

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

84965

**KUANTUM MEKANİKSEL YARI AMPİRİK
YÖNTEMLERLE AMİNOPOLİENLERİN
GEOMETRİK VE ELEKTRONİK
YAPILARININ BELİRLENMESİ**

Kimyager Mehmet Ali ÇELİK

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

84965

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Zekiye ÇINAR

Prof. Dr. Hüseyin Yıldırım

Prof. Dr. Viktoria Avigente

İstanbul, 1999

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ŞEKİL LİSTESİ	iv
ÇİZELGE LİSTESİ	v
TEŞEKKÜR	vii
ÖZET	viii
ABSTRACT	ix
1. GİRİŞ	1
2. KUANTUM MEKANİKSEL YARI AMPİRİK YÖNTEMLER	4
2.1 Giriş	4
2.2 Moleküller Orbital Teorileri	5
2.2.1 Born-Oppenheimer Yaklaşımı	6
2.2.2 Varyasyon Teoremi	7
2.2.3 Atomik Orbitalerin Lineer Kombinasyonu, (LCAO) Yöntemi	7
2.2.4 Hückel Yaklaşımları	9
2.2.5 π yaklaşımı	10
2.3 Yarı Ampirik Yöntemler	10
2.3.1 Tarihçesi	10
2.3.2 Diferansiyel Çakışmanın Tümüyle İhmali (CNDO)	12
2.3.3 Diferansiyel Çakışmanın Kısmi İhmali (INDO)	14
2.3.4 İki Atomlu Diferansiyel Çakışmanın İhmali (NDDO)	14
2.3.5 İki Atomlu Çakışmanın Geliştirilmiş İhmali (MNDO)	16
2.3.6 Austin Modeli 1 (AM1)	17
2.3.7 Parametrik Yöntem Numara 3 (PM3)	18
2.3.8 Yarı Ampirik Yöntemlerin Kıyaslanması	19
3. KURAMSAL ÇALIŞMA	22
3.1 Giriş	22
3.2 Kuramsal Yöntem	22
3.2.1 Programın Çalışma Esası	22
3.2.2 Z-Matrisinin Yazılışı	23
3.3 Hesaplamalar	26
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	28
4.1 Giriş	28
4.2 Optimum Geometrik Yapılar	29
4.2.1 Etilen	29
4.2.2 1,3-Butadien	31
4.2.3 1,3,5-Hekzatrien	35

4.2.4	1,3,5,7-Oktatetraen.....	39
4.2.5	Aminoetilen.....	44
4.2.6	E-1-Amino-1,3-butadien	47
4.2.7	Z-1-Amino-1,3-butadien	50
4.2.8	2-Amino-1,3-butadien	52
4.2.9	E-1-Amino-1,3,5-hekzatrien	55
4.2.10	Z-1-Amino-1,3,5-hekzatrien	58
4.2.11	2-Amino-1,3,5-hekzatrien	61
4.2.12	3-Amino-1,3,5-hekzatrien	64
4.2.13	E-1-Amino-1,3,5,7-oktatetraen	67
4.2.14	Z-1-Amino-1,3,5,7-oktatetraen	70
4.2.15	2-Amino-1,3,5,7-oktatetraen	74
4.2.16	3-Amino-1,3,5,7-oktatetraen	77
4.2.17	4-Amino-1,3,5,7-oktatetraen	81
4.3	Dayanıklılıkları	84
4.4	Dipol Momentler	89
4.5	Yük Yoğunlukları	91
4.6	Elektronik Enerji Düzeyleri	95
4.7	Sonuçlar	107

KAYNAKLAR	109
-----------------	-----

EKLER	111
-------------	-----

ÖZGEÇMİŞ	133
----------------	-----

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 3.1	Aminoetilen molekülünün geometrik modeli 25
Şekil 4.1	Etilen molekülünün geometrik modeli 29
Şekil 4.2	trans-1,3-Butadien molekülünün geometrik modeli 32
Şekil 4.3	trans-1,3,5-Hekzatrien molekülünün geometrik modeli 35
Şekil 4.4	trans,trans-1,3,5,7-Oktatetraen molekülünün geometrik modeli 39
Şekil 4.5	Aminoetilen molekülünün geometrik modeli 44
Şekil 4.6	E-1-Amino-1,3-butadien molekülünün modeli 47
Şekil 4.7	Z-1-Amino-1,3-Butadien molekülünün geometrik modeli 50
Şekil 4.8	2-Amino-1,3-Butadien molekülünün geometrik modeli 53
Şekil 4.9	E-1-Amino-1,3,5-hekzatrien molekülünün geometrik modeli 55
Şekil 4.10	Z-1-Amino-1,3,5-hekzatrien molekülünün geometrik modeli 58
Şekil 4.11	2-Amino-1,3,5-hekzatrien molekülünün geometrik modeli 61
Şekil 4.12	3-Amino-1,3,5-hekzatrien molekülünün geometrik modeli 64
Şekil 4.13	E-1-Amino-1,3,5,7-oktatetraen molekülünün geometrik modeli 67
Şekil 4.14	Z-1-Amino-1,3,5,7-oktatetraen molekülünün geometrik modeli 71
Şekil 4.15	2-Amino-1,3,5,7-oktatetraen molekülünün geometrik modeli 74
Şekil 4.16	3-Amino-1,3,5,7-oktatetraen molekülünün geometrik modeli 78
Şekil 4.17	4-Amino-1,3,5,7-oktatetraen molekülünün geometrik modeli 81
Şekil 4.18	E-1-Amino-polien bileşiklerinin ve kendilerine karşı gelen polienlerin oluşum ısıları 87
Şekil 4.19	2-Amino-polien bileşiklerinin ve kendilerine karşı gelen polienlerin oluşum ısıları 88
Şekil 4.20	Aminopolien bileşiklerinin dipol momentlerinin karbon sayısına göre değişimi 90
Şekil 4.21	Polien zincir modeli 91
Şekil 4.22	Aminopolien bileşikleri ve polienlerin E_{HOMO} değerlerinin karbon sayısı ile değişimi 102
Şekil 4.23	E-1-Amino-polien bileşiklerinin ve polienlerin E_{LUMO} değerlerinin karbon sayısı ile değişimi 103
Şekil 4.24	E-1-Amino-polien bileşikleri ve polienlerin ΔE değerlerinin karbon sayısı ile değişimi 104

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa No
Çizelge 2.1	Yarı ampirik yöntemlerin ortalama hatalarının karşılaştırılması..... 20
Çizelge 3.1	Aminoetilen Molekülünün Z-Matrisi..... 24
Çizelge 3.2	Z-Matrislerinde kullanılan geometrik parametreler..... 26
Çizelge 4.1	Etilen molekülünün optimum geometrik parametreleri..... 30
Çizelge 4.2	Etilen molekülünün geometrik parametrelerinin karşılaştırılması..... 31
Çizelge 4.3	trans-1,3-Butadien molekülünün geometrik parametreleri..... 32
Çizelge 4.4	trans-1,3-Butadien molekülünün geometrik parametrelerinin karşılaştırılması..... 34
Çizelge 4.5	trans-1,3,5-Hekzatrien molekülünün optimum geometrik parametreleri..... 36
Çizelge 4.6	trans-1,3,5-Hekzatrien molekülünün geometrik parametrelerinin karşılaştırılması..... 38
Çizelge 4.7	trans,trans-1,3,5,7-Oktatetraen molekülünün geometrik parametrelerinin karşılaştırılması..... 40
Çizelge 4.8	trans,trans-1,3,5,7-Oktatetraen molekülünün geometrik parametrelerinin karşılaştırılması..... 43
Çizelge 4.9	Aminoetilen molekülünün optimum geometrik parametreleri..... 44
Çizelge 4.10	Aminoetilen molekülünün geometrik parametrelerinin karşılaştırılması..... 46
Çizelge 4.11	E-1-Amino-1,3-butadien molekülünün optimum geometrik parametreleri..... 48
Çizelge 4.12	Z-1-Amino-1,3-butadien molekülünün optimum geometrik parametreleri..... 50
Çizelge 4.13	2-Amino-1,3-butadien molekülünün optimum geometrik parametreleri..... 53
Çizelge 4.14	E-1-Amino-1,3,5-hekzatrien molekülünün optimum geometrik parametreleri..... 56
Çizelge 4.15	Z-1-Amino-1,3,5-hekzatrien molekülünün optimum geometrik parametreleri..... 59
Çizelge 4.16	2-Amino-1,3,5-hekzatrien molekülünün optimum geometrik parametreleri..... 62
Çizelge 4.17	3-Amino-1,3,5-hekzatrien molekülünün optimum geometrik parametreleri..... 65
Çizelge 4.18	E-1-Amino-1,3,5,7-oktatetraen molekülünün optimum geometrik parametreleri..... 68
Çizelge 4.19	Z-1-Amino-1,3,5,7-oktatetraen molekülünün optimum geometrik parametreleri..... 71
Çizelge 4.20	2-Amino-1,3,5,7-oktatetraen molekülünün optimum geometrik parametreleri..... 75
Çizelge 4.21	3-Amino-1,3,5,7-oktatetraen molekülünün optimum geometrik parametreleri..... 78
Çizelge 4.22	4-Amino-1,3,5,7-oktatetraen molekülünün optimum geometrik parametreleri..... 82

Çizelge 4.23	Polienlerin oluşum ısıları.....	85
Çizelge 4.24	Aminopolien bileşiklerinin oluşum ısıları.....	85
Çizelge 4.25	Aminopolien bileşiklerinin dipol momentleri.....	89
Çizelge 4.26	Aminopolien bileşiklerinin yük yoğunlukları.....	93
Çizelge 4.27	AM1 Yöntemine göre aminopolien bileşiklerinin MO enerji düzeyleri.....	95
Çizelge 4.28	3-21G* Yöntemine göre aminopolien bileşiklerinin MO enerji düzeyleri.....	98
Çizelge 4.29	Aminopolien bileşikleri ve polienlerin HOMO ve LUMO enerjileri.....	99
Çizelge 4.30	Aminopolien ve polien bileşiklerinin HOMO LUMO ve ΔE değerleri.....	100
Çizelge 4.31	Aminopolien ve polien bileşiklerinin iyonizasyon potansiyelleri.....	105
Çizelge 4.32	Aminopolien ve polien bileşiklerinin iyonizasyon potansiyelleri.....	106



TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanması sırasında, bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren ve büyük bir sabırla bana destek olan değerli hocam Prof. Dr. Zekiye ÇINAR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tezimin yazılmasında bana çok yardımcı olan yengem Nurhayat AKTAŐ'a, çalışmama olan katkılarından dolayı Arş. Gör. Dr. Arzu HATIPOĞLU'na ve Arş. Gör. Dr. Nevin SAN'a ve maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen aileme teşekkür ederim.



ÖZET

Konjuge polienlerin ve türevlerinin normal ve uyarılmış hallerindeki elektronik yapıları son yıllarda çok büyük sayıda bilimsel çalışmaya konu olmuştur. Bu maddeler kuantum mekaniksel hesaplamaların gelişiminde önemli rol oynamışlar ve büyük biyolojik moleküller için model olarak kullanılmışlardır. Aminopolienler birçok sentezde reaktiviteleri çok yüksek olan ara ürünlerdir. Azotun konjuge sistemle etkileşimi sebebi ile bu bileşiklerin reaksiyonları büyük ölçüde elektronik yapılarına bağlıdır. Fakat enaminlerin, grubun en basit üyesi olan aminoetilenin bile hazırlanması çok güçtür. Bu bileşiklerin yapılarına ve enerjilerine ait literatürde yeterli bilgi bulunmamaktadır. Bu nedenle aminopolienlerle ilgili daha güvenilir bilgi elde edebilmek için teorik hesapların yapılmasına gereksinim vardır.

Bu çalışmada geometrik ve elektronik yapılarını belirleyebilmek amacı ile 13 değişik aminopolien ve karşı gelen polienlerin yarı ampirik AM1, ve ab initio 3-21G* yöntemleri ile moleküler orbital hesaplamaları yapılmıştır, moleküllerin geometrik yapıları optimize edilmiş ve optimum parametreler kullanılarak elektronik enerjileri hesaplanmıştır. İncelenen tüm bileşiklerin iyonizasyon potansiyelleri, dipol momentleri, oluşum ısıları, yük yoğunlukları sınır orbitallerinin enerjileri belirlenmiştir.

Sonuç olarak, polienlerin ve aminopolienlerin dayanıklılıklarının, sınır orbitallerinin geometrik parametrelerinin ve yük yoğunluklarının zincir uzunluğu ile düzgün bir şekilde değiştiği saptanmıştır. Ayrıca incelenen tüm aminopolienlerin hem azot atomlarında ve hem de β karbonlarında nükleofilik karakterde olduğu sonucuna varılmıştır.

ABSTRACT

The electronic structure of conjugated polyenes and their substituted derivatives in their ground and excited states has been a subject of intense scientific research in the last decades. They have played an important role in the development of quantum mechanical calculations and used as models for large biological molecules. Aminopolyenes are highly reactive intermediates in a number of synthetic processes. The reactions of these compounds are strongly dependent on their electronic structure because of the conjugative interaction to the nitrogen. However, aminopolyenes even the simplest member of the group, aminoethylene, are difficult to prepare. There is not enough structural or energetic information on these compounds in literature. Therefore, theoretical calculations for aminopolyenes are needed in order to obtain more reliable information.

In this study, molecular orbital calculations have been carried out for 13 different aminopolyenes and the corresponding polyenes by using semiempirical and ab-initio 3-21G* methods, with the intent to determine their geometric and electronic structures. The geometric structures of the molecules have been optimized and the electronic energies have been calculated by using these optimum parameters. For all the compounds studied, ionization potentials, dipole moments, heats of formation, charge densities and the energies of the frontier orbitals have been obtained.

It has been concluded that the stabilities, the frontier orbitals, the geometrical parameters and the charge densities of polyenes and aminopolyenes vary smoothly with the chain length. Furthermore, it has been found out that all the aminopolyenes studied have nucleophilic character at both nitrogen and the β -carbon atoms.

1.GİRİŞ

Konjuge polienlerin elektronik yapıları son yıllarda pek çok bilimsel çalışmanın konusu olmuştur. Bu maddeler, moleküler kuantum mekaniksel hesaplama yöntemlerinin gelişiminde büyük rol oynamışlardır. (Serrano-Andes vd.,1992). Ayrıca, büyük biyolojik moleküllerin yapılarının incelenmesinde de model olarak kullanılmaktadırlar (Buma vd., 1991). Başlangıçta, bu moleküllerin yapılarının basit olduğu düşünülmüş, fakat son yıllarda yapılan deneysel ve teorik çalışma sonuçları konjuge polienlerin yapılarının tam olarak belirlenmediğini ortaya çıkarmıştır (Serrano-Andes vd., 1992).

Pigmentler, karotenoidler gibi büyük moleküller konjuge zincirler içerdiğinden, konuya ilişkin ilk çalışmalar küçük doğrusal polienler üzerinde yapılmıştır (Çınar vd., 1998). Daha sonraları, konjuge sistemlerden meydana gelen organik polimerlerin özelliklerinin saptanması polienlere olan ilgiyi daha da arttırmıştır. Sentezi yapılan ilk organik polimer poliasetilendir (Çınar vd., 1998). Bu polimer belirli koşullarda metalik iletkenlik göstermektedir ve en basit konjuge polimer olarak bilinir. Polimerlerin özelliklerini belirleyebilmek için, öncelikle kendisini oluşturan monomerin özellikleri bulunmaya çalışılmış, bu maddelerin yapılarına ilişkin özelliklerinin zincir uzunluğu ile değiştiği saptanmıştır.

Doğrusal polienler 1930 yıllarında, HMO, Hückel Moleküler Orbital yönteminin temelini oluştururlar (Hückel, 1938). Küçük polienlerle ilgili ab initio düzeyinde yapılmış olan teorik çalışmalar da mevcuttur. Etilen, 1,3-butadien ve 1,3,5-hekzatrienin moleküler geometrileri, elektronik özellikleri ve titreşim spektrumları ab initio düzeyinde hesaplanmıştır (Çınar vd., 1998).

Konjuge polienlere farklı bir atomun girmesi molekülün tüm özelliklerinin değişmesine neden olur. Karbondan farklı olan bir atom konjuge π sistemine katkıda bulunabilir, elektronegativitesinin daha yüksek veya düşük oluşuna göre moleküldeki π elektronlarının dağılımını değiştirir (Çınar vd., 1998). Bazı atomlar elektron verici, bazı atomlar elektron alıcıdır. Farklı karakterlerdeki iki atomun aynı polien zincirinde bulunması molekülün kendi içinde bir yük taşınımına neden olur. Bu taşınım sonucu ortaya çıkan yeni özellikler teorik olarak hesaplanmıştır. (Zyss, 1979 a; 1979 b; 1979c).

Polien zincirine bir amin grubunun girmesi sonucu enaminler oluşur. $R_2C=CR'NR_2$ formülü ile gösterilebilen enaminler kimyasal sentezler açısından çok önemlidirler. Süstitüe enaminlerin pek çoğunun sentezi yapılmış olmakla birlikte bu grubun en basit üyesi aminoetilenin hazırlanması çok güçtür ve bu nedenle deneysel olarak çok çalışılmamıştır. Mikrodalga spektrumuna ilişkin çok az deneysel bilgi bulunmakla birlikte, elde edilen tüm veriler teorik çalışmalara dayanmaktadır. Bu çalışmalar PRDDO seviyesinde ya da ab initio seviyesinde yapılan hesaplardır (Eades vd., 1981).

Enaminlerin reaksiyonları büyük ölçüde elektronik yapılarına bağlıdır. Bunun nedeni azotun konjuge sisteme olan etkisindedir (Eades vd., 1981). Hem azot atomunda hem de β karbon atomunda büyük nükleofilik karakteri olan enaminlerin kimyasal reaktivitelerini anlayabilmek için yapılan çalışmalarda bir takım problemlerle karşılaşmıştır. İlk olarak elektrofilik saldırının yeri sadece enaminin özelliğine değil, elektrofil ve çözücünün özelliğine bağlıdır. İkinci olarak dinamik kontrollerin ayrı ayrı yapılması gerekir. Üçüncü olarak enaminlerin yapısı hakkında, özellikle enamin biriminin düzlemsellikten sapma derecesi ve bunun nükleofilik reaktiviteye etkisi bilinmemektedir. (Müller ve Brown, 1978).

Termokimyasal olarak etilen molekülleri π sistemini etkileyen süstitüentler tarafından daha dayanıklı hale getirilirler. Bu etki süstitüentlerin π verici veya alıcı olmasına bağlıdır. Dayanıklılık aynı zamanda sigma alıcı süstitüentler tarafından da artırılır. Bunlar moleküler iskelette bir yük değişimine sebep olurlar (Heinrich vd., 1986).

