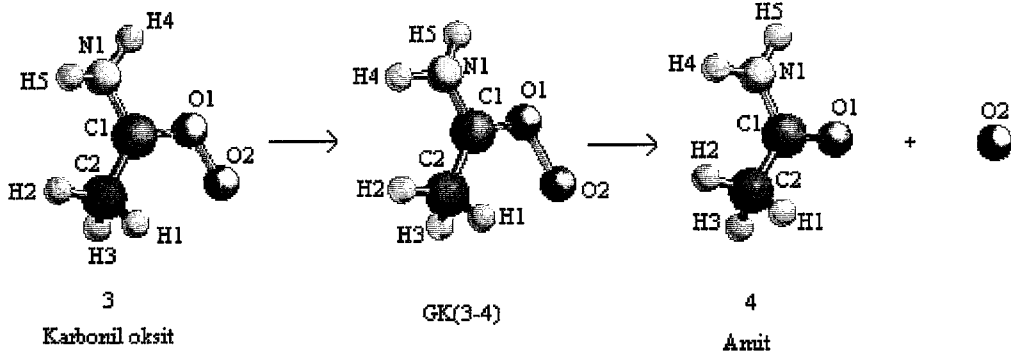
PM3 sonuçlarına göre, 3→4 tepkimesi için aktivasyon enerjisi çok küçük olduğundan, tepkimede enerji engelini aşmak çok kolaydır. 25 °C sıcaklık ve 1 atm basınç altında entropi ve sıcaklık etkisini de dikkate alarak termodinamik büyüklükler hesaplanarak ve Gibbs aktivasyon enerjisi  $-1.2242$  kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Entropi etkisinden dolayı  $\Delta G_{giren} > \Delta G_{GK}$  olacağından  $\Delta G^{\#}$ ,  $\Delta H^{\#}$  'dan daha küçük bir değer hatta (-) bir değer olarak bulunmuştur.

Çizelge 6.3 3-4 Basamağındaki yapılara ait olan optimize edilmiş geometrik parametreler, bağ uzunlukları( $A^0$ ), bağ açıları ( $^0$ ) ve dihedral açıları( $^0$ )

	3	G.K (3→4)	4
<b>Bağ Uzunlukları(<math>A^0</math>)</b>			
C1-C2	1.484	1.488	1.504
C1-N1	1.398	1.390	1.422
N1-H5	0.993	0.992	0.994
N1-H4	0.995	0.994	0.996
C1-O1	1.298	1.278	1.223
O1-O2	1.326	1.503	-
C2-H1	1.101	1.101	1.098
C2-H2	1.097	1.098	1.098
C2-H3	1.101	1.101	1.098
<b>Bağ Açılıarı(<math>^0</math>)</b>			
C2-C1-N1	122.37	121.43	117.80
C1-O1-O2	116.81	111.84	-
N1-C1-O1	111.76	111.86	117.51
H1-C2-H2	108.37	108.51	107.54
H2-C2-H3	108.48	108.59	107.48
H1-C2-H3	106.54	106.29	107.81
H4-N1-C1	116.79	118.41	115.46
H5-N1-C1	113.84	115.78	114.00
C2-C1-O1	125.68	126.60	124.56
<b>Dihedral Açılıarı(<math>^0</math>)</b>			
N1-C1-O1-O2	174.40	175.13	-
C2-C1-O1-O2	-0.65	-0.96	-
H5-N1-C1-O1	157.24	160.01	-152.30
H4-N1-C1-O1	21.35	17.22	-19.16
H5-N1-C1-C2	-27.52	-23.67	31.63
H4-N1-C1-C2	-163.41	-166.46	164.78
H1-C2-C1-O1	61.11	60.19	123.54
H1-C2-C1-N1	-113.45	-115.56	-60.70
H2-C2-C1-O1	-177.55	-178.28	179.14
H2-C2-C1-N1	7.89	5.98	3.37
H3-C2-C1-O1	-55.94	-56.48	59.38
H3-C2-C1-N1	129.51	127.78	116.38

PM3 hesaplamalarından elde edilen optimize yapılara ait geometrik parametreler Çizelge 6.3' de verilmiştir. Görüldüğü üzere G.K (3→4) nin O1-O2 bağ uzunluğu 3 ve 4 nolu yapıdakilerin arasında kalmaktadır. Sonuç olarak oksijen atomu ayrılarak 4 nolu amit yapısı elde edilmiştir.

### 6.1.3.1 3→4 Reaksiyon Basamağına Ait 3-21G\*, 6-31G\* ve B3LYP-6-31G\* Sonuçları



#### 3-4 HF 3-21 G\* değerleri:

PM3 ile optimize edilen G.K(3→4) kullanılarak HF optimizasyonu denendiğinde G.K bulunamamıştır. Bu nedenle, literatürde(Anglada vd., 1996) asetaldehit karbonil oksidinden oksijen atomu kaybını CASSCF yöntemi ile çalışan Anglada ve grubunun karakterize ettiği G.K yapısına benzeterek, G.K optimizasyonu denendi ve başarılı olundu.

$$\Delta E_{\text{girenler}} = -281.2219240 \text{ au} + 0.0829561 \text{ au (ZPE)} = -281.1389679 \text{ au}$$

$$\Delta E_{\text{GK}} = -281.1238131 \text{ au} + 0.0786942 \text{ au (ZPE)} = -281.0451189 \text{ au}$$

$$\text{(Frekans} = -907.72)$$

$$\Delta E_{\text{ürünler}} = \Delta E(\text{amit}) + \text{ZPE}(\text{amit}) + \Delta E(\text{oksijen atomu}) + \text{ZPE}(\text{oksijen atomu})$$

$$\Delta E_{\text{ürünler}} = -206.8158024 \text{ au} + 0.0796236 \text{ au (ZPE)} + -74.3936572 \text{ au} + 0 \text{ (ZPE)}$$

$$\Delta E_{\text{ürünler}} = -281.1298360 \text{ au}$$

$$\Delta E_{\text{rxn}} = \Delta E_{\text{ürünler}} - \Delta E_{\text{girenler}} = -281.1298360 - (-281.1389679) = 0.0091319 \text{ au}$$

$$1 \text{ au} = 627.5095 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta E_{\text{rxn}} = 0.0091319 \text{ au} = 5.7303 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta E^{\#} = E_{\text{G.K}} - E_{\text{girenler}} = -281.0451189 - (-281.1389679) = 0.0938490 \text{ au}$$

$$\Delta E^{\#} = 0.0938490 \text{ au} = 58.8911 \text{ kcal/mol}$$

$$G_{\text{girenler}} = 142.2768 \text{ kJ/mol} = 34.0375 \text{ kcal/mol}$$

$$G_{\text{GK}} = 132.1021 \text{ kJ/mol} = 31.6033 \text{ kcal/mol}$$

$$G_{\text{ürünler}} = \text{amit} + \text{oksijen atomu} = 138.4083 \text{ kJ/mol} + (-36.5336 \text{ kJ/mol}) = 24.3719 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G_{\text{rxn}} = \Delta G_{\text{ürünler}} - \Delta G_{\text{girenler}} = 24.3719 - 34.0375 = -9.6656 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G^{\#} = G_{\text{G.K}} - G_{\text{girenler}} = 31.6033 - 34.0375 = -2.4342 \text{ kcal/mol}$$

Çizelge 6.4 3-4 Basamağındaki yapılara ait HF-3 21G\* yöntemi ile optimize edilmiş geometrik parametreler, bağ uzunlukları(A<sup>0</sup>), bağ açıları (°) ve dihedral açıları(°)

HF(3-21 G*)	3	G.K (3→4)	4
<b>Bağ Uzunlukları(A<sup>0</sup>)</b>			
C1-C2	1.497	1.501	1.516
C1-N1	1.332	1.378	1.360
N1-H4	0.999	0.997	0.998
N1-H5	0.995	1.001	0.994
C2-H1	1.081	1.089	1.085
C2-H2	1.079	1.081	1.085
C2-H3	1.080	1.081	1.085
C1-O1	1.245	1.244	1.215
O1-O2	1.612	1.617	-
<b>Bağ Açıları(°)</b>			
C2-C1-N1	118.51	118.19	113.89
H1-C2-H2	108.26	110.09	110.26
H2-C2-H3	109.54	109.87	109.66
H1-C2-H3	108.67	107.99	107.82
H4-N1-C1	118.90	118.56	118.76
H5-N1-C1	123.81	124.82	118.88
N1-C1-O1	122.40	119.61	122.60
C1-O1-O2	112.32	110.91	-
C1-C2-H1	108.26	110.09	110.26
C1-C2-H2	112.22	109.48	108.80
C1-C2-H3	108.23	109.91	110.23
C2-C1-O1	122.03	111.97	123.67
H4-N1-H5	118.71	115.79	118.64
<b>Dihedral Açılar(°)</b>			
N1-C1-O1-O2	179.99	179.98	-
C2-C1-O1-O2	-0.04	-0.02	-
H5-N1-C1-O1	-179.97	179.99	179.95
H5-N1-C1-C2	0.06	0.00	-0.03
H4-N1-C1-O1	-0.02	-	-
H1-C2-C1-N1	-122.74	-121.73	-120.84
H1-C2-C1-O1	57.29	58.28	120.44
H2-C2-C1-N1	0.01	-0.27	0.01
H2-C2-C1-O1	-179.95	-179.75	-179.99
H3-C2-C1-O1	-57.19	-58.11	-119.80
H3-C2-C1-N1	122.78	121.14	120.78
H4-N1-C1-C2	179.76	-	-

**3-4 HF 6-31 G\* değerleri:**

$$\Delta E_{\text{girenler}} = -282.6768739 \text{ au} + 0.0826715 \text{ au (ZPE)} = -282.5942024 \text{ au}$$

$$\Delta E_{\text{GK}} = -282.6459090 \text{ au} + 0.0782896 \text{ au (ZPE)} = -282.5676194 \text{ au}$$

$$(\text{Frekans} = -903.66)$$

$$\Delta E_{\text{ürünler}} = \text{amit} + \text{oksijen atomu}$$

$$\Delta E_{\text{ürünler}} = -207.9759735 \text{ au} + 0.0784822 \text{ au (ZPE)} + -74.7839336 \text{ au} + 0 \text{ (ZPE)}$$

$$\Delta E_{\text{ürünler}} = -282.6814249 \text{ au}$$

$$\Delta E_{\text{rxn}} = \Delta E_{\text{ürünler}} - \Delta E_{\text{girenler}} = -282.6814249 \text{ au} - (-282.5942024 \text{ au}) = -0.0872225 \text{ au}$$

$$\Delta E_{\text{rxn}} = -0.0872225 \text{ au} = -54.7329 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta E^{\#} = E_{\text{G.K}} - E_{\text{girenler}} = -282.5676194 - (-282.5942024) = 0.0265830 \text{ au}$$

$$\Delta E^{\#} = 0.0265830 \text{ au} = 16.6810 \text{ kcal/mol}$$

$$G_{\text{girenler}} = 142.0524 \text{ kJ/mol} = 33.9838 \text{ kcal/mol}$$

$$G_{\text{GK}} = 129.3830 \text{ kJ/mol} = 30.9528 \text{ kcal/mol}$$

$$G_{\text{ürünler}} = \text{amit} + \text{oksijen atomu} = 131.5892 \text{ kJ/mol} + (-36.5336 \text{ kJ/mol}) = 22.7405 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G_{\text{rxn}} = \Delta G_{\text{ürünler}} - \Delta G_{\text{girenler}} = 22.7405 - 33.9838 = -11.2433 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G^{\#} = G_{\text{G.K}} - G_{\text{girenler}} = 30.9528 - 33.9838 = -3.0309 \text{ kcal/mol}$$

Çizelge 6.5 3-4 Basamağındaki yapılara ait HF-6 31G\* yöntemi ile optimize edilmiş geometrik parametreler, bağ uzunlukları( $\text{\AA}$ ), bağ açıları ( $^{\circ}$ ) ve dihedral açıları( $^{\circ}$ )

HF(6-31 G*)	3	G.K (3→4)	4
Bağ Uzunlukları( $\text{\AA}$ )			
C1-C2	1.494	1.495	1.514
C1-N1	1.330	1.390	1.356
N1-H4	0.996	0.999	0.995
N1-H5	0.993	1.002	0.993
C2-H1	1.080	1.090	1.080
C2-H2	1.082	1.083	1.085
C2-H3	1.081	1.083	1.086
C1-O1	1.229	1.228	1.198
O1-O2	1.502	1.506	-
Bağ Açılımları( $^{\circ}$ )			
C2-C1-N1	119.26	118.13	118.72

H1-C2-H2	108.35	110.22	110.42
H2-C2-H3	109.12	109.78	109.43
H1-C2-H3	108.58	107.98	107.72
H4-N1-C1	119.23	113.31	118.54
H5-N1-C1	123.81	124.82	118.88
N1-C1-O1	121.86	115.12	122.74
C1-O1-O2	114.16	111.40	-
C2-C1-O1	122.45	117.57	122.86
C1-C2-H1	108.36	111.23	110.60
C1-C2-H2	111.64	110.22	108.93
C1-C2-H3	108.38	101.10	110.55
H4-N1-H5	118.91	110.89	118.72
<b>Dihedral Açılar<sup>(°)</sup></b>			
N1-C1-O1-O2	-180.00	-179.98	-
C2-C1-O1-O2	-0.03	-0.02	-
H5-N1-C1-O1	179.94	179.99	179.95
H5-N1-C1-C2	-0.03	0.00	-0.02
H4-N1-C1-O1	-0.02	0.01	-0.01
H1-C2-C1-N1	-122.57	-121.65	-120.96
H1-C2-C1-O1	57.46	58.67	58.94
H2-C2-C1-N1	0.01	-0.27	0.01
H2-C2-C1-O1	-0.32	-0.01	0.01
H3-C2-C1-O1	-58.09	-57.75	57.22
H3-C2-C1-N1	121.88	121.28	120.88
H4-N1-C1-C2	179.76	179.98	-180.00

### 3-4 DFT-B3LYP değerleri:

$$\Delta E_{\text{girenler}} = -284.2825936 \text{ au} + 0.0763543 \text{ au (ZPE)} = -284.2062393 \text{ au}$$

$$\Delta E_{\text{GK}} = -284.2265679 \text{ au} + 0.0731973 \text{ au (ZPE)} = -284.1533706 \text{ au}$$

$$(\text{Frekans} = -1571.46)$$

$$\Delta E_{\text{ürünler}} = \text{amit} + \text{oksijen atomu}$$

$$\Delta E_{\text{ürünler}} = -209.2122071 \text{ au} + 0.0733124 \text{ au (ZPE)} + -74.9327622 \text{ au} + 0 \text{ (ZPE)}$$

$$\Delta E_{\text{ürünler}} = -284.0716569 \text{ au}$$

$$\Delta E_{\text{rxn}} = \Delta E_{\text{ürünler}} - \Delta E_{\text{girenler}} = -284.0716569 \text{ au} - (-284.2062393 \text{ au}) = 0.1345824 \text{ au}$$

$$\Delta E_{\text{rxn}} = 0.1345824 \text{ au} = 84.4517 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta E^{\#} = E_{\text{G.K}} - E_{\text{girenler}} = -284.1533706 - (-284.2062393) = 0.0528687 \text{ au}$$

$$\Delta E^{\#} = 0.0528687 \text{ au} = 33.1756 \text{ kcal/mol}$$

$$G_{\text{girenler}} = 125.7591 \text{ kJ/mol} = 30.0859 \text{ kcal/mol}$$

$$G_{GK} = 115.2782 \text{ kJ/mol} = 27.5785 \text{ kcal/mol}$$

$$G_{\text{ürünler}} = \text{amit} + \text{oksijen atomu} = 118.3973 \text{ kJ/mol} + (-36.5336 \text{ kJ/mol}) = 19.5846 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G_{\text{rxn}} = \Delta G_{\text{ürünler}} - \Delta G_{\text{girenler}} = 19.5846 - 30.0859 = -10.5013 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G^{\#} = G_{G.K} - G_{\text{girenler}} = 27.5785 - 30.0859 = -2.5074 \text{ kcal/mol}$$

Çizelge 6.6 3-4 Basamağındaki yapılara ait DFT-B3LYP yöntemi ile optimize edilmiş geometrik parametreler, bağ uzunlukları( $\text{\AA}$ ), bağ açıları ( $^{\circ}$ ) ve dihedral açıları( $^{\circ}$ )

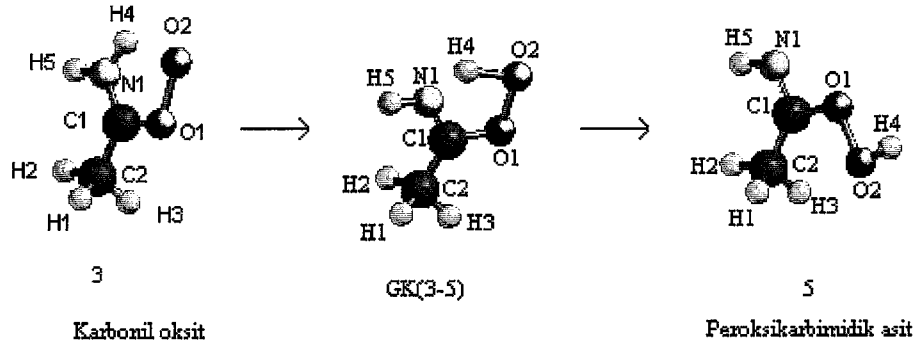
DFT-B3LYP	3	G.K (3→4)	4
<b>Bağ Uzunlukları(<math>\text{\AA}</math>)</b>			
C1-C2	1.483	1.492	1.523
C1-N1	1.350	1.383	1.368
N1-H4	1.010	1.013	1.010
N1-H5	1.007	1.016	1.008
C2-H1	1.095	1.103	1.095
C2-H2	1.093	1.095	1.094
C2-H3	1.095	1.094	1.094
C1-O1	1.273	1.360	1.221
O1-O2	1.426	1.503	-
<b>Bağ Açıları(<math>^{\circ}</math>)</b>			
C2-C1-N1	122.24	120.26	115.44
H1-C2-H2	107.68	111.26	110.94
H2-C2-H3	109.54	109.42	109.33
H1-C2-H3	107.98	108.01	108.59
H4-N1-C1	119.72	114.39	118.17
H5-N1-C1	121.18	116.91	123.04
N1-C1-O1	117.26	116.94	122.27
C1-O1-O2	114.83	112.27	-
C2-C1-O1	120.50	118.50	122.29
C1-C2-H1	108.04	111.43	108.65
C1-C2-H2	112.38	110.46	114.03
C1-C2-H3	108.08	110.76	108.67
H4-N1-H5	119.10	112.65	118.70
<b>Dihedral Açılar(<math>^{\circ}</math>)</b>			
N1-C1-O1-O2	-179.99	-179.98	-
C2-C1-O1-O2	-0.04	-0.02	-
H5-N1-C1-O1	179.88	180.00	179.97
H5-N1-C1-C2	-0.03	0.00	-0.01
H4-N1-C1-O1	-0.03	0.01	-0.02
H1-C2-C1-N1	-122.89	-121.32	-120.89
H1-C2-C1-O1	57.54	58.68	58.91
H2-C2-C1-N1	0.01	-0.27	0.01
H2-C2-C1-O1	-0.32	-0.01	0.01
H3-C2-C1-O1	-58.09	-57.75	57.22

H3-C2-C1-N1	120.95	121.58	120.98
H4-N1-C1-C2	179.96	179.92	-180.00

DFT yöntemi, HF yöntemlerine göre daha hassas sonuçlar vermektedir. Hesaplamaları zorlaştırmayacak şekilde biraz değiştirerek HF yönteminin eksikliklerini gidermeye çalışır. HF ve DFT yönteminde de Gibbs aktivasyon enerjisi (-) değerdedir. Tek bir molekülden geçiş konumu üzerinden iki farklı molekül olduğundan dolayı düzensizlik yani entropi artmaktadır. HF ve DFT yöntemleriyle hesaplanan sonuçlarda da  $\Delta G$  (giren) >  $\Delta G$  (ürünler) olur. Bu yüzden HF ve DFT yöntemlerinde de tepkimenin serbest enerjisi (-) bir değerde bulunmuştur.