Aminoetilen en basit amindir. Yarı ampirik çalışmalarda oldukça ilgi çekmiş, teorik olarak protonlanması incelenmiştir. Mikrodalga spektrumundan molekülün düzlemsel olmadığı bulunmuştur (Müller ve Brown, 1978) ve $r(CN)$, $\theta(CCN)$ değerleri ise sırası ile 1.397 \AA ve 125.2° olarak belirlenmiştir. Deneysel sonuçlar azotun piramidal olduğunu öne sürmektedir. Fakat yine de tam olarak piramidal olduğu belirlenememiştir. PRDDO yöntemine göre yapılan hesap sonuçları deneysel verilerle uyum içindedir. Houk ve diğerlerinin 4-31G* seviyesinde yaptıkları ab initio sonuçlarına göre azotun düzlemsel yapıda olduğu belirlenmiştir. Azottaki bu düzlemsel yapı CN bağındaki bir kısalmaya neden olmaktadır. Houk'un elde ettiği diğer parametreler bu çalışma ile uyum içindedir (Eades vd., 1981).

Bu çalışmada, geometrik ve elektronik yapılarını belirleyebilmek için 13 adet aminopolien ve karşı gelen polienlerin AM1 ve 3-21G* yöntemleri ile moleküler orbital hesapları yapılmış, amino grubunun geometrik parametrelere ve moleküllerin elektronik özelliklerine etkisi belirlenmiştir.



2. KUANTUM MEKANİKSEL YARI AMPİRİK YÖNTEMLER

2.1. Giriş

Günümüzde moleküllerin özelliklerini incelemek amacıyla başlıca iki teorik yöntem bulunmaktadır. Bunlardan biri moleküler orbital, diğeri ise moleküler mekanik hesaplamalarıdır. Moleküler orbital hesapları ise ikiye ayrılır;

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

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

Ab initio yöntemlerin tek olumsuz yanı hesapların çok uzun sürmesi ve bilgisayar kaynakları bakımından çok yüksek maliyetleri gerektirmesidir.

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

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

Teorik hesaplamaların deneysel çalışmalara göre en büyük avantajı, tek bir hesaplama ile molekülün yapısı, dipol momenti oluşum ısısı, yük yoğunluğu, iyonizasyon potansiyeli, bağ uzunluğu, bağ açısı gibi özellikleri hakkında bilgi sahibi olmaktır (Stewart, 1990).

2.2 Moleküler Orbital Teorileri

Kuantum mekaniğinde sistemlerin konumları dalga fonksiyonu ile gösterilir. Dalga fonksiyonu sistemin koordinatlarına ve zamana bağlı olan iki fonksiyonun çarpımı olarak yazılabilir. Sistemin özellikleri genellikle zamandan bağımsız olduğu için dalga fonksiyonu sadece koordinatlara bağlı olarak yazılabilir.

Bir sistem için Schrödinger eşitliği genel olarak;

$$H\psi = E\psi \quad (2.1)$$

ile gösterilebilir. Bu eşitlikte ;

H: Hamilton operatörü

E: Sistemin toplam enerjisi

ψ : Dalga fonksiyonudur.

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

Moleküler orbital yöntemleri, en düşük enerjili atomik orbitallerin lineer kombinasyonu yani LCAO yöntemine dayanmaktadır. Schrödinger denkleminin çözümü ile atomlar veya moleküllerin enerjileri ve özellikleri bulunur. Ancak, çok elektronlu sistemler için Schrödinger denkleminin kesin çözümünü bulmak oldukça zordur.

N elektronlu ve M çekirdek içeren bir molekülde Hamilton operatörü :

$$H = -\sum_{i=1}^N (\frac{1}{2} M_i) V_i - \sum_{A=1}^M (\frac{1}{2} M_A) V_i - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M Z_A / r_{iA} + \sum_{i=1}^M \sum_{j>1}^M 1 / r_{ij} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M Z_A Z_B / R_{AB} \quad (2.2)$$

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

$$H = T_n + T_e + V \quad (2.3)$$

olarak da yazılabilir.

T_n : Çekirdeklerin kinetik enerjisi

T_e : Elektronların kinetik enerjisi

V : Potansiyel enerjidir.

Basit bir molekül için bile kuantum mekaniği prensipleri kullanılarak hesapların yapılabilmesi ve belirli sonuçların elde edilmesi oldukça zordur. Bu nedenle çeşitli yaklaşımların yapılması gerekmektedir. Bu yaklaşımlar aşağıda sırasıyla anlatılmaktadır.

2.2.1 Born -Oppenheimer Yaklaşımı

Kuantum mekaniği prensipleri ile yapılacak hesapların kolaylaştırılması için Born-Oppenheimer Yaklaşımı kullanılır. Bu yaklaşım çekirdeklerin hareketinin elektronların hareketinin yanını ihmal edilebilecek kadar yavaş olduğu esasına dayanır (Lowe, 1993).

Buna göre dalga fonksiyonu.

$$\Psi = \Psi_N \cdot \Psi_e \quad (2.4)$$

Olarak yazılabilir. Burada

Ψ_N : Çekirdeğin hareketini gösteren nükleer dalga fonksiyonu

Ψ_e : Elektronların hareketini gösteren dalga fonksiyonudur. Ψ_N ihmal edildiğinde moleküler dalga fonksiyonu olarak sadece Ψ_e kullanılabilir.

Bu yaklaşımın kullanılması ile molekülün enerjisi

$$E = \int \Psi^* H \Psi d \tau \quad (2.5)$$

eşitliği ile hesaplanır. Bu eşitlikle

Ψ : Molekülde tüm elektronların hareketini gösteren dalga fonksiyonu.

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

2.2.2 Varyasyon Teoremi

Schrödinger denkleminin özelliğinden dolayı eşitlik (2,5)'de Ψ yerine yaklaşık bir dalga fonksiyonu kullanılır ise integralin değeri molekülün normal halindeki enerjisinden daima daha büyük olur.

$$\int \Phi^* H \Phi d \tau > E_0 \quad (2.6)$$

Burada;

Φ : Elektronların hareketini gösteren yaklaşık dalga fonksiyonu.

E_0 : Molekülün mümkün olan en düşük enerjisini göstermektedir.

Bu eşitlik varyasyon teoremi olarak bilinir ve integralin minimum değeri; molekülün enerjisinden daha büyük olmakla birlikte gerçek değerine oldukça yakındır. Varyasyon teoremi ile moleküler dalga fonksiyonu ve molekülün enerjisi hesaplanabilir (Çınar, 1988).

2.2.3 Atomik Orbitalerin Lineer Kombinasyonu, (LCAO) Yöntemi

Born-Oppenheimer yaklaşımıyla değişken sayısındaki azalma, moleküler enerji seviyeleri ve dalga fonksiyonlarının hesaplanmasında yeterli değildir. Bu sebeple LCAO yöntemine gerek duyulmuştur.

Bir molekülde bulunan çekirdekler birbirlerinden ne kadar uzakta ise kovalent bağı meydana getiren elektronlarda atomik orbitallerde bulunurlar. Bu nedenle LCAO yönteminde molekülün dalga fonksiyonu kendisini oluşturan atomların dalga fonksiyonlarının toplamı olarak yazılır (Levine, 1983).

$$\Psi = C_1X_1 + C_2X_2 + \dots + C_nX_n \quad (2.7)$$

Ψ : Moleküler Orbital dalga fonksiyonu.

X_1, X_2, \dots, X_n : Atomik orbital dalga fonksiyonu

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

Eşitlikte gerçek fonksiyona en yakın dalga fonksiyonunu bulmak için C katsayılarının uygun bir şekilde belirlenmesi gerekir. Molekülün normal haldeki enerjisinin minimum değerinde olması sebebiyle, katsayıların enerjiyi minimum yapacak şekilde belirlenmesi gerekir. Bunun için önce molekülün enerjisi hesaplanır. Bir molekülün Schrödinger eşitliği eşitlik (2.1)de olduğu gibidir.

$$H\Psi = E\Psi$$

Bu eşitliğin her iki tarafı da Ψ ile çarpılır E değeri çözümlerse

$$E = \frac{\int \Psi H \Psi d \tau}{\int \Psi^2 d \tau} \quad (2.8)$$

olduğu bulunur. Moleküler dalga fonksiyonu Ψ 'nin eşitlik (2.7) deki karşılığı yerine konur düzenlemeler yapılırsa; elde edilen denklemler homojen bir denklem sistemi oluştururlar. Denklem sistemine ait katsayı determinantının sıfıra eşitlenmesi ile denklemi sağlayan E değeri bulunur.

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

Bu determinanta molekülün “seküler determinanti” denir ve çözülebilmesi için H_{mn} , S_{mn} şeklinde sembollerle gösterilen integrallerin anlamlarının ve değerlerinin bilinmesi gerekir. Bu integraller daha sonraki bölümlerde açıklanmıştır.

2.2.4. Hückel Yaklaşımları

Hückel Yaklaşımları seküler determinantta yer alan integrallerin yaklaşık değerini verir,

$$S_{ij} = \int X_i X_j d\tau \quad (2.10)$$

şeklindeki integrallere çakışma integralleri adı verilir ve elektronların i ve J atomlarında bulunma ihtimalini gösterir.

$i=J$ ise $S_{ij}=1$ dir.

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

$$H_{ij} = \int X_i H X_j d\tau \quad \text{veya} \quad H_{ij} = \int X_j H X_i d\tau \quad (2.11)$$

Şeklindeki integrallere ise “Coulomb integralleri” denir. Coulomb integralleri elektronların i ve j atomunun atomik orbitalindeki enerjisini gösterir. Bu enerjiye moleküldeki diğer çekirdeklerin etki etmediği kabul edilir. Coulomb integralı α ile sembollenir;

$$H_{ij} = \alpha \quad (2.12)$$

α çekirdeğin elektrik yüküne ve orbitalin cinsine bağlıdır.

i ve j farklı atomlar olduğunda;

$$i \neq j = \int X_i H X_j d \tau = \beta \quad (2.13)$$

şeklindeki integrallere rezonans intefralleri denir ve β ile gösterilir. Bu integraller elektronlarının i ve j atomlarının ikisinin de etkisi altındaki enerjilerini gösterir ve atomlar arasındaki uzaklığa bağlıdır. Eğer atomlar arasında bağ yok ise;

$$H_{ij} = 0 \quad (2.14)$$

olarak kabul edilir (Lowe, 1993).

2.2.5 π Yaklaşımı

Moleküler orbital dalga fonksiyonları ve enerji seviyeleri, atomik orbitallerin lineer kombinasyonu (LCAO) yöntemi ile hesaplanabilir. Ancak karmaşık yapılarda hesapları kolaylaştırmak ve daha doğru sonuçlar elde etmek amacı ile π yaklaşımı gerçekleştirilmiştir. Bu yaklaşımda moleküldeki σ bağlarının tamamının "lokalize"; yani birleştirdikleri atomlar arasında sabit kalan, bağlar olduğu kabul edilir. π bağları ise hareketli elektronlardan oluşmuştur. π bağları σ bağlarından farklı olarak yalnızca birleştirdikleri atomları değil moleküldeki tüm atomları etkileyen delokalize bağlardır. π yaklaşımına göre σ bağlarının molekülün elektronik özelliklerine hiçbir katkısı yoktur. Elektronik özelliklerin sadece π bağlarından kaynaklandığı kabul edilir (Levine, 1983).

2.3 Yarı Ampirik Yöntemler

2.3.1 Tarihçesi

1965'ten önce sadece kalitatif π moleküler orbital yöntemleri vardı. Bugün kullandığımız modern yöntemlerin gelişiminde büyük rol oynayan π moleküler orbital yöntemleri, günümüzde artık tamamıyla valens elektron yöntemleri ile yer değiştirmiştir. Bu yöntemler arasında 1952

yılında Dewar tarafından geliştirilen PMO teorisi oldukça önemlidir (Stewart, 1990). Sadece kalitatif değil aynı zamanda organik bileşiklerin reaktivitelerinin yeri kantitatif tahminini de yapar.

Bu yöntemin hassasiyeti, 20 konjuge hidrokarbon için yapılan hesap sonucunda, atomizasyon ısısındaki 6.5 kcal/mol'lük ortalama hata ile ölçülebilir. En kötü değer bifenil için elde edilmiştir. Bu sonuç değerlendirilmezse hata 3.33 kcal/mol'e düşmektedir. O yıllarda bilgisayarlar bugün yapılmakta olan uzun hesapları gerçekleştiremeyecek kadar ilkel. 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 valens elektronları yönteminin pratik bir yöntem olacağına dikkati çekmiştir.

PMO teorisi sadece π sistemi için kullanılan bir yöntemdir. Başlangıçta Hückel teorisinin de bir π yöntemi olduğu düşünülürse bu yöntemin "genişletilmiş Hückel yöntemi" adı ile σ 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. Toplam enerjileri oluşum ısılarına dönüştürmek için kolay bir yol olmadığından bu yöntemlerin doğruluğu o zamanlar bilinmiyordu. Ab initio yöntemleri hesaplarına ışığın hızı, planck sabiti, elektronun elektrik yükü gibi çok küçük sayıdaki bazı ana sabit değerlere dayandırmaktaydı. İlk kullanılan Ab İnitio yöntemleri oluşum ısıları yerine toplam enerjileri verirlerdi. Çünkü ilk zamanlarda bu yöntemlerin amacı küçük sistemler için minimum toplam enerjiyi bulmaktı. Kimyasal olayların tahmini o zamanlar ikinci derece önemliydi.

Kısa sürede ab initio yöntemlerin poliatomik sistemlere uygulanmasının pratik olmayacağı sonucuna varıldı. Bu nedenle ab initio hesaplamalarda kullanılan karmaşık integralleri empirik olarak belirlenen bazı bilgileri kullanarak yaklaştırmak için çaba harcanmaya başlandı. Hesaplamaları zor olan 3 ve 1 merkezli integraller tamamıyla ihmal edildi. 1 ve 2 merkezli terimler ise atomik spektrumlara dayanan bir takım fonksiyonların kullanılması ile yaklaştırdı.

Bunun gibi hem deneysel hem teorik tarafları olan hesap yöntemlerine genel olarak “yarı ampirik yöntemler” diyoruz.

Yarı ampirik yöntemler gerçek 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. Bu yaklaşımlar daha sonraları moleküler bilgilere dayalı olan parametrelerin kullanılması ile yer değiştirilmiştir. Aşağıda gelişim sırasına göre yarı ampirik yöntemler açıklanmıştır.

2.3.2. Diferansiyel Çakışmanın Tümüyle İhmali (CNDO)

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

CNDO’da kullanılan yaklaşımlar şöyledir ;

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

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

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

Kısa bir süre sonra CNDO yönteminin en önemli eksikliği ortaya çıkarıldı. Buna göre bir kaç angström uzaklıkta bulunan iki nötral atom da birbirlerini çekebilirler. Bunu düzeltmek için e⁻ çekirdek etkileşimi değiştirilmiştir.

$$V_{AB} = Z_B \cdot \gamma_{AB} \quad (2.15)$$

Bu eşitlikte;

V_{AB} : Elektron çekirdek etkileşimi

Z_B : B atomunun atom numarası

γ_{AB} : A ve B atomlarının ve aralarındaki uzaklık R_{AB} nin bir fonksiyonu'dur.

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

$$E_{AB} = Z_A Z_B / R_{AB} \quad (2.16)$$

şeklindedir. Burada;

E_{AB} : Çekirdek-çekirdek etkileşim enerjisi.

Z_A : A atomunun atom numarası.

R_{AB} : AB atomları arasındaki uzaklığı gösterir.

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

$$E_{\text{HIIH2}} = \frac{1}{R_{12}} - V_{AB} \quad (2.17)$$

dir. Eşiklikte;

E_{H1H2} : İki atom arasındaki toplam etkileşim.

R_{12} : İki atom arasındaki uzaklıktır.

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

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

2.3.3. Diferansiyel Çakışmanın Kısmi İhmali (INDO)

Yukarıda açıklandığı gibi diferansiyel çakışmanın tümüyle ihmal edilmesi radikallerdeki değışik spin durumları arasındaki farkı gösteremez. Bu eksikliği gidermek amacıyla diferansiyel çakışmanın tümüyle değil kısmen ihmal edilmesinin daha doğru olacağı öne sürülmüştür. Literatürde ise INDO adı ile bilinen yeni bir yöntem geliştirilmiştir. 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 β teriminin bir ortalamasıdır (Stewart, 1990).

2.3.4. İki Atomlu Diferansiyel Çakışmanın İhmali (NDDO)

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

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

1975 yılında Dewar ve arkadaşları MINDO/3 yöntemini yayınlamışlardır (Clark, 1985). Bu yöntemin, yaklaşımlarda kullandığı parametreler dikkatlice optimize edilmiştir. Dewar'ın MINDO/3'ü geliştirmesinde amaç çok sayıda elemente uygulanabilecek genel bir yarı ampirik yöntem elde etmektir. İlk olarak MINDO/3'le bu hedefe ulaşılmıştır. Bu konuda yapılan çalışma milyonlarca dolara mal olmuş ve sadece üçüncü denemede uygulanabilir bir model elde edilmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda elde edilen yöntemler MINDO, MINDO/2 MINDO/2' unutulmuşlardır.

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

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

$$E_{AB} = (1-a) Z_A Z_B \gamma_{AB} + a (Z_A Z_B / R_{AB}) \quad (2.18)$$

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

$$a = \alpha_{AB} e^{-R_{AB}} \quad (2.19)$$

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

Sonuç olarak MINDO/3 çok büyük bir başarıdır. Araştırmacılar ilk olarak kimyasal sistemleri modellemek için hızlı ve hassas olan genel teorik bir yöntem bulmuşlardır. Bu yöntem ortaya çıkıncaya kadar hiçbir teorik yöntemle bu denli hassas çalışmak ve sonuç elde etmek mümkün değildi. C, H O ve N içeren bileşiklerin oluşum ısılarındaki ortalama hata 11 kcal/mol, bağ uzunluklarındaki hata 0.002\AA (hemen hemen % 2) ve iyonizasyon potansiyellerindeki ortalama hata ise 0.07 ev'tur. Tüm bu başarısına rağmen kısa sürede Dewar MINDO/3 yönteminin bazı kısıtlamalarının olduğunu fark etmiştir. Mesela oluşum ısılarındaki hata insanı rahatsız edecek kadar büyüktür. Yönteme göre trimetilen amin gibi bazı aminlerin düzlemsel bir yapıda olduğu sonucu ortaya çıkmıştır. Yöntem başka sistemlere uygulandığında başka geometrik hataların varlığı anlaşılmıştır. Mesela C_2F_4 'ün yapısı, 2 C-F biriminin flor atomları birbirine bağlanarak bulunmuştur. Bu nedenle MINDO/3'ün yeni elementlere uygulanmasına geçilmemiş, her element için atomik parametrelere ilave olarak 2 atomlu parametrelerinde optimize edilmesi gerekmiştir.

2.3.5. İki Atomlu Çakışmanın Geliştirilmiş İhmali (MNDO)

Daha önce açıklandığı gibi MINDO/3 yöntemi INDO yaklaşımlarına dayanıyordu. Bunun sonucunda elektron çiftleri arasındaki etkileşimleri ihmal etmiştir ve elektron çifti içeren sistemlere uygulandığında çok büyük sorunlar çıkmıştır. Bu sorunu düzeltmek için Dewar ve Thiel tarafından tamamlanan bu yöntem, iki atomlu çakışmanın geliştirilmiş ihmali sözlerine dayanarak MNDO adı verilmiştir (Dewar ve Thiel, 1977).

Aynen MINDO/3'te olduğu gibi bu yöntemde de çekirdek-çekirdek itme terimi, elektron-

-elektron itme integrali S_A ve S_B nin bir fonksiyonu olarak kabul edilmiştir.

$$E_{AB} = Z_A Z_B (S_A S_A / S_B S_B) \quad (2.20)$$

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

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

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

2.3.6 Austin Modeli : 1 (AM1)

MNDO yönteminin hidrojen bağlarını hesaplayamaması yöntemin biyolojik açıdan ilginç sistemlere uygulanmasını olanaksız kılar. Yöntemin düzeltilmesi için yeni parametrelerin bulunması uygun bir çözüm değildir. Çünkü Van Der Walls uzaklıklarında meydana gelen itmeleri düzeltebilecek bir parametre, MNDO yönteminde yoktur. Bu nedenle bunun yerine her atoma küresel bir Gaussian integrali verilmiştir (Dewar vd., 1985).

$$E_{AB} = Z_A Z_B (S_A S_A / S_B S_B) + Z_A Z_B / R_{AB} \sum [a_i(A) e^{-b_i(A) [R_{AB} - c_i(A)]^2} + a_i(B) e^{-b_i(B) [R_{AB} - c_i(B)]^2}] \quad (2.21)$$

AM1 yönteminde çekirdek-çekirdek itmesi terimi yukarıdaki gibidir. Bu eşitlikte $a_i(A)$; $b_i(A)$ ve $c_i(A)$ parametrelerdir. Bu kabul başlangıçta sayıları 7 olan parametreleri 13 ila 17'ye çıkarmıştır.

1985 yılına kadar dört element için uygun parametreler hesaplanmıştır. Bunlar C, H, N ve O'dur. Yönteme önce A1 adı verilmiş daha sonraları M1 adı uygun bulunmuş ancak bunun bir silah markası olması yüzünden halen kullanılan AM1 ismi kabul edilmiştir. AM1 yöntemi suyun dimerleşmesi ile meydana gelen hidrojen bağlarının enerjisini 5.5 kcal/mol olarak bulmuştur. Daha sonra minimizasyon tekniği ile optimim geometrisi bulunmuştur.

2.3.7. Parametrik Yöntem Numara 3 (PM3)

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

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

2.3.8. Yarı Ampirik Yöntemlerin Kıyaslanması

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

MINDO/3'te bulunan elementlerin sayısı oldukça küçüktür. Bunlar hidrojen, bor, karbon, azot, oksijen, flor, silisyum, fosfor, kükürt ve klor'dur. Bu küçük sayıya karşın yine de tüm bağların hesaplanması mümkün değildir. Mesela P-O bağları parametrize edilmemiştir. Diğer taraftan oluşum ısıları tahmininde MINDO/3 sonuçlarındaki hata 11 kcal/mol iken, MNDO yöntemiyle elde edilen sonuçların ortalama hatası 6,3 kcal/mol'dür.

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

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

Bu üç yöntem de kimyasal reaksiyonlarda meydana gelen geçiş konumunu belirleyebilirler.



(2.22)

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

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

Tablo 2.1. Yarı ampirik yöntemlerin ortalama hatalarının karşılaştırılması .

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

İyonizasyon potansiyelleri (IP) Koopman Teorimine göre hesaplanır (Turro, 1978) Koopman Teoremine göre IP en yüksek enerji seviyesinin ters işaretlisidir. 256 bileşik için yapılan ortalama hatalar : 0,78 eV (MNDO), 0,61 eV (AM1), 0,57 eV (PM3)’tür. 0,57 eV’luk bir hata 13,1 kcal/mol’e karşı gelir.

Dipol momentler atomlarda elektron yoğunluklarına dayanılarak hesaplanır. AM1 yöntemindeki hatanın, MNDO ve PM3’te incelenen 125 bileşik için daha düşük olduğu

görülmüştür. Ortalama hatalar : AM1'da 0.35D, PM3'de 0.38D ve MNDO'da 0.45D olarak bulunmuştur.



3. KURAMSAL ÇALIŞMA

3.1. Giriş

Bu çalışmada; geometrik ve elektronik yapılarını belirleyebilmek ve azot atomunun yapıya etkisini açıklayabilmek amacı ile 13 adet aminopolien bileşiğinin kuantum mekaniksel moleküler orbital hesaplamaları yapılarak geometrileri optimize edilmiş, optimum geometrik parametreler kullanılarak, her bileşiğin oluşum ısısı, dipol momenti, iyonizasyon potansiyeli, moleküldeki yük dağılımı, atomların elektron yoğunlukları, elektronik enerji düzeyleri, dolu olan en yüksek enerjili orbitalin (HOMO) ve boş olan en düşük enerjili orbitalin (LUMO) enerjileri hesaplanmıştır. Azot atomunun yapıya etkisini tam olarak belirleyebilmek için aynı hesaplamalar, incelenmiş olan aminopolien bileşikleriyle aynı sayıda karbon atomu içeren polienler için de yapılmıştır.

3.2. Kuramsal Yöntem

Bu çalışmada incelenmiş olan aminopolien bileşiklerinin kuantum mekaniksel moleküler orbital hesaplamaları Bölüm 2 de açıklanmış olan yarı ampirik AM1 ve ab initio 3-21G* yöntemleri ile yapılmıştır. Hesaplamalarda MOPAC6 (Stewart, 1990) ve PC Spartan V1.0 (Wavefunction, Inc U.S.A) paket programları kullanılmış ve tüm hesaplamalar bir Intec marka Pentium 100 de gerçekleştirilmiştir.

3.2.1. Programın Çalışma Esası

AM1 yöntemi, bir yarı-ampirik kuantum mekaniksel yöntemdir. Moleküllerin bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açıları gibi optimum geometrik parametreleri, enerji yüzeyi, moleküler yük dağılımı, dipol moment ve oluşum ısısı gibi özelliklerini hesaplamak amacı ile kullanılır. Yarı ampirik bir yöntem olduğundan hesaplamalarda moleküldeki her atom için deneysel verilerden elde edilen bazı parametreler kullanılmaktadır (Dewar ve Thiel, 1977). Ekonomik olmaları açısından günümüzde yaygın olarak kullanılmakta olan diğer yarı ampirik yöntemler gibi AM1 yöntemi de HMO, SCF moleküler orbital yöntemlerine dayanır.

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

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

3.2.2. Z-Matrisinin Yazılışı

AM1 hesaplamalarında giriş bilgileri Z-matrisi şeklinde bilgisayara yüklenir. Z-matrisi bir moleküldeki atomların uzaydaki konumlarını bağ uzunlukları, bağ açıları dihedral açılar cinsinden tanımlayan bir matristir. MOPAC 6 paket programı ile çalışılırken Z-matrisi daha önceden hazırlanarak bilgisayara giriş bilgisi olarak verilir. PC Spartan V1.0 ise grafiksel bir programdır. Yapılan moleküler modele göre başlangıç geometriyi program kendiliğinden türetir.

Z-matrisinin ilk satırına gerekli olan anahtar kelimeler yazılır. Bu çalışmada kullanılan anahtar kelimeler AM1, PRECISE ve GNORM=0,01 dir. AM1, hesaplamanın hangi yöntem ile yapılacağını, GNORM=0,01, SCF iterasyonları sonunda elde edilen elektronik enerjiler arasındaki farkın en büyük değerinin 0,01 olması gerektiğini ve PRECISE da mümkün olduğunca hassas bir hesaplamanın yapılmasını sağlamak üzere kullanılmıştır. Matrisin ikinci ve üçüncü satırına program kullanıcısı tarafından istenilen isim veya numaralar yazılabilir,

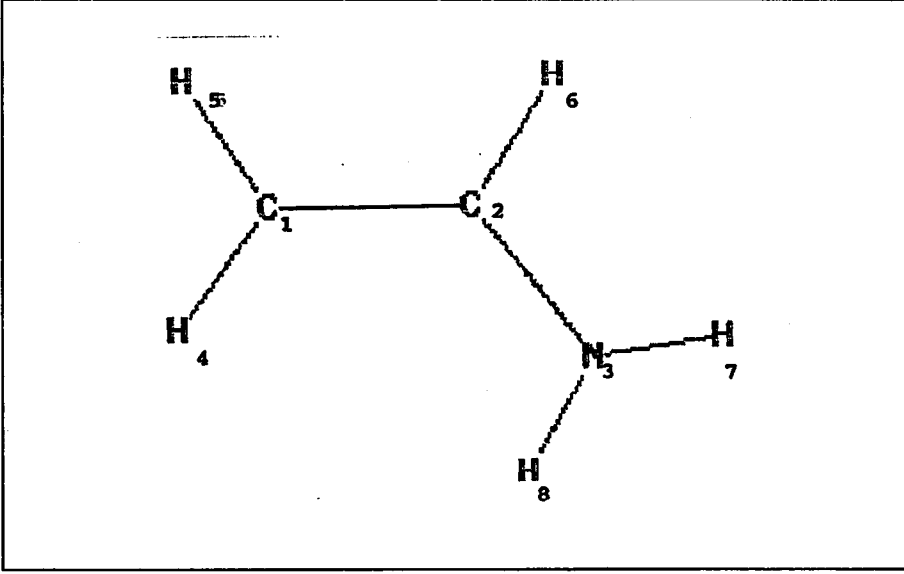
program hesaplamada bu satırları dikkate almaz. Dördüncü satır ve bu satırı takip eden her satır moleküldeki bir atoma ait olacak şekilde yazılır. Z-matrisinin yazılışı aşağı aminoetilen için detaylı olarak açıklanmıştır.

Tablo 3.1 Aminoetilen molekülünün Z-matrisi

AMI	PRECISE	GNORM=0.01								
C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0
C	1.340000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0	0
N	1.470000	1	120.000000	1	0.000000	1	2	1	0	0
H	1.100000	1	120.000000	1	0.000000	1	1	2	3	0
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	1	2	3	0
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	2	1	4	0
H	1.010000	1	109.500000	1	180.000000	1	3	2	1	0
H	1.010000	1	109.500000	1	0.000000	1	3	2	1	0
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0

Tablo 3.1.'de görüldüğü gibi matrisin ilk satırına gerekli olan anahtar kelimeler yazılmıştır. Atomlara ait geometrik bilgiler dördüncü satırdan başlamaktadır. Birinci sütuna atomların sembolleri, ikinci sütuna bağlı olduğu atoma olan bağ uzunluğu, üçüncü, beşinci ve yedinci sütunlara verilen parametrenin optimize edilip edilmeyeceğine bağlı olarak "1" veya "0" rakamı yazılmıştır. Dördüncü sütunda bağ açıları, altıncı sütunda dihedral açılar yer almaktadır. Sekizinci sütuna o satırdaki atomun bağlı olduğu atomun, geometrik modeldeki numarası, dokuzuncu sütuna bağ açısı yaptığı atomun numarası, onuncu sütuna ise dihedral açısı yaptığı atomun numarası yazılmıştır.

Aminoetilen'deki atomların geometrik konumlarını tam olarak bilgisayara verebilmek amacı ile şekil 3.1 de gösterilen sıra numaralarına göre ilk atomun koordinatları (0,0,0) olacak şekilde yazılmış, diğer atomların geometrik parametreleri ise (Benson, 1976) matrisin diğer satırlarına aşağıda açıklandığı gibi yazılmıştır.



Şekil 3.1. Aminoetilen molekülünün geometrik modeli

1. **Atom** : Karbon atomudur. Sembolü 4. satır 1. sütunda yer alır. Tüm geometrik parametreleri sıfırdır.
2. **Atom** : Karbon atomudur. Sembolü 5. satır 1. sütunda yer alır. 1. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık $1,3400 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır.
3. **Atom** : Azot atomudur. Sembolü ve geometrik parametreleri 6. satırda yer almaktadır. 2.atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık $1,4700 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır. 2.atom ile yaptığı bağ ile C(1)-C(2) bağı arasındaki açı 120.0° dir.
4. **Atom** : Hidrojen atomudur. Sembolü ve geometrik parametreleri 7.satırda yer almaktadır. 1.atoma bağlıdır, aralarındaki uzaklık $1,1000 \text{ \AA}$ dur. 1.atomla yaptığı bağ ile C(1)-C(2) bağı arasındaki açı 120.0° dir. 4.atomun konumunu tam olarak belirleyebilmek için üçüncü bir parametreye gerek vardır. Bu parametre “dihedral açı”dır. Moleküle C(1)-C(2) doğrultusunda bakılarak çizilen Newman izdüşümünde H(4)-C(1) ile N(3)-C(2) bağları arasındaki 0.0° lik açıdır.
- 5.**Atom** : Hidrojen atomudur. Sembolü 8.satır 1.sütunda yer alır. 1.atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık $1,1000 \text{ \AA}$ dir. C(1) ile yaptığı bağ ile C(2)-C(1) arasındaki açı 120.0° dir. 3.atom azota göre dihedral açısı 180.0° dir.
- 6.**Atom** : Hidrojen atomudur. Sembolü ve geometrik parametreleri 9.satırda yer almaktadır. 2. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık $1,1000 \text{ \AA}$ dur. C(2) atomu ile yaptığı bağ ile C(3)-C(2) arasındaki açı $120,0^\circ$ dir. 4. atom hidrojene göre dihedral açısı 180.00° dir.

7.Atom : Hidrojen atomudur. Sembolü ve geometrik parametreleri 10.satırda yer almakta ve 3. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık $1,0100 \text{ \AA}$ dır. N(3) atomu ile yaptığı bağ ile N(3)-C(2) bağı arasındaki açı $109,5^\circ$ dir. 1. atom karbona göre dihedral açısı $180,0^\circ$ dir.

8.Atom : Hidrojen atomudur. Sembolü ve geometrik parametreleri 11. satırda yer alır. 3. numaralı atoma bağlıdır, aralarındaki uzaklık $1,0100\text{\AA}$ dır. N(3) atomu ile yaptığı bağ ile N(3)-C(2) bağı arasındaki açı $109,5^\circ$ dir. 1. atom karbona göre dihedral açısı $0,0^\circ$ dir.

Z- Matrisinin son satırına bittiğini belirtmek üzere 0.0 yazılır.

Bu çalışmada incelenen tüm bileşiklerin Z-Matrisleri yukarıda açıklandığı biçimde yazılmıştır. Kullanılan geometrik modeller ve Z-Matrisleri Ek 1'de gösterilmiştir. Matrislerin yazımında ortalama değerler kullanılmıştır. Kullanılan tüm değerler tablo 3.2.'de listelenmiştir.

Tablo 3.2. Z-Matrislerinde kullanılan geometrik parametreler (*)

C-H	1.1000 \AA
C-C	1.5400 \AA
C=C	1.3400 \AA
N-H	1.0100 \AA
C-N	1.4700 \AA
H-C=C	$120,0^\circ$
C=C-C	120.0°
N-C=C	120.0°
H-N-C	$109,5^\circ$

(*) Benson, 1976

3.3. Hesaplamalar

Kuantum mekaniksel hesaplamalar, önce incelenen aminopolien bileşikleri ile eşit sayıda karbon atomu içeren polien molekülleri için yapılmıştır. Bölüm 3.2.2. de açıklandığı şekilde etilen (C_2H_4), 1,3- butadien (C_4H_6), 1,3,5- hekzatrien (C_6H_8) ve 1,3,5,7-oktatetraen (C_8H_{10}) için Tablo 3.2 deki değerler kullanılarak Z-matrisleri yazılmıştır. AM1 ve 3-21G* yöntemi ile her

molekülün geometrisi optimize edilmiş, optimum geometrik parametreler kullanılarak, moleküler özellikler hesaplanmıştır.

Polien bileşiklerinin, tüm cis ve trans izomerlerinin AM1 yöntemi ile hesaplamaları yapılmış, en dayanıklı konformerler belirlenmiştir. Aminopolien bileşikleri türetilirken en dayanıklı izomerde değişik özellikteki hidrojenlerle amin grubu yer değiştirilmiş, Z-matrisleri yazılmış ve önce AM1 sonra 3-21G* yöntemleri ile hesap yapılmıştır. İncelenen amino polien bileşikleri, aminoetilen ($C_2H_3NH_2$), E-1-amino-1,3 butadien ($C_4H_5NH_2$), Z-1-amino-1,3-butadien ($C_4H_5NH_2$) 2-amino-1,3-butadien ($C_4H_5NH_2$), 3-amino-1,3,5-hekzatrien ($C_6H_7NH_2$), E-1-amino-1,3,5,7- oktatetraen ($C_8H_9NH_2$), Z-1-amino-1,3,5,7-oktatetraen ($C_8H_9NH_2$), 2-amino-1,3,5,7-oktatetraen ($C_8H_9NH_2$), 3-amino-1,3,5,7-oktatetraen ($C_8H_9NH_2$) ve 4-amino-1,3,5,7-oktatetraen ($C_8H_9NH_2$) dir.

Hesaplamalarda kullanılan geometrik modeller DRAW (QCPE NO: 031) programı ile çizilmiş ve ait olan Z-matrisleri ile birlikte Ek1 de gösterilmiştir

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Giriş

Bu çalışmada, geometrik ve elektronik yapılarını belirleyebilmek için 13 adet aminopolien bileşiğinin AM1 ve 3-21G* yöntemleri ile kuantum mekaniksel moleküler orbital hesapları yapılmış, her bileşiğin optimum geometrik parametreleri, oluşum ısı, dipol momenti, iyonizasyon potansiyeli moleküldeki yük dağılımı ve elektronik enerji düzeyleri hesaplanmıştır. İncelenen bileşikler aminoetilen ($C_2H_3NH_2$), E-1-amino-1,3-butadien ($C_4H_5NH_2$), Z-1-amino-1,3-butadien ($C_4H_5NH_2$), 2-amino-1,3-butadien ($C_4H_5NH_2$), E-1-amino-1,3,5-hekzatrien ($C_6H_7NH_2$), Z-1-amino-1,3,5-hekzatrien ($C_6H_7NH_2$), 2-amino-1,3,5-hekzatrien ($C_6H_7NH_2$), 3-amino-1,3,5-hekzatrien ($C_6H_7NH_2$), E-1-amino-1,3,5,7-oktatetraen ($C_8H_9NH_2$), Z-1-amino-1,3,5,7-oktatetraen ($C_8H_9NH_2$), 2-amino-1,3,5,7-oktatetraen ($C_8H_9NH_2$), 3-amino-1,3,5,7-oktatetraen ($C_8H_9NH_2$) ve 4-amino-1,3,5,7-oktatetraen ($C_8H_9NH_2$)'dir.