Gibbs aktivasyon enerjileri HF/3-21G\* yönteminde  $-2.4342$  kcal/mol ; HF/6-31G\* yönteminde  $-3.0309$  kcal/mol ; DFT-B3LYP yönteminde de  $-2.5074$  kcal/mol olarak bulunmuştur. Hepsinde de  $\Delta G_{\text{giren}} > \Delta G_{\text{GK}}$  olduğundan dolayı  $\Delta G^{\#}$  değerleri,  $\Delta H^{\#}$  değerlerinden çok küçük değerler olarak bulunmuştur.

### 6.1.4 3-5 Reaksiyon Basamağına Ait PM3 Sonuçları



Şekil 6.7 3-5 Basamağına ait reaksiyon mekanizması

$$\Delta H_f(\text{girenler}) = 10.467 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_f(\text{G.K}) = 19.407 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_f(\text{ürünler}) = -18.570 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{\text{rxn}} = \Delta H_{\text{ürünler}} - \Delta H_{\text{girenler}} = -18.570 - (10.467) = -29.037 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H^{\#} = H_{\text{G.K}} - H_{\text{girenler}} = 19.407 - (10.467) = 8.940 \text{ kcal/mol}$$

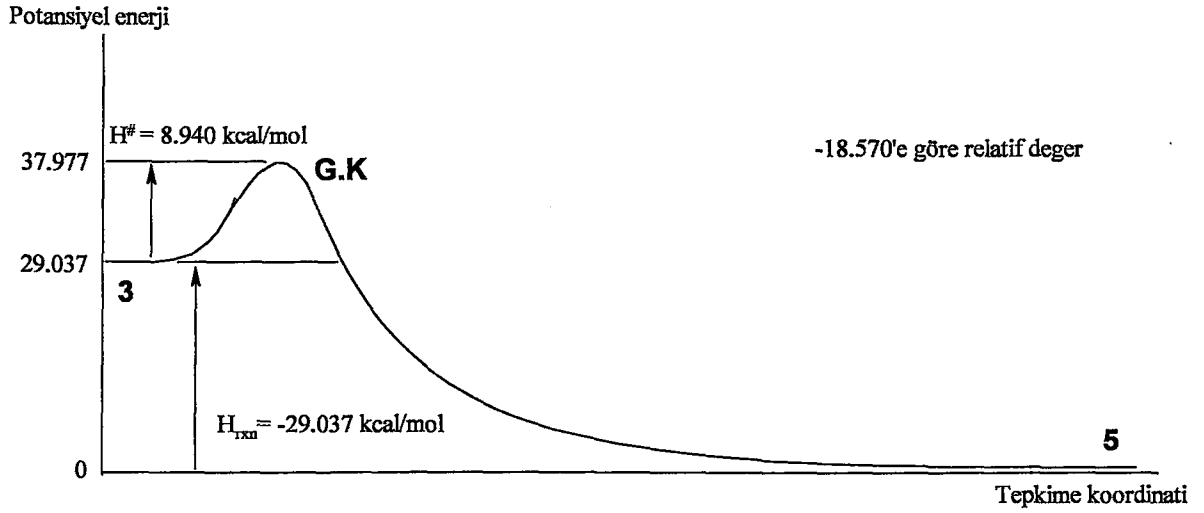
$$G_{\text{girenler}} = 120.8434 \text{ kJ/mol} = 28.9099 \text{ kcal/mol}$$

$$G_{\text{geçiş konumu}} = 104.3816 \text{ kJ/mol} = 24.9716 \text{ kcal/mol}$$

$$G_{\text{ürünler}} = 124.8270 \text{ kJ/mol} = 29.8629 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G_{\text{rxn}} = \Delta G_{\text{ürünler}} - \Delta G_{\text{girenler}} = 29.8629 - 28.9099 = 0.9530 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G^{\#} = G_{\text{G.K}} - G_{\text{girenler}} = 24.9716 - 28.9099 = -3.9383 \text{ kcal/mol}$$



Şekil 6.8 3-5 Reaksiyon basamağına ait potansiyel enerji-tepkiye koordinatı grafiği

Yapılan hesaplamaların sonuçlarına göre, şekil 6.8'den de görüldüğü gibi 3→5 tepkimesine ait reaksiyon entalpisi (-) değerdedir ve tepkime ekzotermiktir.  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  formülünden  $\Delta G(\text{giren}) < \Delta G(\text{ürün})$  olduğundan dolayı tepkimenin serbest enerjisi (+) bir değer olarak bulunmuştur.

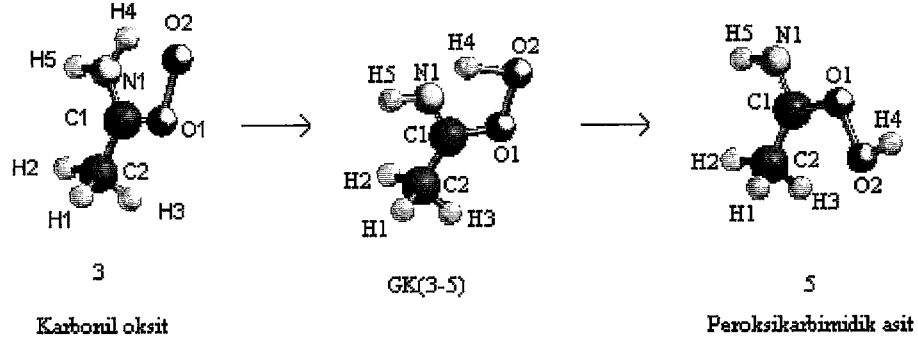
PM3 sonuçlarına göre 3→5 tepkimesi için aktivasyon entalpisi küçük olduğundan, tepkimenin enerji engelini aşması oldukça kolaydır. Termodinamik büyüklükler de hesaplanarak tepkimenin Gibbs aktivasyon enerjisi  $-3.9383 \text{ kcal/mol}$  olarak hesaplanmıştır. Karbonil oksitte O2 ve H4 arasında mevcut olan H-köprü bağı açılarak H4, O2'nin üzerine göç etmektedir. Bu nedenle geçiş konumunda N1-H4 bağı uzunluğu artmıştır. Aynı zamanda C1 ve N1 arasında bir  $\pi$  bağı oluşmaya başladığında C1-N1 uzunluğu azalmıştır. Buradaki reaksiyonda tautomerizasyon gözlenmektedir.

Çizelge 6.7 3-5 Basamağındaki yapılara ait olan optimize edilmiş geometrik parametreler, bağı uzunlukları( $\text{Å}$ ), bağı açıları ( $^{\circ}$ ) ve dihedral açıları( $^{\circ}$ )

	3	G.K (3→5)	5
Bağı Uzunlukları( $\text{Å}$ )			
C1-C2	1.495	1.488	1.491
C1-N1	1.349	1.324	1.290
N1-H4	1.023	1.212	-
N1-H5	0.985	0.986	0.988
C2-H1	1.099	1.099	1.099
C2-H2	1.098	1.099	1.098
C2-H3	1.099	1.099	1.099

C1-O1	1.298	1.329	1.368
O1-O2	1.573	1.542	1.516
O2-H4	1.764	1.362	0.944
Bağ Açılı(°)			
C2-C1-N1	124.01	129.05	129.17
H1-C2-H2	107.50	107.67	107.88
H2-C2-H3	107.96	107.94	107.57
H1-C2-H3	107.50	107.57	107.44
H4-N1-C1	114.01	-	-
H5-N1-C1	121.37	120.98	116.23
N1-C1-O1	116.60	111.99	118.77
C1-O1-O2	116.45	107.08	112.15
H4-O2-O1	-	92.25	97.74
Dihedral Açılar(°)			
N1-C1-O1-O2	-0.09	-0.11	30.23
C2-C1-O1-O2	179.94	179.76	-152.57
H5-N1-C1-O1	179.86	-180.00	178.14
H5-N1-C1-C2	-0.17	0.15	1.49
H4-N1-C1-O1	0.09	-	-
H1-C2-C1-N1	179.71	-173.63	-105.19
H1-C2-C1-O1	-0.33	6.53	77.97
H2-C2-C1-N1	-60.28	-53.24	14.75
H2-C2-C1-O1	119.69	126.92	-162.09
H3-C2-C1-N1	59.67	66.43	135.34
H3-C2-C1-O1	-120.36	-113.41	-41.49
C1-O1-O2-H4	-	0.09	-85.09
H4-N1-C1-C2	-179.94	-	-

### 6.1.4.1 3→5 Reaksiyon Basamağına Ait 3-21G\*, 6-31G\* ve B3LYP-6-31G\* Sonuçları



#### 3-5 HF 3-21 G\* değerleri:

$$\Delta E_{\text{girenler}} = -281.1388872 \text{ au} + 0.0830368 \text{ au (ZPE)} = -281.2219240 \text{ au}$$

$$\Delta E_{\text{GK}} = -281.1238131 \text{ au} + 0.0789219 \text{ au (ZPE)} = -281.0448912 \text{ au}$$

(Frekans = -1571.46)

$$\Delta E_{\text{ürünler}} = -281.1298366 \text{ au} + 0.0817892 \text{ au (ZPE)} = -281.2116258 \text{ au}$$

$$\Delta E_{\text{rxn}} = \Delta E_{\text{ürünler}} - \Delta E_{\text{girenler}} = -281.2116258 - (-281.2219240) = 0.0102982 \text{ au}$$

$$\Delta E_{\text{rxn}} = 0.0102982 \text{ au} = 6.4622 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta E^{\#} = E_{\text{G.K}} - E_{\text{girenler}} = -281.0448912 - (-281.2219240) = 0.1770328 \text{ au}$$

$$\Delta E^{\#} = 0.1770328 \text{ au} = 111.0897 \text{ kcal/mol}$$

$$G_{\text{girenler}} = 144.9345 \text{ kJ/mol} = 34.6733 \text{ kcal/mol}$$

$$G_{\text{GK}} = 132.1151 \text{ kJ/mol} = 31.6064 \text{ kcal/mol}$$

$$G_{\text{ürünler}} = 140.2363 \text{ kJ/mol} = 33.5493 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G_{\text{rxn}} = \Delta G_{\text{ürünler}} - \Delta G_{\text{girenler}} = 33.5493 - 34.6733 = -1.1240 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G^{\#} = G_{\text{G.K}} - G_{\text{girenler}} = 31.6064 - 34.6733 = -3.0669 \text{ kcal/mol}$$

Çizelge 6.8 3-5 Basamağındaki yapılara ait HF-3 21G\* yöntemi ile optimize edilmiş geometrik parametreler, bağ uzunlukları(A<sup>0</sup>), bağ açıları (°) ve dihedral açıları(°)