Aynı hesaplamalar, aminopolien bileşikleri ile aynı sayıda karbon atomu içeren polienler için de yapılmıştır. Polienler için yapılan hesaplamalar ile en dayanıklı izomer belirlenmiş, aminopolienler modellenirken dayanıklı olan yapı esas alınarak değişik özellikteki hidrojenler amino grubu ile değiştirilmiştir.

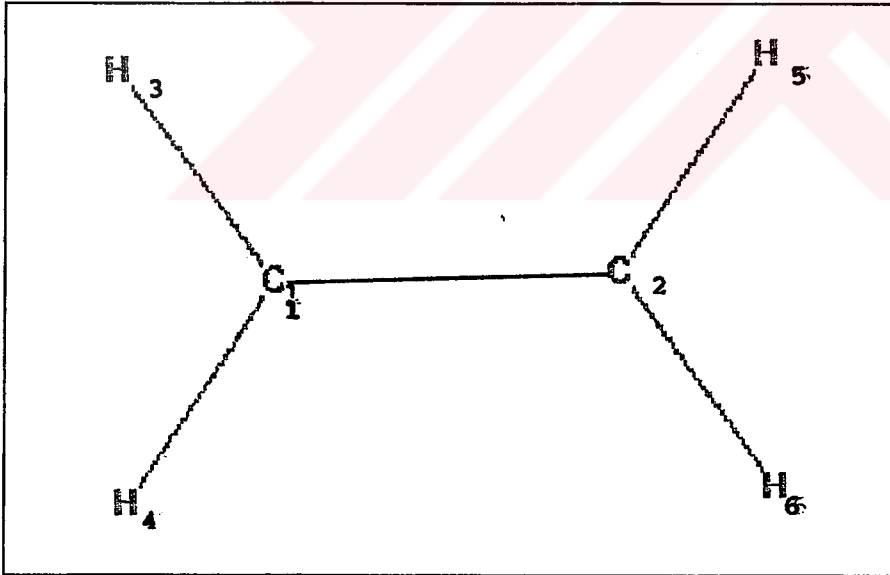
İncelenen polienlerin geometrik parametreleri, oluşum ısıları, dipol momentleri, yük yoğunlukları ve elektronik enerji düzeyleri hesaplanmış, en dayanıklı konformer için bu özelliklerin karbon sayısı ile nasıl değiştiği belirlenmiştir. Aynı şekilde, aminopolienlerin de geometrik parametreleri, oluşum ısıları, dipol momentleri, yük yoğunlukları ve elektronik enerji düzeyleri aynı sayıda karbon içeren polienlerle karşılaştırılarak, amin grubunun moleküler yapıya ve özelliklere etkisi belirlenmiş, bu etki azot atomunun konjuge sisteme elektron verici özelliği cinsinden açıklanmıştır. Aminopolien serisinde karbon atomu sayısının etkisi de incelenmiş, iki farklı yöntemle elde edilen sonuçlar birbirleri ile ve literatürden elde edilen deneysel bulgularla karşılaştırılmıştır.

4.2. Optimum Geometrik Yapılar

Her bileşik için Ek1 deki geometrik modeller kullanılarak, Z-matrisleri hazırlanmış, AM1 ve 3-21G* yöntemleri ile moleküler orbital hesaplamaları yapılmıştır. Hesaplama sonucunda en düşük enerjili yapı ve bu yapıya ait geometrik parametreler elde edilmiş ve optimum geometrik yapı DRAW programı ile çizilmiştir.

4.2.1 Etilen

Bu çalışmada Ek 1.1 (a) ve (b) de sunulan geometrik model ve bu modele göre hazırlanmış olan Z-matrisi kullanılarak etilenin geometrik parametreleri önce AM1 ve sonra 3-21G* yöntemleri ile optimize edilmiştir. Elde edilen optimum geometrik parametrelere göre çizilmiş olan yapı Şekil 4.1 de, optimum geometrik parametreler ise Tablo 4.1 de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 Etilen molekülünün geometrik modeli

Tablo 4.1 Etilen molekülünün optimum geometrik parametreleri

	AM1	3-21 G*
Bağ Uzunlukları (Å)		
C1C2	1.326	1.315
C1H3	1.098	1.074
C1H4	1.098	1.074
C2H5	1.098	1.074
C2H6	1.098	1.074
Bağ Açıları (°)		
H3C1C2	122.7	121.9
C1C2H5	122.7	121.9
H5C2H6	114.6	116.2
H6C2C1	122.7	121.9
C2C1H4	122.7	121.9
H4C1H3	114.6	116.2

Tablo 4.1 deki değerlerden de görüldüğü gibi AM1 yöntemi ile hesaplanmış olan CC ve CH bağ uzunlukları tüm 3-21G* sonuçlarından sırası ile 0.011 Å ve 0.024 Å daha uzundur. 3-21G* yöntemi ile hesaplanmış olan CCH açılarının değeri 121.9° olup bu değer AM1 sonuçları ile uyum içindedir. 3-21G* yöntemine göre hesaplanan HCH açıları ise AM1 karşılıklarından 1.6° kadar daha küçüktür. Dihedral açılar incelendiğinde HCCH açısının her iki yöneme göre de 180.0° olduğu bulunmuştur. Bu sonuç da molekülün düzlemsel yapıda olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.1 deki etilene ait bu çalışmada elde edilen sonuçlar, aynı bileşiğe ait daha önce yapılmış deneysel çalışma sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Literatürden elde edilen değerler ve yapılan karşılaştırma Tablo 4.2 de sunulmuştur.

Tablo 4.2 Etilen molekülünün geometrik parametrelerinin karşılaştırılması

Yöntem	C-C (A°)	C-H (A°)	C-C-H (°)	H-C-H (°)	Kaynak
AM1	1.326	1.098	122.7	114.6	(*)
3-21G*	1.315	1.074	121.9	116.2	(*)
Deneysel	1.339	1.085	121.1	117.8	(**)

(*) Bu çalışma

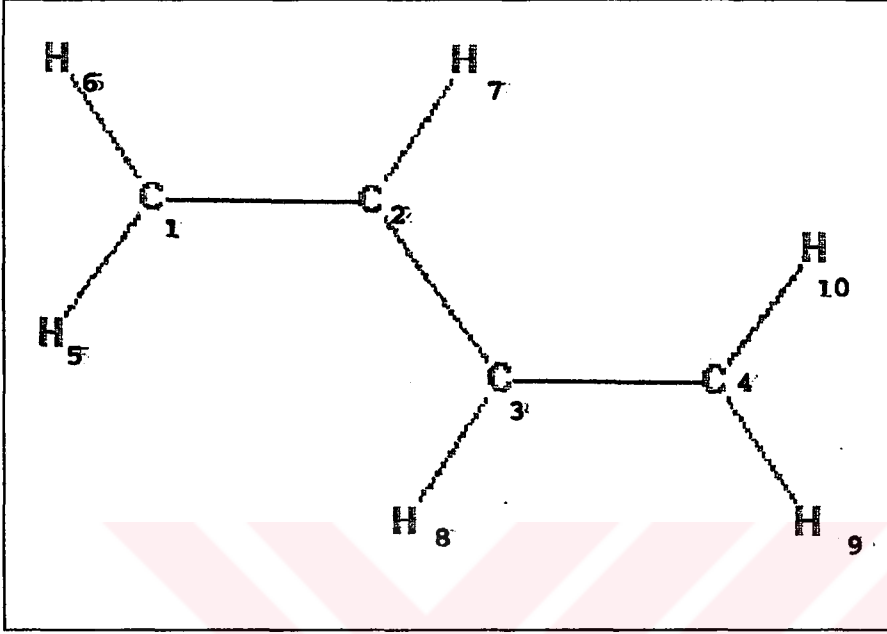
(**) Chhiba ve Vergoten, 1994

Tablo 4.2'deki değerlerden de görüldüğü gibi CC bağının uzunluğu için elde edilen AM1 sonucu deneysel değere daha yakındır. AM1 yöntemindeki hata bu bağ uzunluğu için 0.013A° iken, 3-21G* yönteminde 0.024A° a yükselmektedir. CH bağının uzunluğu için elde edilen 3-21G* sonucu ise deneysel değerden 0.011A° daha kısa, AM1 sonucu ise 0.014A° daha uzundur. Bölüm 2'de belirtildiği gibi AM1 yöntemine göre bağ uzunluklarındaki ortalama hata 0.05A° dur (Zerner, 1990). AM1 yöntemine göre, etilen molekülü için elde edilen hata değerleri verilen sınırlar içindedir. Bağ açıları incelendiğinde ise CCH açısının 3-21G* yöntemine göre elde edilen değerinin gerçek değerle uyum içinde olduğu görülmektedir. 3-21G* yöntemindeki hata bu bağ açısı için 0.8° iken AM1 yöntemindeki hata 1.6° dir. HCH açısı için ise 3-21G* yöntemindeki hata 1.6° iken AM1 yönteminde bu hata 3.2° ye yükselmektedir. AM1 yöntemine göre bağ açılarındaki hataya ilişkin literatürde verilen ortalama hata değeri 3.3° dir (Zerner, 1990). Bu değere göre, elde edilen sonuçlar kabul edilebilir büyüklüktedir.

4.2.2 1,3-Butadien

Bu çalışmada; Ek 1.2(a) ve (b) de sunulan geometrik model ve bu modele göre hazırlanmış Z-matrisi kullanılarak trans-1,3-butadienin, Ek 1.3(a) ve (b) de sunulan geometrik model ve bu modele göre hazırlanmış olan Z-matrisi kullanılarak cis-1,3-butadienin geometrik parametreleri AM1 yöntemi ile optimize edilmiştir. Bulunan oluşum ısıları değerleri trans-1,3-butadien için 29.904 kcal/mol , cis-1,3-butadien için ise 30.687 kcal/mol dür. Bu değerlere göre 1,3-butadienin en dayanıklı konformeri trans-1,3-butadien molekülüdür. trans-1,3-Butadien molekülünün geometrik parametreleri, daha sonra 3-21G* yöntemine göre optimize edilmiştir.

Elde edilen optimum geometrik parametrelere göre çizilmiş olan yapı Şekil 4.2 de, optimum geometrik parametreler ise Tablo 4.3 de sunulmuştur.



Şekil 4.2 trans-1,3-Butadien molekülünün geometrik modeli

Tablo 4.3 trans-1,3-Butadien molekülünün optimum geometrik parametreleri

	AMI	3-21G*
Bağ Uzunlukları (Å)		
C1C2	1.335	1.321
C2C3	1.451	1.467
C3C4	1.335	1.321
C1H5	1.098	1.074
C1H6	1.097	1.073
C2H7	1.104	1.076
C3H8	1.104	1.076
C4H9	1.097	1.073
C4H10	1.098	1.074

Tablo 4.3 ün devamı

Bağ Açıları (°)		
H5C1C2	122.8	121.8
C1C2C3	123.4	124.0
C2C3H8	115.9	116.2
H8C3C4	120.7	119.9
C3C4H9	122.1	121.8
H9C4H10	115.1	116.4
H10C4C3	122.8	121.8
C4C3C2	123.4	124.0
C3C2H7	115.8	116.2
H7C2C1	120.7	119.9
C2C1H6	122.1	121.8
H6C1H5	115.1	116.4

Tablo 4.2 deki değerlerden de görüldüğü gibi AM1 yöntemi ile hesaplanmış olan C1C2 ve C3C4 bağ uzunlukları 3-21G* yöntemine göre elde edilen değerden 0.014 Å° daha uzun, C2C3 bağ uzunluğu ise 0.016 Å° daha kısadır. 3-21G* yöntemine göre hesaplanmış olan CH bağ uzunlukları ise AM1 karşılıklarından yaklaşık 0.025 Å° daha uzundur. Bağ açıları incelendiğinde, 3-21 G* yöntemine göre hesaplanmış olan H5C1C2 ve H10C4C3 açıları AM1 yöntemine göre elde edilen sonuçlardan 1.0° daha küçük, H9C4H10 ve C1H5 açıları ise 1.3° kadar daha büyüktür. Diğer bağ açıları ise iki yöntemle göre de aynı büyüklüktedir. Dihedral açıları incelendiğinde ise CCCC açısı her iki yöntemle göre de 180.0° dir. Bu sonuç da molekülün düzlemsel yapıda olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.3 deki trans-2.3-butadiene ait geometrik parametreler Tablo 4.2 deki etilene ait AM1 sonuçları ile karşılaştırıldığında, CC bağı 0.009 Å° kadar uzamış, CH bağ uzunlukları ise değişmeden kalmıştır. Bağ açıları incelendiğinde ise AM1 yöntemine göre trans-1,3-butadienin CCH açıları 0.6° küçülmüş, HCH açıları ise 0.5 kadar büyümüştür. Tablo 4.3 deki trans-1,3-butadiene ait geometrik parametreler Tablo 4.2 deki etilene ait 3-21G* sonuçları ile kıyaslandığında, polien zincirinin uzaması ile CC bağının 0.006 Å° uzadığı CH bağ

uzunluklarının ise değişmeden kaldığı görülmektedir. Bağ açıları incelendiğinde ise tüm CCH ve HCH açıları yaklaşık aynı değerde kalmıştır.

Tablo 4.3 deki trans-1,3-butadiene ait sonuçlar literatürden elde edilen deneysel çalışma sonuçları ile Tablo 4.4 de karşılaştırılmıştır.

Tablo 4.4 trans-1,3-Butadien molekülünün geometrik parametrelerinin karşılaştırılması

Yöntem	C-C (A°)	C-H (A°)	C-C-C (°)	C-C-H (°)	Kaynak
AM1	1.335	1.097	123.4	122.1	(*)
3-21 G*	1.321	1.073	124.0	121.8	(*)
6-31 G*	1.323	1.075	124.1	121.7	(**)
Deneysel	1.337	1.108	123.5	120.9	(**)

(*) Bu çalışma

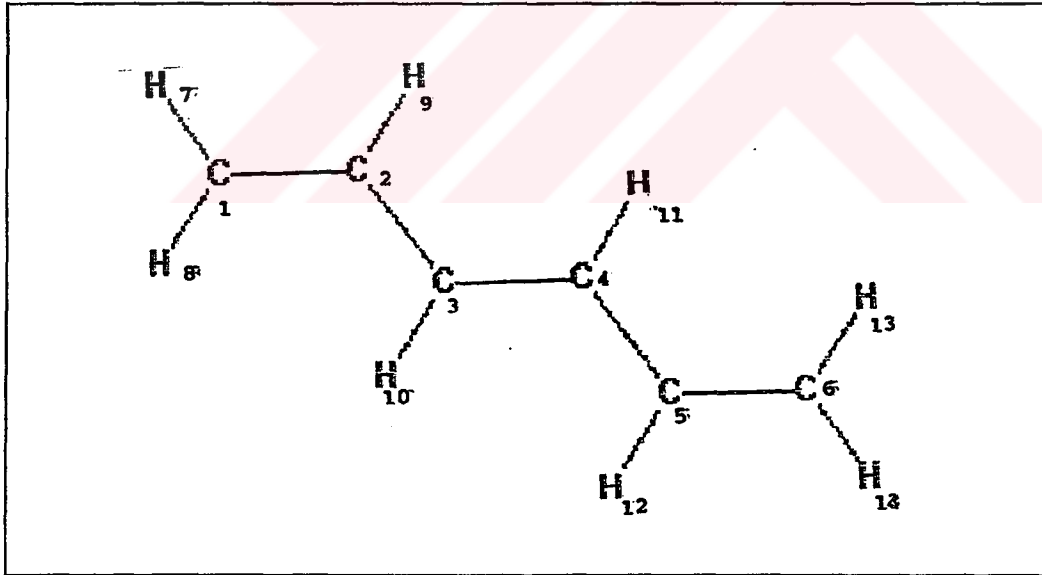
(**) Guo veKarplus, 1991

Tablo 4.4 deki değerlerden de görüldüğü gibi CC bağının uzunluğu için elde edilen AM1 sonucu, deneysel değerden 0.002A°, 6-31G* sonucundan ise 0.012 A° daha uzundur. Aynı bağ uzunluğu için elde edilen 3-21G* sonucu ise deneysel değerden 0.016 A° kadar daha kısadır. CH bağının uzunluğu için elde edilen AM1 sonucu deneysel değerden 0.011 A° daha küçüktür. Aynı bağ uzunluğu için elde edilen 3-21G* sonucu ise deneysel değerden 0.035A°, 6-31G* sonucundan ise 0.002 A° kadar daha kısadır. Bölüm 2 de belirtildiği gibi AM1 yöntemine göre bağ uzunluklarındaki ortalama hata 0.05 A° dur (Zerner, 1990). AM1 yöntemine göre trans-1,3-butadien molekülü için elde edilen hata değerleri verilen sınırlar içindedir. Bağ açıları incelendiğinde ise, CCC açısı için elde edilen AM1 sonucu deneysel değere daha yakındır. Bu bağ açısı için AM1 yöntemindeki hata 0.1° dir. Aynı bağ açısı için elde edilen 3-21G* sonucu ise deneysel değerden 0.5° daha büyük, 6-31G* sonucundan 0.1° daha küçüktür. CCH açısı için elde edilen AM1 sonucu deneysel değerden 1.2°, 6-31G* sonucundan ise 0.4° daha büyüktür. Aynı bağ açısı için elde edilen 3-21G* sonucu deneysel değerden 0.9°, 6-31G* sonucundan ise 0.1° kadar daha büyüktür. Bölüm 2 de belirtildiği gibi AM1 yönteminin bağ açılarındaki ortalama hata değeri 3.3° dir (Zerner, 1990). AM1 yöntemine göre trans-1,3-

-butadien molekülü için elde edilen hata değerleri verilen sınırlar içindedir.

4.2.3 1,3,5-Hekzatrien

Bu çalışmada; Ek 1.4 (a) ve (b) de sunulan geometrik model ve bu modele göre hazırlanmış olan Z-matrisi kullanılarak trans-1,3,5-hekzatrienin, Ek 1.5 (a) ve (b) de sunulan geometrik model ve bu modele göre hazırlanmış olan Z-matrisi kullanılarak cis-1,3,5-hekzatrienin geometrik parametreleri önce AM1 yöntemi ile optimize edilmiştir. Bulunan oluşum ısıları değerleri trans-1,3,5-hekzatrien için 42.908 kcal/mol, cis-1,3,5-hekzatrien için ise 44.042 kcal/mol dür. Bu değerlere göre 1,3,5-hekzatrienin en dayanıklı konformeninin trans-1,3,5-hekzatrien olduğu belirlenmiştir. trans-1,3,5-Hekzatrien molekülünün geometrik parametreleri daha sonra 3-21G* yöntemine göre optimize edilmiştir. Elde edilen optimum geometrik parametrelere göre çizilmiş olan yapı Şekil 4.3 de, optimum geometrik parametreler ise Tablo 4.5 de sunulmuştur.



Şekil 4.3 trans-1,3,5-Hekzatrien molekülünün geometrik modeli

Tablo 4.5 trans-1,3,5-Hekzatrienin molekülünün geometrik parametreleri

	AM1	3-21G*
Bağ Uzunlukları (Å)		
C1C2	1.336	1.322
C2C3	1.448	1.462
C3C4	1.344	1.327
C4C5	1.448	1.462
C5C6	1.336	1.322
C1H1	1.097	1.072
C1H8	1.098	1.074
C2H9	1.104	1.076
C3H10	1.104	1.076
C4H11	1.104	1.076
C5H12	1.104	1.076
C6H13	1.098	1.074
C6H14	1.097	1.072
Bağ Açıları (°)		
H7C1C2	122.1	121.8
C1C2H9	120.6	119.7
H9C2C3	116.0	116.2
C2C3C4	123.0	124.0
C3C4H11	120.7	119.7
H11C4C5	116.3	116.4
C4C5C6	123.4	124.1
C5C6H13	122.8	121.8
H13C6H14	115.1	116.4
H14C6C5	122.1	121.8
C6C5H12	120.6	119.7
H12C5C4	116.0	116.2
C5C4C3	123.0	124.0
C4C3H10	120.7	119.7

Tablo 4.5 in devamı

H10C3C2	116.3	116.4
C3C2C1	123.4	124.1
C2C1H8	122.8	121.8
H8C1H7	115.1	116.4

Tablo 4.5 deki değerlerden de görüldüğü gibi AM1 yöntemi ile hesaplanmış olan C1C2, C3C4 ve C5C6 bağ uzunlukları 3-21G* yöntemine göre elde edilen değerlerden ortalama 0.015 Å° daha uzun, C2C3 ve C4C5 bağ uzunlukları ise 0.014 Å° daha kısadır. AM1 yöntemine göre hesaplanmış olan CH bağ uzunluklarının tümü 3-21G* sonuçlarından ortalama 0.027 Å° daha uzundur. Bağ açıları incelendiğinde, 3-21G* yöntemine göre hesaplanmış C2C3C4, C5C4C3, H13C6H14 ve H8C1H7 açıları AM1 yöntemine göre hesaplanmış karşılıklarından ortalama 1.2° kadar daha büyüktür. Tam tersine 3-21G* yöntemine göre hesaplanmış C1C2H9, C3C4H11, C5C6H13, C4C3H10 ve C2C1H8 açıları ise AM1 yöntemine göre elde edilen değerlerden ortalama 1.0° daha küçüktür. Dihedral açılar incelendiğinde ise, CCCC açılarının her iki yöntemine göre de 180.0° olduğu bulunmuştur. Bu sonuç da molekülün düzlemsel yapıda olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.5 deki trans-1,3,5-hekzatriene ait geometrik parametreler Tablo 4.3 deki trans-1,3-butadiene ait AM1 sonuçları ile karşılaştırıldığında C2C3 bağının 0.003Å° kadar kısalmış, CH bağ uzunluklarının ise değişmeden kaldığını göstermektedir. Bağ açıları incelendiğinde ise, AM1 yöntemine göre trans-1,3,5-hekzatrienin CCC, CCH ve HCH açıları yaklaşık aynı değerdedir. Yine, Tablo 4.5 deki trans-1,3,5-hekzatriene ait geometrik parametreler Tablo 4.3 deki trans-1,3-butadiene ait 3-21G* sonuçları ile kıyaslandığında ise C2C3 bağının 0.005Å° kadar kısaldığı, CH bağ uzunluklarının ise değişmeden kaldığı görülmektedir. Bağ açıları incelendiğinde ise trans-1,3,5-hekzatriene ait tüm bağ açıları etilen karşılıkları ile yaklaşık aynı değerdedir.

Tablo 4.5 deki trans-1,3,5-hekzatriene ait geometrik parametreler Tablo 4.1 deki etilene ait AM1 sonuçları ile karşılaştırıldığında C1C2 bağı 0.01 Å° kadar uzamıştır; CH bağ uzunlukları

ise değişmeden kalmıştır. Bağ açıları incelendiğinde ise AM1 yöntemine göre CCH açıları 0.6° küçülmüş, HCH açıları ise 0.5° kadar büyümüştür. Yine Tablo 4.5 deki trans-1,3,5-hekzatriene ait geometrik parametreler Tablo 4.1 deki 3-21G* sonuçları ile kıyaslandığında ise C1C2 bağı 0.007 \AA uzamış, tüm CH bağ uzunlukları ise değişmeden kalmıştır. Bağ açıları incelendiğinde ise trans-1,3,5-hekzatriene ait tüm bağ açıları etilen karşılıkları ile yaklaşık aynı değerdedir.

trans-1,3,5-Hekzatriene ait sonuçlar literatürden elde edilen deneysel çalışma sonuçları ile karşılaştırılmış ve Tablo 4.6 da sunulmuştur.

Tablo 4.6 trans-1,3,5-Hekzatrienin molekülünün geometrik parametrelerinin karşılaştırılması

Yöntem	C-C (A°)	C-H (A°)	C-C-C ($^\circ$)	C-C-H ($^\circ$)	Kaynak
AM1	1.326	1.104	123.4	122.1	(*)
3-21G*	1.322	1.076	124.1	121.8	(*)
Deneysel	1.337	1.104	121.7	120.5	(**)

(*) Bu çalışma

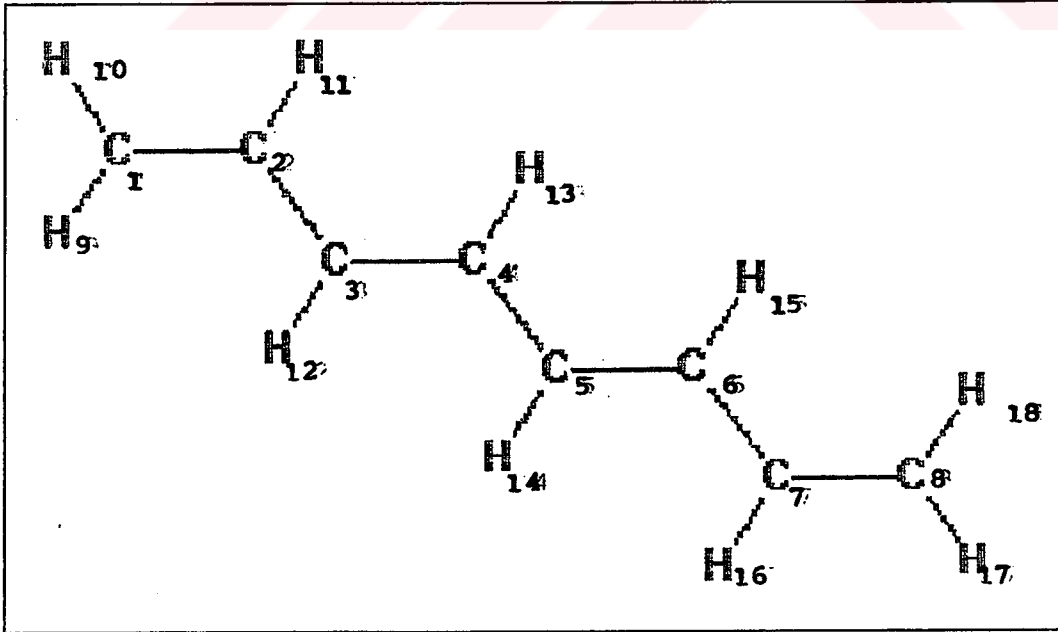
(**) Chhiba ve Vergoten, 1994

Tablo 4.6 daki değerlerden de görüldüğü gibi, bağ uzunluklarında AM1 yöntemine göre elde edilen değerler deneysel sonuçlara oldukça yakındır. AM1 yöntemine göre CC bağ uzunluğundaki hata 0.001 \AA iken, 3-21G* sonucunda bu değer 0.015 \AA a yükselmektedir. AM1 yöntemine göre bulunan CH bağ uzunluğu ise deneysel değerle aynı büyüklüktedir. Tam tersine, bu bağ uzunluğu için elde edilen 3-21G* sonucu ise gerçek değerden 0.028 \AA daha küçüktür. Bölüm 2 de belirtildiği gibi AM1 yöntemine göre bağ uzunluklarındaki ortalama hata 0.05 \AA dur (Zerner, 1990). AM1 yöntemine göre elde edilen hata değerleri verilen sınırlar içindedir. Bağ açıları incelendiğinde ise, AM1 yöntemine göre elde edilen CCC açısı deneysel değerden 1.7° daha büyüktür. 3-21G* sonucuna göre elde edilen aynı aç açısı ise deneysel değerden $2,4^\circ$ daha büyüktür. CCH açısı için ise 3-21G* yöntemindeki hata 1.3° iken AM1 yönteminde bu hata 1.6° ye yükselmektedir. Bölüm 2 de belirtildiği gibi AM1 yöntemine göre

bağ açılarındaki ortalama hata 3.3° dir (Zerner, 1990). AM1 yöntemine göre bağ açılarındaki hata değerleri beklenildiği gibidir.

4.2.4 1,3,5,7-oktatetraen

Bu çalışmada; Ek 1.6 (a) ve (b) de sunulan geometrik model ve bu modele göre hazırlanmış olan Z-matrisi kullanılarak trans,trans-1,3,5,7-oktatetraenin, Ek 1.7(a) ve (b) de sunulan geometrik model ve bu modele göre hazırlanmış Z-matrisi kullanılarak trans,cis-1,3,5,7-oktatetraenin ve Ek 1.8(a) ve (b) de sunulan geometrik model ve bu modele göre hazırlanmış Z-matrisi kullanılarak cis,cis-1,3,5,7-oktatetraen moleküllerinin geometrik parametreleri önce AM1 yöntemi ile optimize edilmiştir. Bulunan oluşum ısıları değerleri trans,trans-1,3,5,7-oktatetraen için 55.810 kcal/mol, trans,cis-1,3,5,7-oktatetraen için 56.944 kcal/mol ve cis,cis-1,3,5,7-oktatetraen için ise 58.147 kcal/mol dır. Bu değerlere göre 1,3,5,7-oktatetraenin en dayanıklı konformerinin trans,trans-1,3,5,7-oktatetraen olduğu belirlenmiştir. trans,trans-1,3,5,7-Oktatetraen molekülünün geometrik parametreleri daha sonra 3-21G* yöntemi ile optimize edilmiştir. Elde edilen optimum geometrik parametrelere göre çizilmiş olan yapı Şekil 4.4 de, optimum geometrik parametreler ise Tablo 4.7 de sunulmuştur.



Şekil 4.4 trans,trans-1,3,5,7-Oktatetraenin geometrik yapısı

Tablo 4.7 trans,trans-1,3,5,7- Oktatetraenin optimum geometrik yapısı

	AM1	3-21G*
Bağ Uzunlukları (Å)		
C1C2	1.336	1.322
C2C3	1.448	1.461
C3C4	1.346	1.328
C4C5	1.445	1.457
C5C6	1.346	1.328
C6C7	1.448	1.461
C7C8	1.336	1.322
C1H9	1.098	1.074
C1H10	1.097	1.072
C2H11	1.104	1.076
C3H12	1.104	1.076
C4H13	1.104	1.077
C5H14	1.104	1.077
C6H15	1.104	1.076
C7H16	1.104	1.076
C8H17	1.097	1.072
C8H18	1.098	1.074
Bağ Açılımları (°)		
H101C1C2	122.1	121.7
C1C2H11	120.6	119.7
H11C2C3	116.1	116.2
C2C3C4	123.0	123.9
C3C4H13	120.6	119.5
H13C4C5	116.5	116.5
C4C5C6	122.9	124.1
C5C6H15	120.7	119.7
H15C6C7	116.3	116.4
C6C7C8	123.4	124.1

Tablo 4.7 nin devamı

C7C8H18	122.8	121.8
H18C8H17	115.1	116.4
H17C8C7	122.1	121.7
C8C7H16	120.6	119.7
H16C7C6	116.1	116.2
C7C6C5	123.0	123.9
C6C5H14	120.6	119.5
H14C5C4	116.5	116.5
C5C4C3	122.9	124.1
C4C3H12	120.7	119.7
H12C3C2	116.3	116.4
C3C2C1	123.4	124.1
C2C1H9	122.8	121.8
H9C1H10	115.1	116.4

Tablo 4.7 deki değerlerden de görüldüğü gibi AM1 yöntemine göre hesaplanmış C1C2, C3C4, C5C6 ve C7C8 bağ uzunlukları 3-21G* karşılıklarından ortalama 0.016 Å° daha uzun, C2C3, C4C5 ve C6C7 bağ uzunlukları ise 0.013 Å° daha kısadır. 3-21G* yöntemine göre hesaplanan CH bağ uzunluklarının tümü AM1 sonuçlarından ortalama 0.026 Å° daha kısadır. Bağ açıları incelendiğinde ise, 3-21G* yöntemine göre hesaplanan C4C5C6, H18C8H17, C5C4C3 ve H9C1H10 açıları AM1 karşılıklarından ortalama 1.3° daha büyük, C3C4H13, C5C6H15, C7C8H18, C6C5H14, C4C3H12 ve C2C1H9 açıları ise ortalama 1.0° daha küçüktür. Dihedral açıları incelendiğinde CCCC açılarının her iki yöntemine göre de 180.0° olduğu bulunmuştur. Bu sonuç da molekülün düzlemsel yapıda olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.7 deki trans,trans-1,3,5,7-oktatetraene ait geometrik parametreler Tablo 4.5 deki trans-1,3,5,7-heksatriene ait sonuçlarla karşılaştırıldığında tüm geometrik parametrelerde her iki yöntemine göre de birbirine yakın değerdedir. Ancak, AM1 yöntemine göre C3C4 ve C5C6 bağları 0.002Å° kadar uzamıştır. Bağ açıları incelendiğinde ise AM1 yöntemine göre trans,trans-1,3,5,7-oktatetraenin HC2C3, HC4C5, HC'C6 ve HC5C4 açıları ortalama 0.2°

büyümüş, C3C4H ve C6C5H açıları ise 0.1° küçülmüştür. Tablo 4.7 deki 3-21 G* sonuçları Tablo 4.5 deki 3-21 G* sonuçları ile kıyaslandığında C2C3 bağı $0.001 A^\circ$ kısalmış, C3C4 bağı ise $0.001 A^\circ$ uzamıştır. Bağ açıları incelendiğinde ise trans,trans-1,3,5,7-oktatetraenin HC1C2, C2C3C4, C3C4H13, HC8C7, C7C6C5 ve C6C5H açıları ortalama 0.1° kadar büyümüştür.

Tablo 4.7 deki trans,trans-1,3,5,7-oktatetraene ait geometrik parametreler Tablo 4.3 deki trans-1,3-butadiene ait sonuçlar ile kıyaslandığında tüm geometrik parametreler her iki yöntemle göre de birbirine oldukça yakın değerdedir. AM1 yöntemine göre hesaplanmış C2C3 ve C6C7 bağları $0.003A^\circ$ kadar kısalmıştır. Bağ açıları incelendiğinde ise AM1 yöntemine göre trans,trans-1,3,5,7-oktatetraenin C1C2H ve C8C7H16 açıları 0.4° , C2C3C4 C7C6C5 açıları 0.1° daha küçük, HC2C3 ve HC7C6 açıları ise 0.3° daha büyüktür. Tablo 4.7 deki 3-21G* sonuçları Tablo 4.3 deki karşılıkları ile kıyaslandığında trans,trans-1,3,5,7-oktatetraenin C2C3 bağı $0.006A^\circ$ küçülmüştür. Bağ açıları incelendiğinde ise trans, trans-1,3,5,7-oktatetraenin HC1C2, C1C2H, C2C3C4, HC8C7, C3C2C1 ve C6C7C8 açıları trans-1,3-butadien karşılıklarından ortalama 0.1° daha küçüktür.

Tablo 4.7 deki trans,trans-1,3,5,7-oktatetraene ait sonuçlar Tablo 4.1 deki etilene ait sonuçlarla kıyaslandığında, ağ uzunluklarında CC bağının AM1 yöntemi sonuçlarına göre $0.01 A^\circ$, 3-21 G* sonuçlarına göre ise $0.007A^\circ$ kadar uzadığı saptanmıştır. AM1 yöntemine göre trans,trans-1,3,5,7-oktatetraenin H7C1C2 ve H14C6C5 açıları 0.6° küçülmüş, H13C6H14 ve H8C1C2 açıları ise 1.8° kadar büyümüştür.

Tablo 4.7 deki trans,trans-1,3,5,7-oktatetraene ait sonuçlar literatürden elde edilen deneysel çalışma sonuçları ile karşılaştırılmış ve Tablo 4.8 de sunulmuştur.