HF(3-21 G*)	3	G.K (3→5)	5
<b>Bağ Uzunlukları(A<sup>0</sup>)</b>			
C1-C2	1.501	1.492	1.504
C1-N1	1.313	1.274	1.242
N1-H4	1.007	1.213	-
N1-H5	0.994	0.996	1.008
C2-H1	1.082	1.083	1.081
C2-H2	1.080	1.080	1.081
C2-H3	1.082	1.083	1.081
C1-O1	1.257	1.325	1.401
O1-O2	1.595	1.516	1.466
O2-H4	-	1.281	0.971
<b>Bağ Açıları(°)</b>			
C2-C1-N1	119.65	129.05	131.55
H1-C2-H2	109.60	109.88	109.75
H2-C2-H3	109.62	109.87	109.72
H1-C2-H3	108.67	107.69	107.96
H4-N1-C1	113.39	-	-
H5-N1-C1	123.81	124.82	118.88
N1-C1-O1	120.75	114.50	118.66
C1-O1-O2	111.71	107.02	111.13
H4-O2-O1	-	88.60	100.09
<b>Dihedral Açılar(°)</b>			
N1-C1-O1-O2	0.02	-0.00	0.19
C2-C1-O1-O2	-179.96	179.99	-179.86
H5-N1-C1-O1	-179.86	179.99	179.95
H5-N1-C1-C2	0.02	0.00	0.02
H4-N1-C1-O1	-0.02	-	-
H1-C2-C1-N1	-60.08	-121.73	-121.72
H1-C2-C1-O1	119.89	58.28	58.35
H2-C2-C1-N1	179.76	-0.27	-0.63
H2-C2-C1-O1	-0.26	179.75	179.44
H3-C2-C1-N1	59.56	121.14	120.46
H3-C2-C1-O1	-120.47	129.04	-59.48
C1-O1-O2-H4	-	0.01	-0.36
H4-N1-C1-C2	179.76	-	-

### 3-5 HF 6-31 G\* değerleri:

$$\Delta E_{\text{girenler}} = -282.6856312 \text{ au} + 0.0830185 \text{ au (ZPE)} = -282.7686497 \text{ au}$$

$$\Delta E_{\text{GK}} = -282.6702964 \text{ au} + 0.0790502 \text{ au (ZPE)} = -282.5912462 \text{ au}$$

$$(\text{Frekans} = -1763.71)$$

$$\Delta E_{\text{ürünler}} = -282.6929809 \text{ au} + 0.0835559 \text{ au (ZPE)} = -282.7765368 \text{ au}$$

$$\Delta E_{\text{rxn}} = \Delta E_{\text{ürünler}} - \Delta E_{\text{girenler}} = -282.7765368 - (-282.7686497) = -0.0078871 \text{ au}$$

$$\Delta E_{\text{rxn}} = -0.0078871 \text{ au} = -4.9492 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta E^{\#} = E_{\text{G.K}} - E_{\text{girenler}} = -282.5912462 - (-282.7686497) = 0.1774035 \text{ au}$$

$$\Delta E^{\#} = 0.1774035 \text{ au} = 111.3223 \text{ kcal/mol}$$

$$G_{\text{girenler}} = 141.4204 \text{ kJ/mol} = 33.8326 \text{ kcal/mol}$$

$$G_{\text{geçiş konumu}} = 131.9213 \text{ kJ/mol} = 31.5601 \text{ kcal/mol}$$

$$G_{\text{ürünler}} = 141.4593 \text{ kJ/mol} = 33.8419 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G_{\text{rxn}} = \Delta G_{\text{ürünler}} - \Delta G_{\text{girenler}} = 33.8419 - 33.8326 = 0.0223 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G^{\#} = G_{\text{G.K}} - G_{\text{girenler}} = 31.5601 - 33.8326 = -2.2725 \text{ kcal/mol}$$

Çizelge 6.9 3-5 Basamağındaki yapılara ait HF-6 31G\* yöntemi ile optimize edilmiş geometrik parametreler, bağ uzunlukları( $\text{\AA}$ ), bağ açıları ( $^{\circ}$ ) ve dihedral açıları( $^{\circ}$ )

HF(6-31 G*)	3	G.K (3→5)	5
Bağ Uzunlukları( $\text{\AA}$ )			
C1-C2	1.499	1.493	1.504
C1-N1	1.312	1.277	1.245
N1-H4	1.002	1.255	-
N1-H5	0.992	0.994	1.001
C2-H1	1.085	1.083	1.082
C2-H2	1.073	1.081	1.081
C2-H3	1.080	1.083	1.083
C1-O1	1.237	1.285	1.3360
O1-O2	1.475	1.432	1.399
O2-H4	-	1.313	0.952
Bağ Açılımları( $^{\circ}$ )			
C2-C1-N1	120.52	128.64	129.94
H1-C2-H2	109.49	109.62	109.42
H2-C2-H3	109.62	109.64	109.42
H1-C2-H3	108.43	108.06	107.98
H4-N1-C1	114.85	-	-
H5-N1-C1	122.54	123.28	113.29
N1-C1-O1	120.98	114.44	120.13

C1-O1-O2	113.38	108.53	111.73
H4-O2-O1	-	89.47	103.15
<b>Dihedral Açılar(<sup>o</sup>)</b>			
N1-C1-O1-O2	0.01	0.00	0.02
C2-C1-O1-O2	-179.95	-179.95	-179.98
H5-N1-C1-O1	-179.99	-179.99	179.99
H5-N1-C1-C2	-0.02	-0.04	-0.00
H4-N1-C1-O1	-0.02	-	-
H1-C2-C1-N1	-60.19	-120.47	-120.82
H1-C2-C1-O1	119.78	59.47	59.18
H2-C2-C1-N1	179.53	0.61	-0.03
H2-C2-C1-O1	-0.50	179.45	179.97
H3-C2-C1-N1	59.19	121.72	120.76
H3-C2-C1-O1	-120.84	-58.84	-59.23
C1-O1-O2-H4	-	0.00	-0.05
H4-N1-C1-C2	179.94	-	-

### 3-5 DFT-B3LYP değerleri:

$$\Delta E_{\text{girenler}} = -284.2982657 \text{ au} + 0.0766120 \text{ au (ZPE)} = -284.2216537 \text{ au}$$

$$\Delta E_{\text{GK}} = -284.2967701 \text{ au} + 0.0735396 \text{ au (ZPE)} = -284.2232305 \text{ au}$$

(Frekans = -910.46)

$$\Delta E_{\text{ürünler}} = -284.3043517 \text{ au} + 0.0769515 \text{ au (ZPE)} = -284.2274002 \text{ au}$$

$$E_{\text{rxn}} = \Delta E_{\text{ürünler}} - \Delta E_{\text{girenler}} = -284.2274002 - (-284.2216537) = -0.0057465 \text{ au}$$

$$\Delta E_{\text{rxn}} = -0.0057465 \text{ au} = -3.6059 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta E^{\#} = E_{\text{G.K}} - E_{\text{girenler}} = -284.2232305 - (-284.2216537) = -0.0015768 \text{ au}$$

$$\Delta E^{\#} = -0.0015768 \text{ au} = -0.9894 \text{ kcal/mol}$$

$$G_{\text{girenler}} = 126.0332 \text{ kJ/mol} = 30.1514 \text{ kcal/mol}$$

$$G_{\text{GK}} = 118.6322 \text{ kJ/mol} = 28.3809 \text{ kcal/mol}$$

$$G_{\text{ürünler}} = 124.6143 \text{ kJ/mol} = 29.8120 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G_{\text{rxn}} = \Delta G_{\text{ürünler}} - \Delta G_{\text{girenler}} = 29.8120 - 30.1514 = -0.0811 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G^{\#} = G_{\text{G.K}} - G_{\text{girenler}} = 28.3809 - 30.1514 = -1.7705 \text{ kcal/mol}$$

Çizelge 6.10 3-5 Basamağındaki yapılara ait DFT-B3LYP yöntemi ile optimize edilmiş geometrik parametreler, bağ uzunlukları( $A^{\circ}$ ), bağ açıları ( $^{\circ}$ ) ve dihedral açıları( $^{\circ}$ )

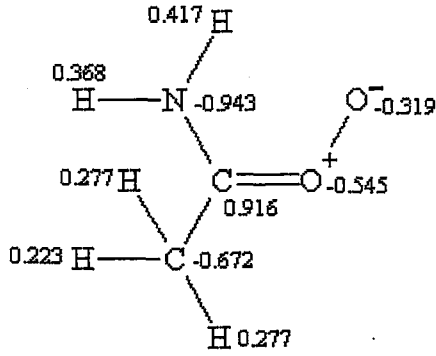
DFT-B3LYP	3	G.K (3→5)	5
<b>Bağ Uzunlukları(<math>A^{\circ}</math>)</b>			
C1-C2	1.492	1.492	1.506
C1-N1	1.320	1.303	1.267
N1-H4	1.044	1.207	-
N1-H5	1.007	1.009	1.020
C2-H1	1.099	1.096	1.094
C2-H2	1.098	1.096	1.093
C2-H3	1.099	1.092	1.094
C1-O1	1.291	1.311	1.385
O1-O2	1.428	1.440	1.453
O2-H4	-	1.425	0.974
<b>Bağ Açıları(<math>^{\circ}</math>)</b>			
C2-C1-N1	125.73	129.08	130.93
H1-C2-H2	108.01	108.07	109.12
H2-C2-H3	109.01	109.06	109.12
H1-C2-H3	109.01	109.06	107.73
H4-N1-C1	107.66	-	-
H5-N1-C1	124.25	123.65	113.02
N1-C1-O1	116.43	113.84	119.08
C1-O1-O2	112.46	109.57	111.73
H4-O2-O1	-	88.91	99.81
<b>Dihedral Açılar(<math>^{\circ}</math>)</b>			
N1-C1-O1-O2	-0.00	0.05	0.00
C2-C1-O1-O2	179.99	-179.98	-179.99
H5-N1-C1-O1	180.00	-179.95	180.00
H5-N1-C1-C2	0.00	-0.02	-0.01
H4-N1-C1-O1	0.00	-	-
H1-C2-C1-N1	59.97	-59.02	-120.52
H1-C2-C1-O1	-120.03	121.01	59.47
H2-C2-C1-N1	-59.91	60.56	0.08
H2-C2-C1-O1	120.10	-119.41	-179.93
H3-C2-C1-N1	-179.97	-179.23	120.70
H3-C2-C1-O1	0.03	0.80	-59.31
C1-O1-O2-H4	-	-0.11	-0.01
H4-N1-C1-C2	-180.00	-	-