Tablo 4.8 trans,trans-1,3,5,7-Oktatetraenin geometrik parametrelerinin karşılaştırılması

Yöntem	C-C (A°)	C-H (A°)	C-C-C (°)	C-C-H (°)	Kaynak
AM1	1.336	1.097	123.4	116.1	(*)
3-21G*	1.322	1.072	124.1	116.2	(*)
6-31G*	1.324	1.075	124.3	121.6	(**)
Deneysel	1.343	0.973	124.7	119.0	(***)

(*) Bu çalışma

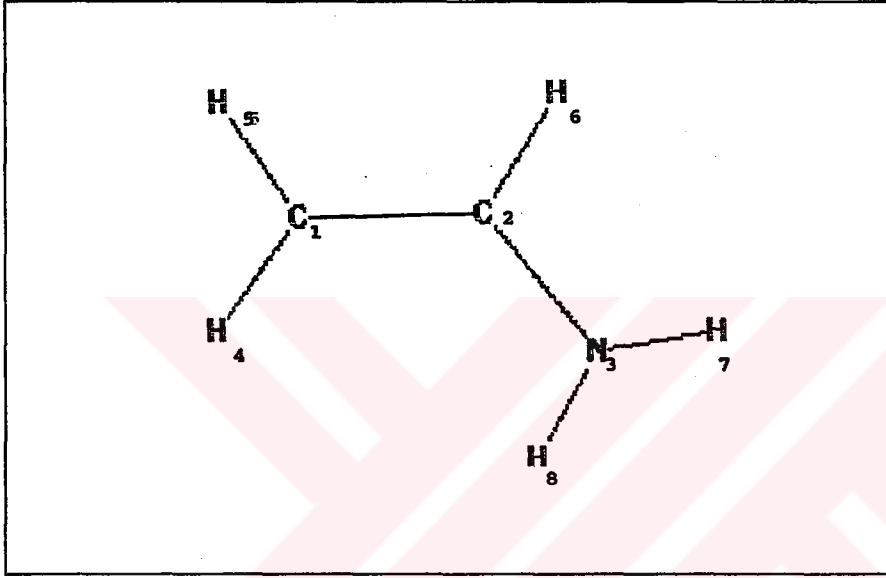
(**) Hirata vd, 1995

(***) Chhiba ve Vergoten, 1994

Tablo 4.8 deki değerlerden de görüldüğü gibi CC bağının uzunluğu için elde edilen AM1 sonuçları deneysel değere daha yakındır. AM1 yöntemindeki hata bu bağ uzunluğu için 0.007 A° iken, 3-21G* yönteminde 0.021 A° a yükselmektedir. Aynı bağ uzunluğu için elde edilen 3-21G* sonucu ise 6-31G* sonucuna oldukça yakın olup 0.002 A° kadar daha kısadır. CH bağının uzunluğu için elde edilen 3-21G* sonucu deneysel değere daha yakın olmakla birlikte 0.099 A° daha uzundur. AM1 yöntemine göre aynı bağ uzunluğu için elde edilen hata 0.123 A° a yükselmektedir. CH bağı için elde edilen 3-21G* sonucu 6-31G* sonucundan 0.003A° daha kısadır. AM1 yöntemine göre elde edilen aynı bağ uzunluğu ise 6-31G* sonucundan 0.022A° daha uzundur. Bölüm 2 de belirtildiği gibi AM1 yöntemine göre bağ uzunluklarındaki ortalama hata 0.05 A° dur (Zerner, 1990). Bu durumda CC bağ uzunluğu için elde edilen hata beklenen sınırlar içinde, ancak CH bağ uzunluğu için bulunan hata ise beklenenin çok üstündedir. Bağ açıları incelendiğinde, CCC açısı için elde edilen 3-21G* sonucu deneysel değere daha yakındır. Bu bağ açısı için 3-21G* sonuçlarındaki hata 0.6° iken, AM1 yönteminde 1.3° ye çıkmaktadır. Aynı bağ açısı için elde edilen 3-21G* sonucu 6-31G* sonucu ile uyum içinde olup sadece 0.2° daha küçüktür. CCH açısı için elde edilen her iki yöntem sonucu da deneysel değerden ortalama 2.9° daha küçüktür. Aynı bağ açısı için 6-31G* değeri ise hem AM1 hem de 3-21G* sonucundan ortalama 4.5° daha büyüktür. Bölüm 2 de belirtildiği gibi AM1 yöntemine göre bağ açılarındaki hata değeri 3.3° dir (Zerner, 1990). Bu değere göre elde edilen hata değerleri kabul edilebilir sınırlar içindedir.

4.2.5 Aminoetilen

Bu çalışmada; Ek1.9 (a) ve (b) de sunulan geometrik model ve bu modele göre hazırlanmış olan Z-matrisi kullanılarak aminoetilenin geometrik parametreleri AM1 ve 3-21G* yöntemleri ile optimize edilmiştir. Elde edilen optimum geometrik parametrelere göre çizilmiş olan yapı Şekil 4.5 de, optimum geometrik parametreler ise Tablo 4.9 da gösterilmiştir.



Şekil 4.5 Aminoetilen molekülünün geometrik modeli

Tablo 4.9 Aminoetilen molekülünün optimum geometrik parametreleri

	AM1	3-21G*
Bağ Uzunlukları (Å)		
C1C2	1.344	1.324
C2N3	1.392	1.378
C1H4	1.096	1.074
C1H5	1.095	1.070
C2H6	1.109	1.075
N3H7	0.996	0.993
N3H8	0.997	0.995

Tablo 4.9 un devamı

Bağ Açıları (°)		
H4C1C2	123.6	122.2
C1C2N3	126.1	127.1
C2N3H8	114.9	120.9
H8N3H7	112.5	118.0
H7N3C2	114.0	121.1
N3C2H6	113.3	113.4
H6C2C1	120.5	119.5
C2C1H5	120.9	120.6
H5C1H4	115.5	117.2

Tablo 4.9 daki değerlerden de görüldüğü gibi AM1 yöntemi ile hesaplanmış olan CC ve CN bağ uzunlukları sırası ile 0.02° ve 0.014 \AA kadar 3-21G* sonuçlarından daha uzundur. CH bağlarından amin grubuna en yakın olan C2H6 bağı 0.034 \AA , diğer CH bağları ise 3-21G* karşılıklarından ortalama 0.023 \AA daha uzundur. Her iki yöntemde göre de hesaplanmış NH bağ uzunlukları birbirleri ile uyum içindedir. Bağ açılarna gelince, 3-21G* yöntemi ile hesaplanmış olan H4C1C2 ve H6C2C3 açıları AM1 sonuçlarından yaklaşık 1.3° daha küçük, C1C2N3 H5C1H4 açıları ise sırası ile 1.0° ve 1.7° daha büyüktür. 3-21G* yöntemi ile hesaplanmış olan CNH ve HNH bağ açılarının ortalama değeri 120.0° olup, AM1 yöntemine göre hesaplanmış aynı bağ açılardan ortalama 6.2° daha büyüktür. CNH ve HNH açılarna ait bu değerlerden, 3-21G* yöntemine göre azot atomunun sahip olduğu ortaklaşmamış elektron çiftinin yapıya olan katkısı nedeni ile sp^2 hidridize olduğu sonucuna varılabilir. Dihedral açılar incelendiğinde ise H5CCN açısı 3-21G* yöntemine göre -180.0° dir. AM1 sonuçlarına göre aynı açının değeri -173.8° olup düzlemsellikten 6.2° kadar sapmıştır.

Tablo 4.9 da aminoetilene ait sonuçlar Tablo 4.1 deki etilene ait AM1 sonuçları ile kıyaslandığında bir hidrojen atomu yerine amin grubunun girmesi sonucu CC bağının 0.018 \AA , amin grubuna yakın olan CH6 bağının ise 0.011 \AA kadar uzadığı görülmektedir.

3-21G* yöntemine göre ise sadece CC bağında yaklaşık 0.01° kadarlık uzama elde edilmiştir. Bağ açıları ise AM1 yöntemi incelendiğinde, aminoetilene ait H4C1C2 ve H5C1H4 açıları etilen karşılıklarından 1.0° kadar azalmış, H6C2C1 ve H5C1C2 açıları ise tam tersine 2.0° kadar artmıştır. 3-21G* yöntemi incelendiğinde ise, AM1 yöntemine göre büyüyen H6C2C1 ve H5C1C2 açıları 1.4° azalmış, küçülen H5C1H4 açısı ise 1.0° kadar artmıştır.

Tablo 4.10 da aminoetilen için elde edilen sonuçlar daha önce yapılmış farklı çalışma sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

Tablo 4.10 Aminoetilen molekülünün geometrik parametrelerinin karşılaştırılması

Yöntem	C-N (A°)	C-C (A°)	C-H (A°)	C-C-N (°)	C-N-H (°)	C-C-H (°)	Kaynak
AM1	1.392	1.344	1.095	126.1	114.0	120.5	(*)
3-21 G*	1.378	1.324	1.070	127.1	121.1	119.5	(*)
6-31 G*	1.393	1.322	1.077	126.8	114.2	120.0	(**)
Deneysel	1.419	1.340	1.081	125.7	113.7	120.9	(***)

(*) Bu çalışma

(**) Slee, 1985

(***) Eades vd., 1980

Tablo 4.10 daki değerlerden de görüldüğü gibi CN bağının uzunluğu için elde edilen AM1 sonucu 6-31G* sonucu ile uyum içinde olup 0.001 A° kadar daha küçülmüştür. Aynı bağ uzunluğu için elde edilen 3-21G* sonucu 6-31G* sonucundan 0.015 A° daha kısa, PRDDO sonucu ise diğer yöntemlere göre elde edilen sonuçlardan ortalama 0.028 A° daha kısadır. CC bağının uzunluğu için elde edilen AM1 sonucu PRDDO sonucu ile uyum içinde olup 0.004 A° daha uzundur. Aynı bağ uzunluğu için elde edilen 3-21G* sonucunun ise 6-31G* sonucundan 0.002 A° daha uzundur. CH bağı için elde edilen AM1 sonucu PRDDO sonucundan 0.014 A° daha uzundur. Aynı bağ uzunluğu için elde edilen 3-21G* sonucu ise 6-31G* sonucu ile uyum içinde olup, 0.007 A° daha kısadır. Bağ açılarına gelince CCN açısı için elde edilen AM1 sonucu hem 6-31G* hem de PRDDO sonuçları ile uyum içinde olup, 6-31G* sonucundan 0.7° daha küçük, PRDDO sonucundan ise 0.4° daha büyüktür. Aynı bağ açısı için elde edilen 3-21G* sonucu 6-31G* sonucundan 0.3°, PRDDO sonucundan ise 1.4° kadar daha büyüktür.

Tablo 4.11 E-1-Amino-1,3-butadien molekülünün optimum geometrik parametreleri

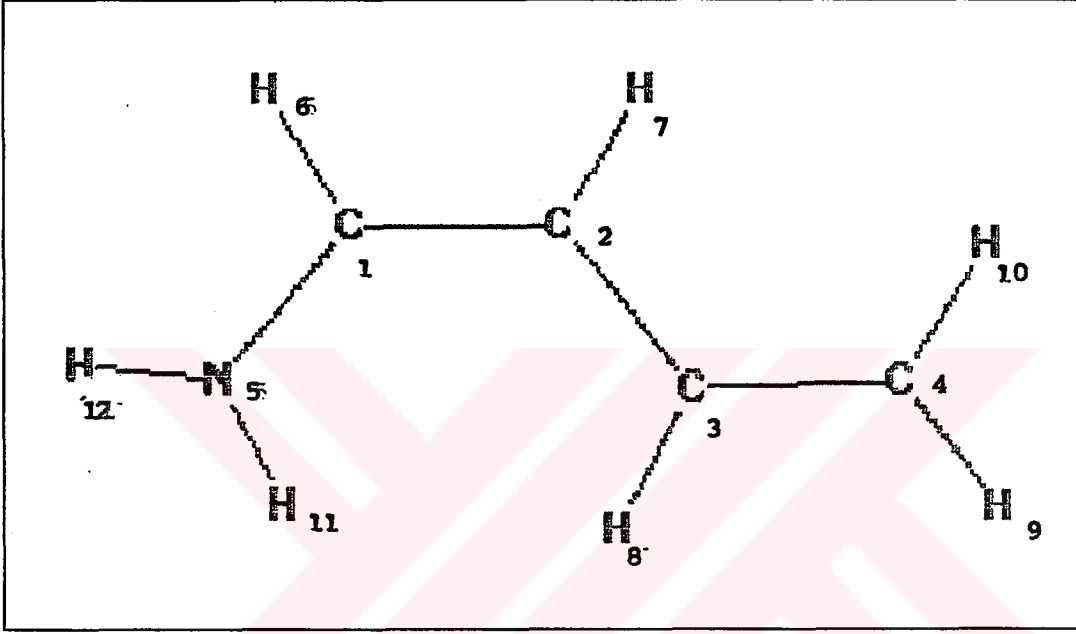
	AM1	3-21G*
Bağ Uzunlukları (Å)		
C1C2	1.356	1.331
C2C3	1.444	1.459
C3C4	1.360	1.323
C1N1	1.385	1.373
C1H6	1.109	1.075
C2H7	1.102	1.075
C3H8	1.105	1.078
C4H9	1.097	1.073
C4H10	1.097	1.074
N5H11	0.995	0.993
N5H12	0.996	0.995
Bağ Açıları (°)		
H6C1C2	120.5	119.4
C1C2C3	121.9	122.5
C2C3H8	116.1	115.8
H8C3C4	120.3	118.8
C3C4H9	122.1	121.7
H9C4H10	115.2	116.5
H10C4C3	122.8	121.8
C4C3C2	123.6	125.4
C3C2H7	116.6	117.5
H7C2C1	121.5	120.1
C2C1N5	125.6	126.8
N5C1H6	113.8	113.7
C1N5H6	115.8	121.0
H12N5H11	113.4	118.0
H11N5C1	114.8	121.0

Tablo 4.11 deki değerlerden de görüldüğü gibi AM1 yöntemi ile hesaplanmış olan C1C2 ve C3C4 bağ uzunlukları 3-21G* karşılıklarından sırası ile 0.025 ve 0.037 Å° daha uzun, C2C3 bağ uzunluğu ise 0.015 Å° daha kısadır. AM1 yöntemine göre elde edilmiş olan CN bağ uzunluğu 3-21G* yöntemine göre elde edilen değerden 0,012 Å° daha uzundur. 3-21G* yöntemine göre ise elde edilen tüm CH bağ uzunlukları AM1 karşılıklarından yaklaşık 0,028 Å° daha kısadır. Her iki yöntemine göre elde edilen NH bağ uzunlukları ise birbiri ile uyum içindedir. Bağ açlarına gelince, 3-21G* yöntemi ile hesaplanmış olan H6C1C2, H8C3C4, H10C4C3 ve H7C2C1 açıları AM1 sonuçlarından yaklaşık 1.3° daha küçük, H9C4H10, C4C3C2 ve C2C1N5 açıları ise ortalama 1.5° daha büyüktür. 3-21G* yöntemine göre hesaplanmış olan CNH ve HNH açıları ortalama 120.0° dir. AM1 yöntemine göre hesaplanmış aynı bağ açılarından ortalama 5.3° daha büyüktür. CNH ve HNH açılarına ait bu değerlerden, 3-21G* yöntemine göre azot atomunun, sahip olduğu ortaklaşmamış elektron çiftinin yapıya olan katkısı nedeni ile sp² hidridize olduğu sonucuna varılabilir. Dihedral açıları incelendiğinde CCCC açısının her iki yöntemine göre de değeri 180.0° dir. Bu sonuca göre molekülün hidrokarbon kısmı düzlemsel yapıdadır. NCCC açısı ise 3-21G* yöntemine göre -180.0° dir. AM1 yöntemine göre aynı açının değeri -174.3° olup düzlemsellikten 5.7° kadar sapmıştır.

Tablo 4.11 de E-1-amino-1,3-butadiene ait sonuçlar Tablo 4.3 deki trans-1,3-butadiene ait AM1 sonuçları ile kıyaslandığında, bir hidrojen atomu yerine amin grubunun girmesi sonucu C1C2 bağının 0.021 Å°, amin grubuna daha yakın olan CH6 bağının ise 0.011Å° kadar uzadığı görülmektedir. 3-21G* yöntemine göre ise C1C2 bağı 0.01 Å° uzarken, C2C3 bağı 0.01 Å° kadar kısalmıştır. E-1-Amino-1,3-butadiene ait bağ açıları 1,3-butadien karşılıkları ile kıyaslandığında ise AM1 yöntemine göre değişen açıların amin grubuna yakın olan C1C2C3 ve H6C1C2 açıları olduğu saptanmış ve sırası ile 1.5° ve 2.3° kadar küçüldüğü bulunmuştur. 3-21 G* yöntemi incelendiğinde ise benzer şekilde C1C2C3 ve H6C1C2 açıları sırası ile 1.1° ve 2.4° kadar azalmıştır. Ancak AM1 yöntemine göre değişmeden kalan C4C3H8 açısı 1.5° kadar azalırken, C4C3C2 ve C3C2H7 açıları ise ortalama 1.4° kadar artmıştır.

4.2.7 Z-1-Amino-1,3-butadien

Ek 1.11(a) ve (b) de sunulan geometrik model ve bu modele göre hazırlanmış Z-matrisi kullanılarak Z-1-amino-1,3-butadienin geometrik parametreleri AM1 ve 3-21G* yöntemleri ile optimize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.7 ve Tablo 4.12 de gösterilmiştir.



Şekil 4.7 Z-1-Amino-1,3-butadien molekülünün geometrik modeli

Tablo 4.12 Z-1-Amino-1,3-butadien molekülünün optimum geometrik parametreleri

	AM1	3-21G*
Bağ Uzunlukları (Å°)		
C1C2	1.354	1.332
C2C3	1.443	1.459
C3C4	1.337	1.323
C1N5	1.384	1.374
C1H6	1.110	1.074
C2H7	1.103	1.073
C3H8	1.104	1.074
C4H9	1.097	1.073

Tablo 4.12 nin devamı

C4H10	1.097	1.075
N5H11	0.995	0.994
N5H12	0.995	0.994
Bağ Açıları (°)		
N5C1C2	127.6	128.5
C1C2C3	126.1	125.5
C2C3H8	117.2	117.1
H8C3C4	119.5	118.1
C3C4H9	122.1	121.8
H9C4H10	115.2	116.5
H10C4C3	122.8	121.7
C4C3C2	123.3	124.8
C3C2H7	116.1	116.8
H7C2C1	117.9	117.7
C2C1H6	119.0	118.4
H6C1N5	113.3	113.2
C1N5H12	116.2	122.1
H12N5H11	113.4	117.5
H11N5C1	114.9	120.4

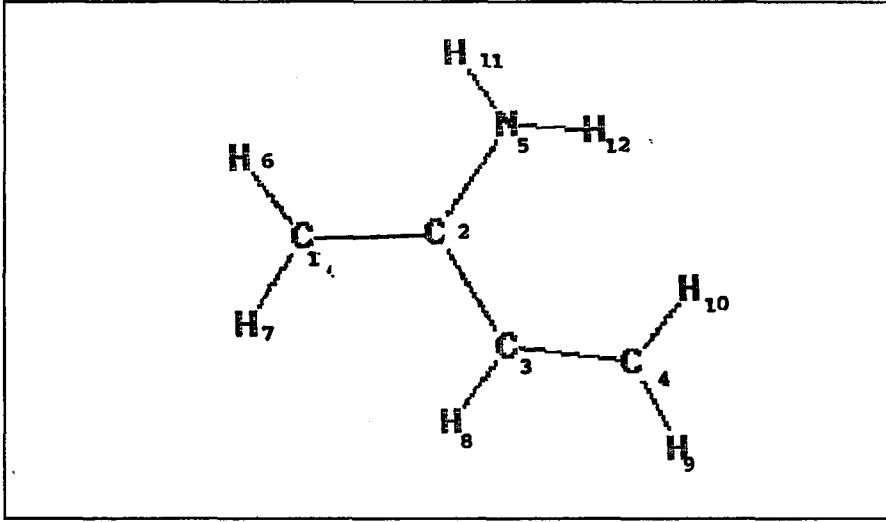
Tablo 4.12 deki değerlerden de görüldüğü gibi, AM1 yöntemi ile hesaplanmış olan C1C2 ve C3C4 bağları 3-21G* sonuçlarından sırası ile 0.022 Å ve 0.014 Å daha uzun, C2C3 bağı ise 0.016 Å kadar daha kısadır. AM1 yöntemine göre elde edilen CN bağ uzunluğu 3-21G* yöntemine göre elde edilen değerden 0.01 Å daha uzundur. 3-21G* yöntemine göre elde edilen tüm CH bağları ise 0,036-0,022 Å daha kısadır. Her iki yöntemde elde edilen NH bağ uzunlukları ise birbirleri ile uyum içindedir. Bağ açıları incelendiğinde AM1 yöntemine göre elde edilen H8C3C4 ve H10C4C3 açıları 3-21G* yöntemine göre elde edilen değerlerinden ortalama 1.3° daha büyük, N5C1C2 ve H9C4H10 açıları 1.0°, C4C3C2 açısı ise 1.5° kadar daha küçüktür. 3-21G* yöntemine göre hesaplanmış olan CNH ve HNH açıları ortalama 120.0° dir. AM1 yöntemine göre hesaplanmış aynı bağ açılarından ortalama 5.2°

daha büyüktür. CNH ve HNH açılarına ait bu değerlerden, 3-21 G* yöntemine göre azot atomunun sahip olduğu ortaklaşmamış elektron çiftinin yapıya olan katkısı nedeni ile sp^2 hidrize olduğu sonucuna varılabilir. Dihedral açılar incelendiğinde CCCC açısının her iki yöneme göre de değeri 180.0° dir. Bu sonuca göre molekülün hidrokarbon kısmının düzlemsel yapıda olduğu sonucuna varılabilir. NCCC açısı ise 3-21G* yöntemine göre -0.0° dir. AM1 yöntemine göre aynı açının değeri -5.5° olarak elde edilmiştir. Bu sonuç, azot atomunun sp^2 yapıda oluşu nedeni ile 3-21G* yönteminde düzlemselliğin bozulmadığını AM1 yönteminde ise azotun piramidal oluşundan dolayı karbon zinciri düzleminden 5.5° saptığını göstermektedir.