3→5 reaksiyon basamağına ait olan HF ve DFT yöntemleri birbirleri ile tutarlı değildir. HF yöntemleri kendi içlerinde uyumludur. Fakat DFT yöntemi çok küçük ve HF yöntemiyle uyuşmayan bir aktivasyon enerjisi değeri vermektedir. Karbonil oksitlerin yapıları ile ilgili literatürde çok sayıda teorik çalışma mevcuttur (Kühne vd., 1974; Cremer vd., 1989; Anglada vd., 1996; Bunnelle vd., 1991; Selçuki vd., 1998). Bu bilgilere göre hesaplama yönteminin

seviyesi ve kullanılan temel kümelere göre yapı farklılıklar göstermektedir. HF yöntemlerinin karbonil oksitleri diradikal yapılar olarak tespit etmelerine rağmen, elektron korelasyonu içeren yöntemler (CC ve QCI) zwiter iyonik bir yapı göstermektedirler. Bizim çalışmamızda kullandığımız B3LYP yöntemi de elektron korelasyonunu içerdiğinden, literatürdeki benzerleri gibi zwiter iyonik benzer bir yapı bulmuştur. Şekil 6.9 'da Mulliken yüklerinden görüldüğü gibi (+) yüklü O atomunun elektron yoğunluğunun en az, (-) yüklünün ise en fazla olduğu yapı B3LYP yöntemi ile elde edilmiştir.

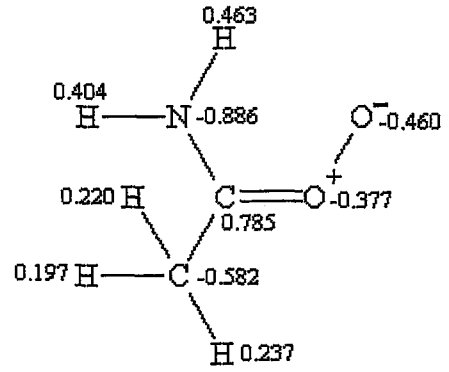
Karbonil oksit yapısının yöntemlere karşı bu hassasiyetinden dolayı HF ve DFT ile elde edilen aktivasyon enerjileri büyük farklılık göstermektedir. Yapılan hesaplar gaz fazında yapıldığından, zwiter iyonik bir başlangıç maddesinin gaz fazında diradikal yapıya nazaran çok daha kararsız olması beklenir. Bu durum  $\Delta E^\ddagger$  değerinin küçülmesine neden olur.

a) HF/3-21G\*



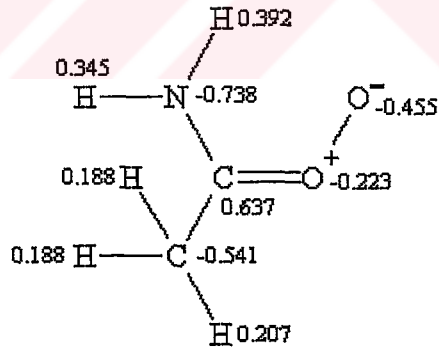
$$\mu = 6.65 \text{ D}$$

b) HF/6-31G\*



$$\mu = 7.04 \text{ D}$$

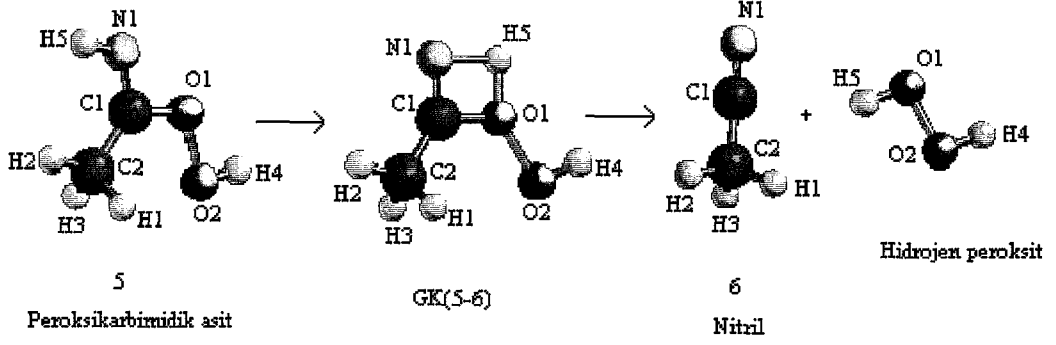
c) B3LYP/6-31G\*



$$\mu = 6.10 \text{ D}$$

Şekil 6.9 Karbonil oksit yapılarındaki atomların mulliken elektronik yükleri

### 6.1.5 5-6 Reaksiyon Basamağına Ait PM3 Sonuçları



Şekil 6.10 5-6 Basamağına ait reaksiyon mekanizması

$$\Delta H_f(\text{girenler}) = -18.570 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_f(\text{G.K}) = 38.577 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_f(\text{ürünler}) = (\text{Nitril} + \text{H}_2\text{O}_2) = 23.285 + (-40.778) = -17.493 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{\text{rxn}} = \Delta H_{\text{ürünler}} - \Delta H_{\text{girenler}} = -17.493 - (-18.570) = 1.077 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H^\ddagger = H_{\text{G.K}} - H_{\text{girenler}} = 38.577 - (-18.570) = 57.147 \text{ kcal/mol}$$

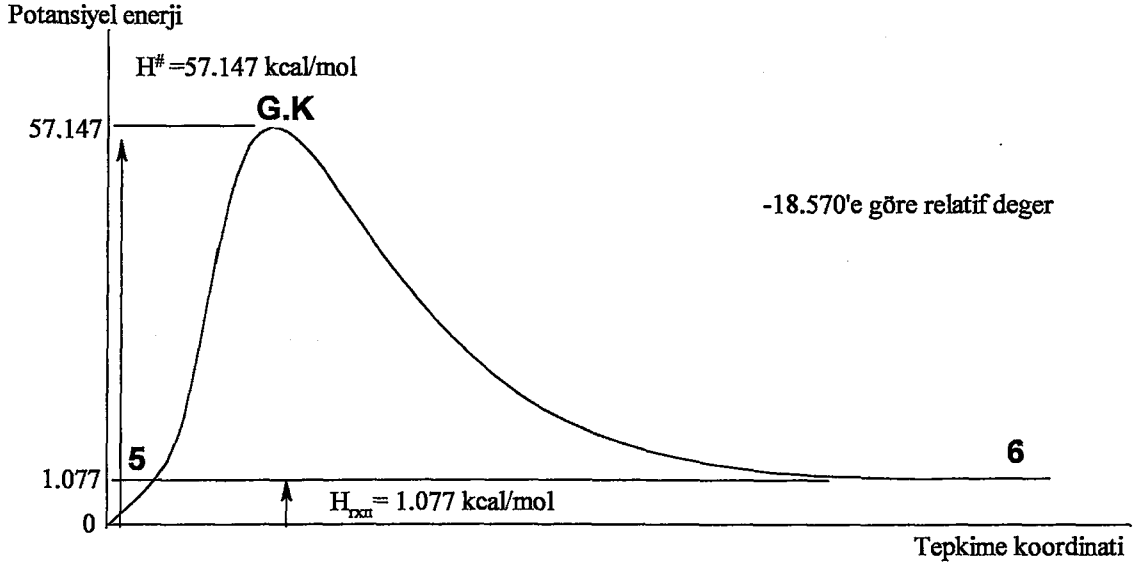
$$G_{\text{girenler}} = 124.8270 \text{ kJ/mol} = 29.8629 \text{ kcal/mol}$$

$$G_{\text{GK}} = 105.0973 \text{ kJ/mol} = 25.1428 \text{ kcal/mol}$$

$$G_{\text{ürünler}} = (\text{Nitril} + \text{H}_2\text{O}_2) = 55.2033 + 13.6415 = 68.8448 \text{ kJ/mol} = 16.4700 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G_{\text{rxn}} = \Delta G_{\text{ürünler}} - \Delta G_{\text{girenler}} = -13.3929 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G^\ddagger = G_{\text{G.K}} - G_{\text{girenler}} = -4.7201 \text{ kcal/mol}$$



Şekil 6.11 5-6 Reaksiyon basamağına ait potansiyel enerji-tepkiye koordinatı grafiği

Yapılan hesaplamaların sonuçlarına göre, şekil 6.10'dan da görüldüğü gibi 5→6 tepkimesine ait reaksiyon entalpisi az miktar (+) değerdedir ve tepkime endotermiktir. Bu tepkimede entropi etkisi önemlidir. Tek bir molekül iki farklı ürüne dönüştüğünde tepkime esnasında düzensizlik artar.  $\Delta S(\text{ürünler}) > \Delta S(\text{girenler})$  olacağından  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  formülüne göre  $\Delta G(\text{giren}) > \Delta G(\text{ürün})$  olur. Bundan dolayı tepkimenin serbest enerjisi (-) bir değer olarak bulunmuştur.

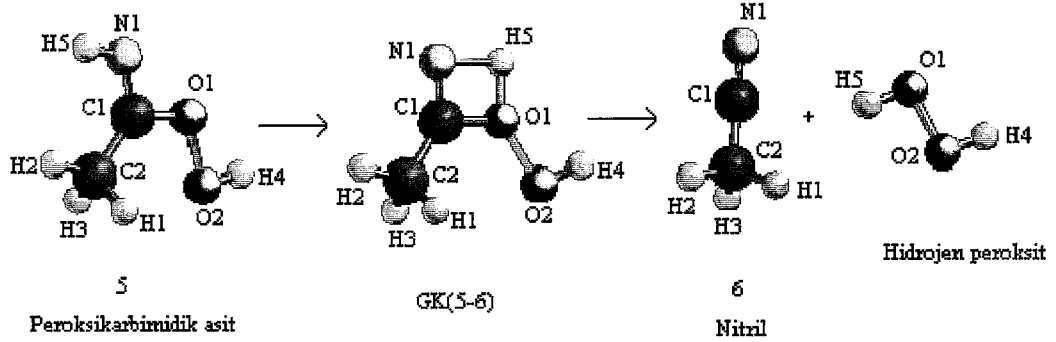
PM3 sonuçlarına göre 5→6 tepkimesi için aktivasyon entalpisi 3→5 için olandan daha büyük olduğundan, 3→5→6 tepkimesinin hız belirleme basamağı 5→6 basamağıdır. Termodinamik büyüklükler de hesaplanarak tepkimenin Gibbs aktivasyon enerjisi  $-4.7201$  kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Entropi etkisinden dolayı  $\Delta G_{\text{giren}} > \Delta G_{\text{GK}}$  olacağından  $\Delta G^\ddagger$ ,  $\Delta H^\ddagger$  'dan daha küçük bir değer olarak bulunmuştur.

Çizelge 6.11 5-6 Basamağındaki yapılara ait olan optimize edilmiş geometrik parametreler, bağ uzunlukları( $A^{\circ}$ ), bağ açıları ( $^{\circ}$ ) ve dihedral açıları( $^{\circ}$ )

	5	G.K (5→6)	6
<b>Bağ Uzunlukları(<math>A^{\circ}</math>)</b>			
H5-N1	0.988	1.499	-
N1-C1	1.290	1.260	1.159
C1-C2	1.491	1.468	1.440
C1-O1	1.368	1.435	-
O1-O2	1.516	1.590	-
O2-H4	0.944	0.940	-
C2-H1	1.099	1.099	1.098
C2-H2	1.098	1.097	1.098
C2-H3	1.099	1.099	1.098
<b>Bağ Açılımları(<math>^{\circ}</math>)</b>			
N1-C1-C2	130.32	142.61	180.00
H5-N1-C1	116.30	86.30	-
C2-C1-O1	123.68	125.09	-
C1-O1-O2	109.68	123.74	-
O1-O2-H4	94.32	93.92	-
H1-C2-C1	110.99	110.51	110.42
H2-C2-C1	111.46	111.05	110.42
H3-C2-C1	111.06	110.37	110.42
H1-C2-H2	107.88	108.50	108.51
H2-C2-H3	107.57	108.50	108.51
H1-C2-H3	107.44	107.82	108.51
<b>Dihedral Açılımları(<math>^{\circ}</math>)</b>			
H5-N1-C1-C2	-0.16	-179.33	-
H5-N1-C1-O1	179.83	0.59	-
C1-O1-O2-H4	-179.49	-149.36	-
O2-O1-C1-C2	-0.56	147.54	-
H1-C2-C1-O1	60.52	2.58	-
H1-C2-C1-N1	-119.50	-121.68	111.71
H2-C2-C1-O1	-179.34	178.88	-
H2-C2-C1-N1	0.65	-1.22	-8.29
H3-C2-C1-O1	-59.14	-60.75	-
H3-C2-C1-N1	120.85	-103.57	-129.29

PM3 hesaplamalarından elde edilen optimize yapılara ait geometrik parametreler Çizelge 6.11' de verilmiştir. Görüldüğü gibi G.K (5→6) nın C1-O1 , N1-H5 , C1-N1 ve O1-O2 bağ uzunlukları 5 ve 6 nolu yapıdakilerin arasında kalmaktadır. Bu tepkimenin geçiş konumu 4-üyelî halka içeren gergin bir yapı olduğundan dolayı aktivasyon enerjisi çok yüksektir ve tepkime endotermiktir.

### 6.1.5.1 5→6 Reaksiyon Basamağına Ait 3-21G\*, 6-31G\* ve B3LYP-6-31G\* Sonuçları



#### 5-6 HF 3-21 G\* değerleri:

$$\Delta E_{\text{girenler}} = -281.1298366 \text{ au} + 0.0817882 \text{ au (ZPE)} = -281.0480484 \text{ au}$$

$$\Delta E_{\text{GK}} = -281.0362410 \text{ au} + 0.0750520 \text{ au (ZPE)} = -280.9611890 \text{ au}$$

(Frekans = -1933.57)

$$\Delta E_{\text{ürünler}} = \Delta E(\text{nitril}) + \text{ZPE}(\text{nitril}) + \Delta E(\text{H}_2\text{O}_2) + \text{ZPE}(\text{H}_2\text{O}_2)$$

$$\Delta E_{\text{ürünler}} = -131.1918021 \text{ au} + 0.0494330 \text{ au (ZPE)} + (-149.9458198 \text{ au}) + 0.0270279 \text{ au (ZPE)}$$

$$\Delta E_{\text{ürünler}} = -281.0611610 \text{ au}$$

$$\Delta E_{\text{rxn}} = \Delta E_{\text{ürünler}} - \Delta E_{\text{girenler}} = -281.0611610 - (-281.0480484) = -0.0131126 \text{ au}$$

$$\Delta E_{\text{rxn}} = -0.0131126 \text{ au} = -8.2282 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta E^{\#} = E_{\text{G.K}} - E_{\text{girenler}} = -280.9611890 - (-281.0480484) = 0.0868594 \text{ au}$$

$$\Delta E^{\#} = 0.0868594 \text{ au} = 54.5050 \text{ kcal/mol}$$

$$G_{\text{girenler}} = 140.2363 \text{ kJ/mol} = 33.5494 \text{ kcal/mol}$$

$$G_{\text{GK}} = 119.2245 \text{ kJ/mol} = 28.5226 \text{ kcal/mol}$$

$$G_{\text{ürünler}} = (\text{Nitril} + \text{H}_2\text{O}_2) = 67.0490 + 10.2027 = 77.2517 \text{ kJ/mol} = 18.4812 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G_{\text{rxn}} = \Delta G_{\text{ürünler}} - \Delta G_{\text{girenler}} = 18.4812 - 33.5494 = -15.0682 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G^{\#} = G_{\text{G.K}} - G_{\text{girenler}} = 28.5226 - 33.5494 = -5.0268 \text{ kcal/mol}$$

Çizelge 6.12 5-6 Basamağındaki yapılara ait HF-3 21G\* yöntemi ile optimize edilmiş geometrik parametreler, bağ uzunlukları( $A^0$ ), bağ açıları ( $^0$ ) ve dihedral açıları( $^0$ )

HF(3-21 G*)	5	G.K (5→6)	6
Bağ Uzunlukları( $A^0$ )			
C1-C2	1.499	1.460	1.457
C1-N1	1.247	1.181	1.139
N1-H5	1.004	-	-
C2-H1	1.082	1.081	1.083
C2-H2	1.080	1.082	1.083
C2-H3	1.082	1.082	1.083
C1-O1	1.378	1.927	-
O1-O2	1.462	1.465	-
O2-H4	0.991	1.406	-
Bağ Açılımları( $^0$ )			
C2-C1-N1	131.55	165.68	180.00
H1-C2-H2	109.72	110.08	108.79
H2-C2-H3	109.75	110.42	108.79
H1-C2-H3	107.92	109.14	108.79
H5-N1-C1	118.87	-	-
N1-C1-O1	118.65	90.12	-
C1-O1-O2	111.12	110.72	-
H4-O2-O1	100.09	117.29	-
Dihedral Açılımları( $^0$ )			
N1-C1-O1-O2	0.13	-113.47	-
C2-C1-O1-O2	-179.88	63.44	-
H5-N1-C1-O1	-179.98	16.53	-
H5-N1-C1-C2	0.04	-151.28	-
H1-C2-C1-N1	120.08	-120.19	79.57
H1-C2-C1-O1	-59.91	72.38	-
H2-C2-C1-N1	-1.03	1.27	-40.43
H2-C2-C1-O1	178.98	-166.16	-
H3-C2-C1-N1	-122.14	121.33	-160.43
H3-C2-C1-O1	57.87	-46.10	-
C1-O1-O2-H4	-0.02	65.49	-

**5-6 HF 6-31 G\* değerleri:**

$$\Delta E_{\text{girenler}} = -282.6929810 \text{ au} + 0.0835555 \text{ au (ZPE)} = -282.6094255 \text{ au}$$

$$\Delta E_{\text{GK}} = -282.5815480 \text{ au} + 0.0750300 \text{ au (ZPE)} = -282.5065180 \text{ au}$$

$$(\text{Frekans} = -1608.44)$$

$$\Delta E_{\text{ürünler}} = \Delta E(\text{nitril}) + \text{ZPE}(\text{nitril}) + \Delta E(\text{H}_2\text{O}_2) + \text{ZPE}(\text{H}_2\text{O}_2)$$

$$\Delta E_{\text{ürünler}} = -131.9275339 \text{ au} + 0.0489466 \text{ au (ZPE)} + (-150.7647537 \text{ au}) + 0.0292834 \text{ au (ZPE)}$$

$$\Delta E_{\text{ürünler}} = -282.6140576 \text{ au}$$

$$\Delta E_{\text{rxn}} = \Delta E_{\text{ürünler}} - \Delta E_{\text{girenler}} = -282.6140576 - (-282.6094255) = -0.0046321 \text{ au}$$

$$\Delta E_{\text{rxn}} = -0.0046321 \text{ au} = -2.9066 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta E^{\#} = E_{\text{G.K}} - E_{\text{girenler}} = -282.5065180 - (-282.6094255) = 0.1029075 \text{ au}$$

$$\Delta E^{\#} = 0.1029075 \text{ au} = 64.5754 \text{ kcal/mol}$$

$$G_{\text{girenler}} = 141.4593 \text{ kJ/mol} = 33.8419 \text{ kcal/mol}$$

$$G_{\text{GK}} = 118.8403 \text{ kJ/mol} = 28.4306 \text{ kcal/mol}$$

$$G_{\text{ürünler}} = (\text{Nitril} + \text{hidrojen peroksit}) = 65.5575 + 13.1289 = 78,6864 \text{ kJ/mol} = 18.8244 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G_{\text{rxn}} = \Delta G_{\text{ürünler}} - \Delta G_{\text{girenler}} = 18.8244 - 33.8419 = -15.0175 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G^{\#} = G_{\text{G.K}} - G_{\text{girenler}} = 28.4306 - 33.8419 = -5.4113 \text{ kcal/mol}$$

Çizelge 6.13 5-6 Basamağındaki yapılara ait HF-6 31G\* yöntemi ile optimize edilmiş geometrik parametreler, bağ uzunlukları(A<sup>0</sup>), bağ açıları (°) ve dihedral açıları(°)