Tablo 4.12 deki Z-1-Amino-1,3-butadiene ait sonuçlar Tablo 4.3 deki trans-1,3-butadiene ait sonuçlarla karşılaştırıldığında, bir hidrojen atomu yerine amin grubunun girmesi sonucu AM1 sonuçlarına göre C1C2 bağının 0.019 \AA uzadığı, C2C3 bağının ise 0.01 \AA kısaldığı görülmektedir. Amin grubuna yakın olan CH6 bağı ise 0.013 \AA kadar uzamıştır. Benzer şekilde, 3-21G* yöntemine göre C1C2 bağı 0.012 \AA kadar kısalmıştır. Bağ açıları incelendiğinde ise AM1 yöntemine göre Z-1-amino-1,3-butadiene ait C1C2C3 ve C2C3H8 açıları trans-1,3-butadien karşılıklarından sırası ile 2.7° ve 1.3° kadar artmıştır. Buna karşın H8C3C4 açısı 1.2° , H7C2C1 ve C2C1H6 açıları ise ortalama 2.9° kadar azalmıştır. 3-21G* sonuçlarında ise, AM1 yöntemindeki gibi C1C2C3 ve C2C3H8 açıları 1.5° ve -0.9° artmış, H8C3C4, H7C2C1 ve C2C1H6 açıları ise sırası ile 1.8° 2.2° ve 3.4° kadar azalmıştır.

4.2.8 2-Amino-1,3-butadien

Ek 1.12 (a) ve (b) de sunulan geometrik model ve bu modele göre hazırlanmış Z-matrisi kullanılarak 2-amino-1,3-butadienin geometrik parametreleri AM1 ve 3-21G* yöntemleri ile optimize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.8 ve Tablo 4.13 de gösterilmiştir.



Şekil 4.8 2-Amino-1,3-butadien molekülünün geometrik modeli

Tablo 4.13 2-Amino-1,3-butadien molekülünün optimum geometrik parametreleri

	AM1	3-21G*
Bağ Uzunlukları (Å)		
C1C2	1.354	1.328
C2C3	1.473	1.480
C3C4	1.333	1.319
C2N5	1.406	1.392
C1H6	1.095	1.073
C1H7	1.095	1.071
C3H8	1.104	1.073
C4H9	1.098	1.073
C4H10	1.098	1.072
N5H11	0.997	0.998
N5H12	0.997	0.998
Bağ Açılı (°)		
H6C1C2	123.2	122.0
C1C2N5	122.9	123.9
N5C2C3	118.0	115.9
C2C3C4	125.5	124.7

Tablo 4.13 ün devamı

C3C4H10	123.8	122.0
H10C4H9	114.7	116.6
H9C4C3	121.5	121.4
C4C3H8	120.8	120.3
H8C3C2	113.7	115.0
C3C2C1	119.0	120.2
C2C1H7	121.2	120.9
H7C1H6	115.6	117.0
C2N5H11	113.5	118.2
H11N5H12	112.4	115.9
H12N5C2	113.4	118.3

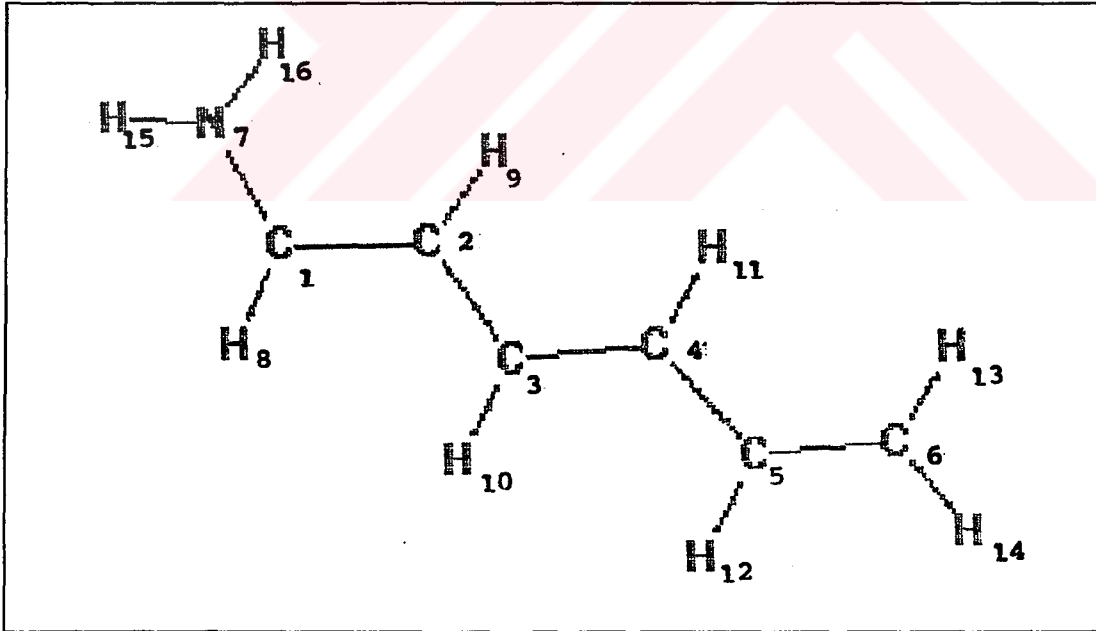
Tablo 4.13 deki değerlerden de görüldüğü gibi AM1 yöntemi ile hesaplanmış olan C1C2 ve C3C4 bağları 3-21G* karşılıklarından sırası ile 0.026Å ve 0.014Å kadar daha uzun, C2C3 bağı ise 0.007Å daha kısadır. AM1 yöntemine göre elde edilen CN bağ uzunluğu 3-21G* yöntemine göre elde edilen değerden $0,014\text{Å}$ daha uzundur. 3-21G* yöntemine göre elde edilen CH bağ uzunlukları $0.031\text{-}0.022\text{Å}$ kadar daha kısadır. Her iki yöntemine göre elde edilen NH bağ uzunlukları ise aynı büyüklüktedir. Bağ açıları incelendiğinde ise AM1 yöntemine göre hesaplanmış NC2C3 ve C3C4H10 açıları 3-21G* karşılıklarından ortalama 1.9° , H6C1C2 açısı ise 1.2° kadar daha büyüktür. H10C4H9 açısı 1.9° , C3C2C1 H8C3C2 ve H7C1H6 açıları ise ortalama 1.3° daha küçüktür. 3-21G* yöntemine göre hesaplanmış CNH ve HNH açıları ortalama 117.5° dir. AM1 yöntemine göre hesaplanmış aynı bağ açılarından ortalama 4.4° daha büyüktür. Bu değerlerden 3-21G* sonucuna göre azotun sp^2 karakterde olduğu söylenebilir. AM1 yöntemine göre CCCC açısının değeri 154.4° olup, molekülün düzlemsellikten 25.6° saptığını göstermektedir. 3-21G* yöntemine göre ise aynı açının değeri 161.4° dir ve düzlemsellikten daha az, 18.6° kadar sapmıştır. Her iki yöntemine göre de NCCC açısının ortalama değeri 177.2° dir.

Tablo 4.13 deki 2-amino-1,3 -butadiene ait sonuçlar Tablo 4.5 deki trans-1,3-butadiene ait AM1 sonuçları ile kıyaslandığında, bir hidrojen atomu yerine amin grubunun girmesi sonucu

C1C2 ve C2C3 bağ uzunluklarının ortalama 0.021 \AA uzadığı görülmektedir. 3-21G* yöntemine göre ise aynı bağ uzunlukları AM1 sonuçlarında olduğu gibi 0.01 \AA kadar uzamıştır. 2-Amino-1,3-butadienin bağ açıları trans-1,3-butadiene ait bağ açıları ile kıyaslandığında AM1 yöntemine göre C1C2C3 açısı 4.4° , C3C2H8 açısı 2.1° ve H10C4C3 açısı 1.6° kadar küçülürken, C2C3C4 açısı 2.1° , H6C1C2 ve C3C4H9 açısı ise 1.0° kadar artmıştır. 3-21G* yöntemi ise C1C2C3 ve C3C2H8 açılarında AM1 yöntemine benzerlik göstermektedir. Bu açılar sırası ile 3.8° ve 1.2° kadar küçülmüştür. Ancak AM1 yöntemine göre diğer açılar 3-21G* karşılıklarında değişmeden kalmıştır.

4.2.9 E-1-Amino-1,3,5-hekzatrien

Ek 1.13 (a) ve (b) de sunulan geometrik model ve bu modele göre hazırlanmış olan Z-matrisi kullanılarak E-1-amino-1,3,5-hekzatrienin geometrik parametreleri AM1 ve 3-21G* yöntemleri ile optimize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.9 ve Tablo 4.14 de gösterilmiştir.



Şekil 4.9 E-1-Amino-1,3,5-hekzatrien molekülünün geometrik modeli

Tablo 4.14 E-1-Amino-1,3,5-hekzatrien molekülünün optimum geometrik parametreleri

	AM1	3-21G*
Bağ Uzunlukları (Å°)		
C1C2	1.357	1.332
C2C3	1.441	1.453
C3C4	1.346	1.329
C4C5	1.447	1.461
C5C6	1.336	1.323
C1N7	1.383	1.371
C1H8	1.109	1.075
C2H9	1.102	1.075
C3H10	1.104	1.079
C4H11	1.103	1.076
C5H12	1.104	1.077
C6H13	1.098	1.075
C6H14	1.097	1.073
N7H15	0.994	0.994
N7H16	0.995	0.996
Bağ Açılıları (°)		
N7C1C2	116.2	126.8
C1C2H9	125.5	120.0
H9C2C3	121.4	117.6
C2C3C4	116.8	125.3
C3C4H11	123.1	119.8
H11C4C5	120.7	116.6
C4C5C6	116.4	124.7
C5C6H13	123.5	121.8
H13C4H14	115.1	116.5
H14C6C5	122.1	121.8
C6C5H12	120.5	119.3
H12C5C4	116.0	116.0

Tablo 4.14 ün devamı

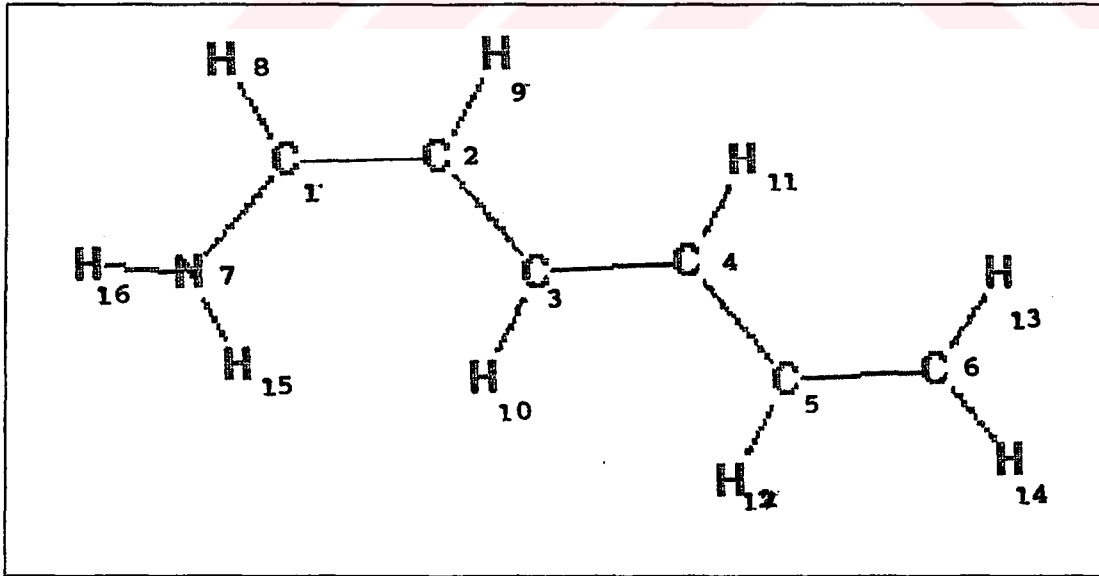
C5C4C3	122.9	123.7
C4C3H10	120.3	118.6
H10C3C2	116.6	116.1
C3C2C1	121.8	122.5
C2C1H8	120.4	119.4
H8C1N7	113.9	113.8
C1N7H15	115.2	121.1
H15N7H16	113.8	117.9
H16N7C1	116.2	121.0

Tablo 4.14 deki değerlerden de görüldüğü gibi AM1 yöntemi ile hesaplanmış C1C2, C3C4 ve C5C6 bağ uzunlukları 3-21G* karşılıklarından sırası ile 0,025 Å°, 0.017 Å° ve 0.013Å° daha uzun C2C3 ve C4C5 bağları ise ortalama 0,012 Å° daha kısadır. AM1 yöntemine göre elde edilmiş CN bağ uzunluğu 3-21G* yöntemine göre elde edilen değerden 0.012 Å° daha uzundur. 3-21G* yöntemine göre hesaplanmış tüm CH bağları ise AM1 karşılıklarından 0.034-0.024Å° daha uzundur. Her iki yöntemde göre elde edilen NH bağ uzunlukları ise birbiri ile aynı büyüklüktedir. Bağ açıları incelendiğinde ise AM1 yöntemine göre hesaplanmış NCC açısı 10.6°, C2C3C4 ve C4C5C6 açıları ortalama 8.3°, H13C6H14 açısı ise 1.4° kadar 3-21G* karşılıklarından daha küçüktür. Ancak C1C2H9 açısı 5.5°, H9C2C3 ve C3C4H11 açıları ortalama 3.6°, H11C4C5 açısı 4.1°, C5C6H13 ve C4C3H10 açıları 1.7°, C6C5H12 ve C2C1H8 açıları ise ortalama 1.1° kadar 3-21 G* karşılıklarından daha büyüktür. 3-21G* yöntemine göre hesaplanmış CNH ve HNH açılarının ortalama değeri 120.0° dir. AM1 yöntemine göre hesaplanmış aynı bağ açılarından ortalama 4.5° daha büyüktür. CNH ve HNH açılarına ait bu değerlerden 3-21G* yöntemine göre azot atomunun sahip olduğu ortaklaşmamış elektron çiftinin yapıya olan katkısı nedeni ile sp² hidridize olduğu sonucuna varılabilir. Dihedral açılar incelendiğinde CCCC açıları her iki yöntemde göre de 180.0° dir. Bu sonuca göre molekülün hidrokarbon kısmı düzlemsel yapıdadır. NCCC açısı ise 3-21G* yöntemine göre 180.0° dir. Ancak AM1 sonucuna göre aynı açının değeri -174.3° dir ve düzlemsellikte 5.7° kadar sapmıştır.

Tablo 4.15 de E-1-amino-1,3,5-hekzatriene ait sonuçlar Tablo 4.5 deki trans-1,3,5-hekzatriene ait sonuçlarla kıyaslandığında, bir hidrojen atomu yerine amin grubunun girmesi ile, AM1 sonuçlarına göre C1C2 bağının 0.022 Å uzadığı, C2C3 bağının ise 0.01 Å kadar kısaldığı görülmektedir. Amin grubuna yakın olan CH8 bağı ise 0.011 Å kadar uzamıştır. 3-21G* yöntemine göre ise C1C2 bağı 0.01 Å uzarken, C2C3 bağı 0.01 Å kadar kısalmaktadır. E-1-Amino-1,3,5-hekzatriene ait bağ açıları 1,3,5-hekzatrien karşılıkları ile kıyaslandığında, AM1 yöntemine göre C2C3C4 ve C4C5C6 açıları ortalama 6.6° kadar küçülmüş, C1C2H9 ve H9C2C3 açıları ortalama 5.3°, C3C4H11 açısı 2.4°, H11C4C5 açısı ise 4.4° kadar daha büyümüşür. 3-21G* yöntemi sonuçlarına göre ise C2C3C1 açısı 1.3° kadar azalmış, C2C1H8 açısı 2,4°, C3C2C1 açısı 1.6° ve C4C3H10 açısı 1.1° kadar artmıştır.

4.2.10 Z-1-Amino-1,3,5-hekzatrien

Ek 1.14 (a) ve (b) de sunulan geometrik model ve bu modele göre hazırlanmış Z-matrisi kullanılarak Z-1-Amino-1,3,5-hekzatrienin geometrik parametreleri AM1 ve 3-21G* yöntemleri ile optimize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.10 ve Tablo 4.15 de sunulmuştur.