HF(6-31 G*)	5	G.K (5→6)	6
Bağ Uzunlukları(A <sup>0</sup> )			
C1-C2	1.501	1.467	1.468
C1-N1	1.250	1.173	1.135
N1-H5	0.999	-	-
C2-H1	1.083	1.080	1.082
C2-H2	1.081	1.083	1.082
C2-H3	1.083	1.081	1.082
C1-O1	1.336	1.948	-
O1-O2	1.391	1.400	-
O2-H4	0.960	1.381	-
Bağ Açılı(°)			
C2-C1-N1	129,94	162.48	179.99
H1-C2-H2	109.42	110.33	109.10
H2-C2-H3	109.41	110.38	109.09
H1-C2-H3	107.98	109.58	109.10
H5-N1-C1	113.31	-	-
N1-C1-O1	120.14	91.98	-
C1-O1-O2	113.73	112.13	-
H4-O2-O1	103.16	114.92	-
Dihedral Açılar(°)			
N1-C1-O1-O2	-0.04	-108.96	-
C2-C1-O1-O2	179.95	69.52	-
H5-N1-C1-O1	180.00	-	-
H5-N1-C1-C2	0.01	-	-
H1-C2-C1-N1	-120.96	-118.41	-167.65
H1-C2-C1-O1	59.05	66.63	-
H2-C2-C1-N1	-0.17	2.07	72.35
H2-C2-C1-O1	179.84	-172.89	-
H3-C2-C1-N1	120.61	121.93	-47.64
H3-C2-C1-O1	-59.38	-53.03	-
C1-O1-O2-H4	0.12	60.18	-

#### 5-6 DFT-B3LYP değerleri:

$$\Delta E_{\text{girenler}} = -284.3043517 \text{ au} + 0.0769515 \text{ au (ZPE)} = -284.2274002 \text{ au}$$

$$\Delta E_{\text{GK}} = -284.2200577 \text{ au} + 0.0762482 \text{ au (ZPE)} = -284.1438095 \text{ au}$$

$$(\text{Frekans} = -1388.23)$$

$$\Delta E_{\text{ürünler}} = \Delta E(\text{nitrit}) + \text{ZPE}(\text{nitrit}) + \Delta E(\text{H}_2\text{O}_2) + \text{ZPE}(\text{H}_2\text{O}_2)$$

$$\Delta E_{\text{ürünler}} = -132.7549339 \text{ au} + 0.0456814 \text{ au (ZPE)} + (-151.5331868 \text{ au}) + 0.0262761 \text{ au (ZPE)}$$

$$\Delta E_{\text{ürünler}} = -284.2161632 \text{ au}$$

$$\Delta E_{\text{rxn}} = \Delta E_{\text{ürünler}} - \Delta E_{\text{girenler}} = -284.2161632 - (-284.2274002) = 0.0112370 \text{ au}$$

$$\Delta E_{\text{rxn}} = 0.0112370 \text{ au} = 7.0513 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta E^{\#} = E_{\text{G.K}} - E_{\text{girenler}} = -284.1438095 - (-284.2274002) = 0.0835907 \text{ au}$$

$$\Delta E^{\#} = 0.0835907 \text{ au} = 52.4539 \text{ kcal/mol}$$

$$G_{\text{girenler}} = 124.6143 \text{ kJ/mol} = 29.8120 \text{ kcal/mol}$$

$$G_{\text{GK}} = 105.0973 \text{ kJ/mol} = 25.1428 \text{ kcal/mol}$$

$$G_{\text{ürünler}} = (\text{Nitril} + \text{H}_2\text{O}_2) = 56.7661 + 10.2587 = 67.0248 \text{ kJ/mol} = 16.0346 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G_{\text{rxn}} = \Delta G_{\text{ürünler}} - \Delta G_{\text{girenler}} = 16.0346 - 29.8120 = -13.7774 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G^{\#} = G_{\text{G.K}} - G_{\text{girenler}} = 25.1428 - 29.8120 = -4.4692 \text{ kcal/mol}$$

Çizelge 6.14 5-6 Basamağındaki yapılara ait DFT-B3LYP yöntemi ile optimize edilmiş geometrik parametreler, bağ uzunlukları( $\text{\AA}$ ), bağ açıları ( $^{\circ}$ ) ve dihedral açıları( $^{\circ}$ )

DFT-B3LYP	5	G.K (5→6)	6
<b>Bağ Uzunlukları(<math>\text{\AA}</math>)</b>			
C1-C2	1.505	1.461	1.461
C1-N1	1.273	1.198	1.160
N1-H5	1.016	-	-
C2-H1	1.095	1.094	1.095
C2-H2	1.092	1.096	1.095
C2-H3	1.095	1.094	1.095
C1-O1	1.354	1.941	-
O1-O2	1.447	1.435	-
O2-H4	0.995	1.357	-
<b>Bağ Açıları(<math>^{\circ}</math>)</b>			
C2-C1-N1	130.92	159.21	179.90
H1-C2-H2	109.12	109.57	108.60
H2-C2-H3	109.12	109.60	108.61
H1-C2-H3	108.67	108.34	108.61
H5-N1-C1	113.81	-	-
N1-C1-O1	120.75	86.87	-
C1-O1-O2	111.74	145.47	-
H4-O2-O1	99.81	101.06	-
<b>Dihedral Açılar(<math>^{\circ}</math>)</b>			
N1-C1-O1-O2	-0.01	-141.67	-
C2-C1-O1-O2	179.97	38.52	-
H5-N1-C1-O1	179.99	-	-

H5-N1-C1-C2	0.01	-	-
H1-C2-C1-N1	-120.86	-116.98	47.42
H1-C2-C1-O1	59.16	62.48	-
H2-C2-C1-N1	-0.24	3.79	-72.56
H2-C2-C1-O1	179.77	-176.75	-
H3-C2-C1-N1	120.37	124.27	167.42
H3-C2-C1-O1	-59.62	-56.26	-
C1-O1-O2-H4	0.02	113.55	-

Tepkime esnasında düzensizlik etkisi arttığından dolayı  $\Delta S$  (ürünler)  $>$   $\Delta S$  (girenler) olacağından, HF ve DFT yöntemlerinde de  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  formülünden  $\Delta G$  (girenler)  $>$   $\Delta G$  (ürünler) ortaya çıkar. HF ve DFT yöntemlerinin hepsinde de Gibbs aktivasyon enerjisi  $\Delta G^\ddagger$  (-) bir değerdedir.



## 6.2 Genel Değerlendirme

Şekil 5.1' deki reaksiyon basamaklarına ait reaksiyon enerjileri ve aktifleşme enerjileri Çizelge 6.15 ve 6.16 'de verilmiştir.

Çizelge 6.15 Reaksiyon basamaklarının PM3 hesaplarından elde edilen aktifleşme enerjileri ve reaksiyon enerjileri (kcal/mol)

Reaksiyon	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$	$\Delta H_{rxn}$	$\Delta G_{rxn}$
1→2	2.768	10.9343	-23.346	11.5571
2→3	7.357	-0.0415	-24.820	-12.1784
3→4	1.259	-1.2242	-28.803	-9.3199
3→5	8.940	-3.9383	-29.037	0.9530
5→6	57.147	-4.7201	1.077	-13.3929

Çizelge 6.16 HF ve DFT hesaplarından elde edilen aktifleşme enerjileri ve reaksiyon enerjileri (kcal/mol)

Reaksiyon	$\Delta E^\ddagger$ (ZPE dahil)	$\Delta G^\ddagger$	$\Delta E_{rxn}$	$\Delta G_{rxn}$
3→4 3-21G*	58.8911	-2.4342	5.7303	-9.6656
(Amit) 6-31G*	16.6810	-3.0309	-54.7329	-11.2433
DFT	33.1756	-2.5074	84.4517	-10.5013
3→5 3-21G*	111.0897	-3.0669	6.4622	-1.1240
6-31G*	111.3223	-2.2725	-4.9492	0.0223
DFT	-0.9894	-1.7705	-3.6059	-0.0811
5→6 3-21G*	54.5050	-5.0268	-8.2282	-15.0682
(Nitril) 6-31G*	64.5754	-5.4113	-2.9066	-15.0175
DFT	52.4539	-4.4692	7.0513	-13.7774

Deneysel çalışmalarda, amit ürünlerinin yüzdelerinin nitril ürünlerden daha fazla olduğu görülmüştür. Bunun sebebini 3→4 ve 3→5→6 tepkimelerinin enerjilerini karşılaştırarak açıklamak mümkündür. Bu tepkimeler çizelge 6.15 ve 6.16'daki reaksiyon enerjilerinden görüldüğü gibi genelde ekzotermik tepkimeler olduklarından termodinamik açıdan ürünlerin oluşumu desteklenir. Aktifleşme enerjileri karşılaştırıldığında ise, PM3 metodu, 3→5→6 tepkimeleri için 3→4'e göre çok daha büyük değerler vermektedir. PM3 bir semi-empirik yöntem olduğundan elde edilen enerjilerin sayısal değerleri üzerine yorum yapmak doğru değildir, ancak kalitatif karşılaştırmalar önemli ipuçları verebilir. HF ve özellikle DFT yöntemi çok daha güvenilir ve hassas hesaplamalar yaptıkları için, bunlardan elde edilen enerjilerin sayısal değerleri önemlidir. Seçilen temel küme ve yonteme göre aktifleşme enerjilerinin farklılıklar gösterdiği gözlenmektedir (Çizelge 6.15 ve 6.16). DFT yöntemi elektron korelasyonunu da içine alan oldukça güvenilir bir yöntem olarak bilinmektedir. DFT'den elde edilen  $\Delta E^\ddagger$  karşılaştırıldığında 3→5→6 mekanizmasında 5→6'nın hız belirleme basamağı olduğu söylenebilir ( $\Delta E^\ddagger = 52.4539$  kcal/mol ). 3→4 tepkimesinin aktifleşme enerjisi 5→6'dan yaklaşık 20 kcal/mol daha küçük olduğundan 3→4 (amit oluşumu)'nun nitril oluşumundan daha kolay gerçekleşeceği söylenebilir. Her ne kadar PM3 yönteminden elde edilen değerler kantitatif olarak DFT değerlerinden çok farklı olsa da, olaya kalitatif açıdan bakıldığında her iki yöntemin de paralel sonuçlar verdiği görülmektedir. Hem PM3 hem DFT 3→5→6 mekanizmasında 5→6 basamağını hız belirleme basamağı olarak tespit etmektedirler. Bu basamağın aktivasyon enerjisi ise her iki yonteme göre de 3→4 basamağınınkinden daha yüksektir. Sonuç olarak, PM3 ve DFT hesaplarından elde edilen bu bilgiler çerçevesinde tepkimelerin kinetik kontrollü olarak gerçekleştiğini ve amit ürünlerinin kinetik ürün olduğunu söyleyebiliriz. Bu bulgular deneysel verimleri açıklamaktadır.

**KAYNAKLAR**

- Adam, W.; Rodriguez, A., (1980), *Journal American Chemical Society*, 102, 404.
- Adam, W.; Rodriguez, A., (1981), *Tetrahedron Letters*, 22, 3509.
- Anglada, J.M.; Bofill, J.M.; Olivella, S.; Sole, A., (1996), *Journal American Chemical Society*, 118, 4636-4647.
- Bailey, P.S., (1978), *Ozonation in Organic Chemistry*, Academic, New York, Vol.1.
- Bailey, P.S., (1982), *Ozonation in Organic Chemistry*, Academic, New York, Vol.2.
- Bell, G. A.; Dunkin, I. R., (1983), *Journal American Chemical Society Communication*, 1215.
- Bunnelle, W. H., (1991), "Preparation, Properties and Reactions of Carbonil Oxides", *Chemical Review*, 91: 335.
- Carey, F. A. ; Sundberg, R. J, (1985), "Advanced Organic Chemistry Part A: Structure and Mechanisms" , 2 nd Ed., Plenum Press, New York, USA, 179-190.
- Chiang, C. -Y.; Butler, W.; Kuczkowski, R. L., (1988), *Journal Chemical Society, Chem. Commun.*, 465.
- Clark, T., (1985), "A Handbook of Computational Chemistry, A Practical Guide to Chemical Structure and Energy Calculations", 1 st Ed, Wiley-Interscience Publication, New York, USA, 99-101.
- Cremer, D., (1979), *Journal American Chemical Society*, 101: 7199.
- Cremer, D.; Schmidt, T.; Gauss, J.; Radhakrishnan, T.P., (1988), *Angew. Chem., Int. Ed. England*, 27: 427.
- Cremer, D., (1988), *Journal American Chemical Society*, 110: 2081.
- Cremer, D.; Schmidt, T.; Sander, W.; Bischof, P., (1989), *Journal Organic Chemistry*, 54: 2515.
- Criege, R., (1959), "Unpublished Work Cited by Criege", *Advanced Chemical Serve*, 21, 133.
- Çınar, Z., (1994), *Kuantum Kimyası, Çağlayan Kitabevi İkinci Baskı, İstanbul.*
- Çınar, Z., (2002), "Moleküler Fotokimya Ders Notları", Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Dewar, M. J. S., ve Thiel, W., (1977), "Grand States of Molecules. 38. "The MNDO Method Approximations and Parameters" , *Journal American Chemical Society*, 99 : 4788-4907.
- Durmus, M., (2003), 2-Sübstitüe-Metiltiyoetilamin Türevlerinin Konformasyonel Analizi, Yüksek Lisans Tezi, MÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul (yayımlanmamış).
- Erdem, S, S., (2002), "Hesapsal Organik Kimya Ders Notları", Marmara Üniversitesi, İstanbul.
- Erden, I.; Griffin, A.; Keeffe, J. R.; Brinck-Kohn, V., (1993), " Intermediates in the Dye-Sensitized Photooxygenation of Nitrones and Hydrazones", *Tetrahedron Letters*, 34: 793-796.
- Hehre, W.J.; Radom, L. ; Schleyer, P. V. R.; Pople, J.A: "Ab initio Molecular Orbital

- Theory", 1 st Ed, Wiley-Interscience Publication, New York, U.S.A, (1986), 350-359.
- Graziano, M. L.; Iesce, M. R.; Cimminiella, G.; Scarpati, R., (1988), *Journal Chemical Society, Perkin Trans.1*, 1699.
- Graziano, M. L.; Iesce, M. R.; Cermola, F.; Giardano, F.; Scarpati, R., (1989), *Journal Chemical Society, Chem. Commun.*, 1608.
- Graziano, M. L.; Iesce, M. R.; Cimminiella, G.; Scarpati, R., (1989), *Journal Chemical Society, Perkin Trans.1*, 241.
- Griesbaum, K.; Zwick, G., (1986), *Chem. Ber.*, 119, 229.
- Guillet, J., (1985), "Polymer Photophysics and Photochemistry", Cambridge University Press, Cambridge.
- Harding, L. B.; Goddard, W. A., (1978), *Journal American Chemical Society*, 100, 7180.
- Higley, D.; Murray, R. W., (1974), *Journal American Chemical Society*, 96, 3330.
- Kayakırılmaz, K., (1999), "Organik kimya ders notları", Niğde Üniversitesi, Niğde.
- Keul, H.; Kuczkowski, R. L., (1984), *Journal American Chemical Society*, 106, 3383.
- Keul, H.; Kuczkowski, R. L., (1984), *Journal American Chemical Society*, 106, 5370.
- Keul, H.; Choi, H. S.; Kuczkowski, R. L., (1985), *Journal Organic Chemistry*, 50, 3365.
- Kirmse, W.; Horner, L.; Hoffman, H., (1958), *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 614, 19.
- Kuczkowski, R. L., (1984), "In 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry", Padwa, A. Ed., Wiley, New York, 197-275.
- Kühne, H.; Ha, T.; Vaccani, S.; Günthard, H. H., (1974), *Chemical Physics Letters*, 24, 172.
- Leach, A.R., (2001), "Molecular Modelling Principles and Applications", 2 nd Ed., Pearson Education Limited, Edinburg Gate, England.
- Lowe, L.P., (1993), "Quantum Chemistry", 2 nd Ed., Academic Press, San Diego, CA, 350-359.
- McCullough, K. J.; Nojima, M.; Miura, M.; Fujisaka, T.; Kusabayashi, S., (1984), *Journal Chemical Society., Chem. Commun.*, 35.
- McCullough, K. J.; Fujisaka, T.; Nojima, M.; Kusabayashi, S., (1988), *Tetrahedron Letters*, 29, 3375.
- Mori, M.; Nojima, M.; Kusabayashi, S., (1987), *Journal American Chemical Society*, 109, 4407.
- Mori, M.; Nojima, M.; Kusabayashi, S.; McCullough, K. J., (1988), *Journal Chemical Society., Chem. Commun.*, 1550.
- Mori, M.; Sugiyama, T.; Nojima, M.; Kusabayashi, S.; McCullough, K. J., (1989), *Journal American Chemical Society*, 111, 6884.
- Murray, R. W.; Lin, J. W. P.; Grumke, D. A., (1972), *Adv. Chem. Ser.*, 112, 9.
- Öcal, N.; Erden, I., (2001), "Oxidative Cleavage of the C=N Bond during Singlet

- Oxygenations of Amidoximates”, *Tetrahedron Letters*, 2001, 42: 4765-4767.
- Öcal, N.; Lovelle, M.Y.; Erden I., (2003), “Photooxygenation of the C=N bond: a mild new method for oxidative C-C cleavage”, *Tetrahedron Letters*, 2003, 44: 6947-6949.
- Okada, K.; Mukai, T., (1980), *Tetrahedron Letters*, 21, 359.
- Sarıkaya, Y., (1997), *Fizikokimya, Gazi Kitabevi, İkinci Baskı, Ankara*.
- Selçuki, C.; Aviyente, V., (1998), “A DFT Study of Carbonyl Oxide and its Methyl-substituted Analogues in Solution”, *Chemical Physics Letters*, 1998, 288: 669-676.
- Selçuki, C.; Aviyente, V., (1999), “Oxygen Donor Potential of Carbonyl Oxide and Dioxirane: A DFT Study”, *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 1999, 492: 165-174.
- Selçuki, C.; Aviyente, V., (2000), “How does the OH Group Effect the Conversion of Carbonyl Oxide to Dioxirane?”, *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 2000, 530: 97-107.
- Smith, M.B., (1994), “Organic Synthesis”, *Mc Graw-Hill, INC, New York*, 1194-1196.
- Stewart, J. J. P., (1990), *Reviews in Computational Chemistry*, Edited by Lipkowitz, K. B., Boyd, D. B., *VCH Publishers Inc., USA*.
- Story, P. R.; Burgess, J. R., (1967), *Journal American Chemical Society*, 89, 5726.
- Story, P. R.; Burgess, J. R., (1968), *Journal American Chemical Society*, 90, 1094.
- Tabuchi, T.; Nojima, M.; Kusabayashi, S., (1990), *Journal Chemical Society, Chem. Commun.*, 625.
- Tezuka, T.; Iwaki, M.; Haga, Y., (1984), *Journal Chemical Society, Chem. Commun.*, 325.
- Tezuka, T.; Iwaki, M., (1984), *Journal Chemical Society, Perkin Trans. 1*, 2507.
- Tezuka, T.; Otsuka, T., (1988), *Chemical Letters*, 1751.
- Turro, N.J., (1978), *Modern Molecular Photochemistry*, *The Benjamin/Cummings Pub. Co: Inc., Canada*.
- Turro, N. J., (1991), *Modern Molecular Photochemistry*, *University Science Books, New York*.
- Yıldız, İ., (2003), *Mono Amin Oksidaz(MAO) Enziminin Ekleme Eliminasyon Mekanizmasının Hesapsal Yöntemlerle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, MÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul (yayımlanmamış)*.
- Wojciechowski, B. J.; Pearson, W. H.; Kuczkowski, R. L., (1989), *Journal Organic Chemical*, 54, 115.
- Zerner, M.C., (1990), *Reviews in Computational Chemistry*, Edited by Lipkowitz, K.B., Boyd, D.B., *VCH Publishers, Inc., U.S.A.*

**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum tarihi 30.08.1978

Doğum yeri İstanbul

Lise 1993-1995 Fatih Ahmet Rasim Lisesi

Lisans 1996-2000 Niğde Üniversitesi Fen-Ed. Fakültesi Kimya Bölümü

Yüksek Lisans 2001- Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Programı

**Çalıştığı kurum(lar)**

2001-2002 Aventis (Pharma Vision) İlaç Firması  
Antibiyotik Üretim Departmanı

2002-2004 YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Araştırma Görevlisi