Şekil 4.10 Z-1-Amino-1,3,5-hekzatrien molekülünün geometrik model

Tablo 4.15 Z-1-Amino-1,3,5-Hekzatrien molekülünün optimum geometrik parametreleri

	AM1	3-21G*
Bağ Uzunlukları (Å)		
C1C2	1.356	1.334
C2C3	1.439	1.454
C3C4	1.347	1.330
C4C5	1.447	1.461
C5C6	1.336	1.323
C1H8	1.110	1.074
C1N7	1.381	1.373
C2H9	1.103	1.073
C3H10	1.104	1.077
C4H11	1.103	1.076
C5H12	1.104	1.077
C6H13	1.098	1.074
C6H14	1.097	1.073
N7H15	0.994	0.994
N7H16	0.994	0.994
Bağ Açılı (°)		
H8C1C2	118.9	118.3
C1C2H9	117.7	117.5
H9C2C3	116.3	116.9
C2C3C4	122.8	124.8
C3C4H11	120.7	119.7
H11C4C5	116.4	116.6
C4C5C6	123.5	124.6
C5C6H13	122.8	121.8
H13C4H14	115.1	116.5
H14C6C5	122.1	121.8
C6C5H12	120.4	119.3
H14C6C5	122.1	121.8

Tablo 4.15 in devamı

C6C5H12	120.4	119.3
H12C5C4	116.1	116.0
C5C4C3	123.0	123.8
C4C3H10	119.5	117.8
H10C3C2	117.6	117.4
C3C2C1	126.0	123.6
C2C1N7	127.5	128.5
N7C1H8	113.4	113.3
C1N7H15	116.5	122.1
H15N7H16	113.7	117.5
H16N7C1	115.2	120.4

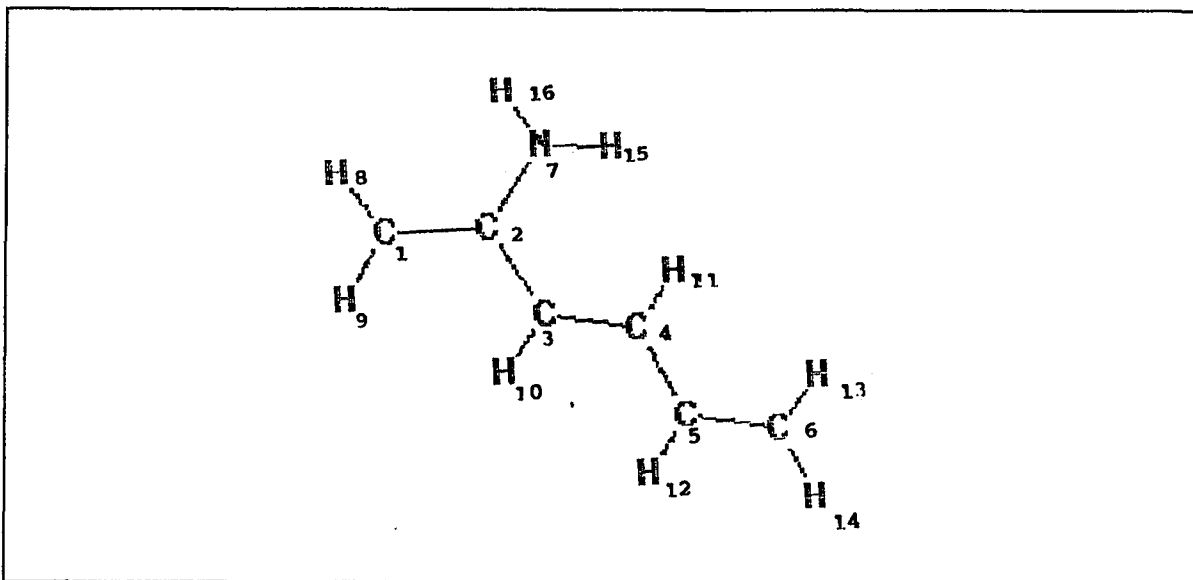
Tablo 4.15 deki değerlerden de görüldüğü gibi AM1 yöntemi ile hesaplanmış C1C2, C3C4 ve C5C6 bağı 3-21G* karşılıklarından sırası ile 0.022A°, 0.017 A° ve 0.013 A° daha uzun, C2C3 ve C4C5 bağları ise ortalama 0.015 A° daha kısadır. AM1 yöntemine göre hesaplanmış CN bağı ise 3-21G* yöntemine göre elde edilen değerden 0.008 A° daha uzundur. 3-21G* yöntemine göre ise elde edilen tüm CH bağ uzunlukları AM1 karşılıklarından 0.036 -0.024 A° daha kısadır. Her iki yöntemde elde edilen NH bağ uzunlukları ise birbirleri ile uyum içindedir. Bağ açlarına gelince, AM1 yöntemi ile hesaplanmış CCN ve C4C5C6 açıları ortalama 1.1°, C2C3C4 açısı 2.0°, H13C6H14 açısı ise 1.4° kadar 3-21G* sonuçlarından daha küçük; C3C4H11, C5C6H13 ve C6C5H12 açıları ortalama 1.0°, C4C3H10 açısı 1.7°, C3C2C1 açısı ise 2.4° daha büyüktür. 3-21G* yöntemine göre hesaplanmış CNH ve HNH açıları ortalama 120.0° dir. AM1 yöntemine göre hesaplanmış aynı bağ açlarından ortalama 4.9° daha büyüktür. CNH ve HNH açlarına ait bu değerlerden, 3-21G* yöntemine göre yine azot atomunun sahip olduğu ortaklaşmamış elektron çiftinin yapıya olan katkısı nedeni ile sp² hidridize olduğu sonucuna varılabilir. Dihedral açılar incelendiğinde CCCC açılarının her iki yöntemde de değerinin 180.0° olduğu görülmektedir. Bu sonuca göre molekülün hidrokarbon kısmı düzlemsel yapıdadır. NCCC açısı 3-21G* yöntemine göre -0.0° dir, diğer bir

deyişle, azot atomu sp^2 karakteri nedeni ile karbon atomları ile aynı düzlemedir. AM1 yöntemine göre ise aynı açının değeri -5.3° dir.

Tablo 4.15 de Z-1-amino-1,3,5-hekzatriene ait sonuçlar Tablo 4.5 deki trans-1,3,5-hekzatriene ait sonuçlarla kıyaslandığında, bir hidrojen atomu yerine amin grubunun girmesi sonucu AM1 yöntemine göre C1C2 bağı 0.02Å , amin grubuna en yakın olan C1H8 bağı 0.013Å uzamış, C2C3 bağı ise 0.01Å kısalmıştır. 3-21G* sonuçları da AM1 sonuçlarına benzerlik göstermektedir. 3-21G* yöntemi ile hesaplanmış C1C2 bağı 0.012Å uzamış, C2C3 bağı ise 0.008Å azalmıştır. Z-1-amino-1,3,5-hekzatriene ait bağ açıları trans-1,3,5-hekzatrien karşılıkları ile kıyaslandığında ise AM1 yöntemine göre C3C2C1 açısının 2.6° , H10C3C2 açısının 1.3° arttığı, H8C1C2 ve C1C2H9 açılarının ortalama 3.1° , C4C3H10 açısının ise 1.2° kadar azaldığı görülmektedir. 3-21G* sonuçları AM1 sonuçlarına benzerlik göstermektedir. H10C1C2 açısı 1.0° artmış, C4C3H10 açısı 1.9° , H8C1C2 açısı 3.5° ve C1C2H9 açısı ise 2.2° kadar azalmıştır.

4.2.11 2-Amino-1,3,5-hekzatrien

Ek 1.15(a) ve (b) de sunulan geometrik model ve bu modele göre hazırlanmış Z-matrisi kullanılarak 2-amino-1,3,5-hekzatrienin geometrik parametreleri AM1 ve 3-21G* yöntemleri ile optimize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.11 ve Tablo 4.16 da sunulmuştur.



Şekil 4.11 2-Amino-1,3,5-hekzatrien molekülünün geometrik modeli

Tablo 4.16 2-Amino-1,3,5-hekzatrien molekülünün optimum geometrik parametreleri

	AM1	3-21G*
Bağ Uzunlukları (Å)		
C1C2	1.355	1.329
C2C3	1.471	1.476
C3C4	1.342	1.325
C4C5	1.450	1.463
C5C6	1.335	1.321
C1H8	1.095	1.073
C1H9	1.095	1.071
C2N7	1.404	1.396
C3H10	1.104	1.074
C4H11	1.104	1.074
C5H12	1.105	1.076
C6H13	1.098	1.074
C6H14	1.098	1.072
N7H15	0.996	0.999
N7H16	0.997	0.998
Bağ Açılımları (°)		
H8C1C2	123.2	122.0
C1C2N7	122.8	123.7
N7C2C3	118.4	115.8
C2C3C4	125.2	124.5
C3C4H11	121.9	119.7
H11C4C5	115.6	116.6
C4C5C6	123.3	123.9
C5C6H13	122.9	121.8
H13C4H14	115.1	116.4
H14C6C5	122.0	121.8

Tablo 4.16 nin devamı

C6C5H12	120.7	119.7
H12C5C4	116.0	116.4
C5C4C3	122.5	123.7
C4C3H10	120.8	120.2
H10C3C2	114.1	115.3
C3C2C1	118.7	120.5
C2C1H9	121.2	121.0
H9C1H8	115.7	117.0
C2N7H15	114.2	117.8
H15N7H16	112.6	115.5
H16N7C2	113.8	117.8

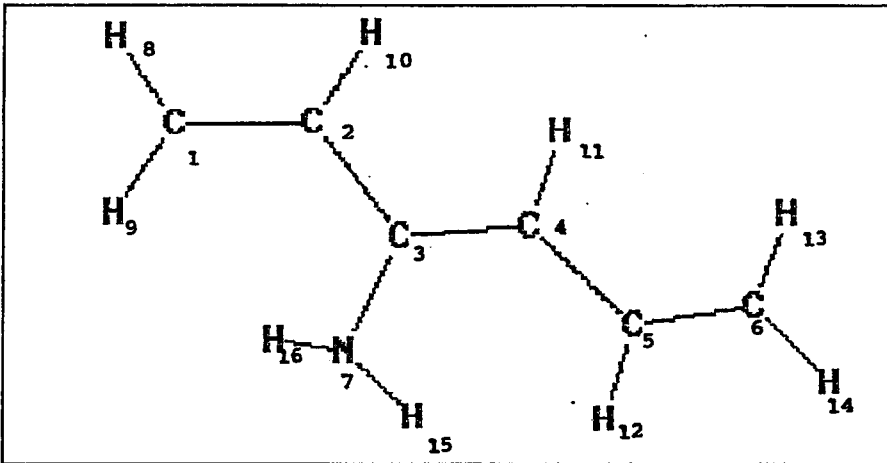
Tablo 4.16 daki değerlerden de görüldüğü gibi AM1 yöntemi ile hesaplanmış C1C2 bağ uzunluğu 3-21G* karşılığından 0.026 A°, C3C4 ve C5C6 bağları ise ortalama 0.016 A° daha uzundur. Bu sonucun tam tersine, C2C3 bağı 0.005 A° C4C5 bağı ise 0.013A° 3-21G* karşılığından daha kısadır. AM1 yöntemine göre elde edilmiş CN bağ uzunluğu 3-21G* yöntemine göre elde edilen değerden 0.008 A° daha uzundur. 3-21G* yöntemine göre elde edilen tüm CH bağ uzunlukları AM1 karşılıklarından 0.03-0.022A° daha kısadır. Her iki yöntemde de elde edilen NH bağ uzunlukları ise birbirleri ile uzum içindedir. Bağ açlarına gelince AM1 yöntemine göre hesaplanmış C1C2N, C5C4C3, H11C4C5, H13C6H14 H10C3C2 ve H9C1C8 açıları 3-21G* sonuçlarından ortalama 1.2°, C3C2C1 açısı ise 1.8° kadar daha küçüktür. 3-21G* yöntemine göre hesaplanmış H8C1C2, C5C6H13 ve C6C5H12 açıları ortalama 1.1°, N7C2C3 açısı 2.6° ve C3C4H11 açısı ise 2.2° AM1 karşılıklarından daha küçüktür. 3-21G* yöntemine göre hesaplanmış CNH ve HNH açıları ortalama 117.0° dir. AM1 yöntemine göre hesaplanmış aynı bağ açılarından ortalama 3.5° daha büyüktür. Bu değerlerden 3-21G* sonucuna göre 120.0°'lik bağ açlarına yakınlığı sebebi ile azot atomunun sp² hidridize karakterde olduğu sonucuna varılabilir. Dihedral açılar incelendiğinde AM1 yöntemine göre C1C2C3C4 açısının değerinin 147.7° olduğu, karbon zincirinin düzlemsellikten 32.3° saptığı görülmektedir. Bu değerlere göre molekülün hidrokarbon kısmının, amino grubunun ikinci karbon atomuna bağlanması sebebi ile molekülün düzlemsellikten saptığı söylenebilir. NCCC

açısı incelendiğinde de, bu açının AM1 sonucuna göre değeri -175.6° olup molekülün azot kısmı düzlemsellikten 4.4° saptmıştır. 3-21G* yöntemine göre ise bu açının değeri 177.9° olup azotun karbon zincirinden sadece 2.1° kadar saptığını göstermektedir.

Tablo 4.16 da 2-amino-1,3,5-hekzatriene ait sonuçlar Tablo 4.5 deki trans-1,3,5-hekzatriene ait sonuçlarla kıyaslandığında, bir hidrojen atomu yerine amin grubunun girmesi sonucu AM1 yöntemine göre, C1C2 ve C2C3 bağlarının sırası ile 0.019Å ve 0.023Å kadar uzadığı görülmektedir. 3-21G* sonuçları da AM1 sonuçlarına benzerlik göstermektedir. Aynı bağlar 0.01Å ve 0.014Å kadar uzamıştır. 2-amino-1,3,5-hekzatriene ait bağ açıları trans-1,3,5-hekzatrien karşılıkları ile kıyaslandığında ise AM1 sonuçlarına göre değişen açıların amin grubuna yakın olan açılar olduğu saptanmıştır. AM1 sonuçlarına göre C2C3C4 açısı 2.2° , C3C4H11 ve H8C1C2 açıları ortalama 1.1° kadar trans-1,3,5-hekzatrien karşılıklarından daha büyük; H10C3C2 açısı 2.2° , C3C2C1 açısı 4.7° ve C2C1H9 açısı ise 1.6° kadar daha küçüktür. 3-21G* sonuçları incelendiğinde ise bağ açılarında büyük bir değişim olmadığı saptanmıştır. Buna göre 2-amino-1,3,5-hekzatrienin C3C2C1 açısı 3.6° , H10C3C2 açısı ise 1.0° kadar daha küçüktür.

4.2.12 3-Amino-1,3,5-hekzatrien

Ek 1.16 (a) ve (b) de sunulan geometrik model ve bu modele göre hazırlanmış Z-matrisi kullanılarak 3-amino-1,3,5-hekzatrienin geometrik parametreleri AM1 ve 3-21G* yöntemleri ile optimize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.12 ve Tablo 4.17 de sunulmuştur.



Şekil 4.12 3-Amino-1,3,5-hekzatrien molekülünün geometrik modeli

Tablo 4.17 3-Amino-1,3,5-hekzatrien molekülünün optimum geometrik parametreleri

	AM1	3-21G*
Bağ Uzunlukları (Å)		
C1C2	1.333	1.320
C2C3	1.474	1.478
C3C4	1.365	1.338
C4C5	1.441	1.457
C5C6	1.338	1.324
C1H8	1.099	1.072
C1H9	1.098	1.072
C2H10	1.104	1.073
C3N7	1.398	1.385
C4H11	1.103	1.073
C5H12	1.104	1.076
C6H13	1.097	1.074
C6H14	1.097	1.073
N7H15	0.996	0.999
N7H16	0.996	0.998
Bağ Açıları (°)		
H8C1C2	121.5	121.3
C1C2H10	120.7	120.2
H10C2C3	113.9	115.0
C2C3C4	117.7	119.3
C3C4H11	118.0	117.8
H11C4C5	115.7	116.6
C4C5C6	123.0	124.6
C5C6H13	122.8	121.8
H13C4H14	115.2	116.5
H14C6C5	122.0	121.7
C6C5H12	119.2	118.4
H12C5C4	117.8	117.0

Tablo 4.17 nin devamı

C5C4C3	126.3	125.6
C4C3N7	124.4	124.8
N7C3C2	117.8	115.8
C3CC2C1	125.4	124.9
C2C1H9	123.8	122.2
H9C1H8	114.7	116.5
C3N7H15	114.6	120.6
H15N7H16	113.0	117.0
H16N7C3	114.0	119.2

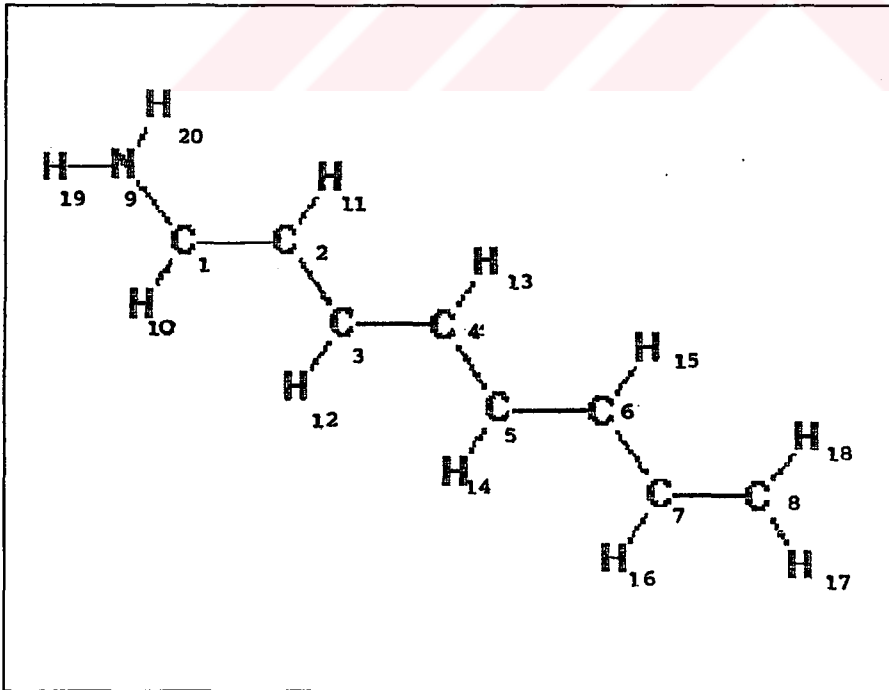
Tablo 4.16 daki değerlerden de görüldüğü gibi AM1 yöntemi ile hesaplanmış C1C2 ve C5C6 bağları 3-21G* karşılıklarından ortalama 0.014 Å, C3C4 bağı 0.027Å° daha uzun, C4C5 bağı ise 0.016Å° daha kısadır. AM1 yöntemine göre elde edilmiş CN bağı 3-21G* yöntemine göre elde edilen değerden 0.013Å° daha uzundur. 3-21G* yöntemine göre ise elde edilen tüm CH bağları AM1 karşılıklarından 0.031-0.023Å° daha kısadır. Her iki yöntemde elde edilen NH bağ uzunlukları ise birbiri ile uyum içindedir. Bağ açıları incelendiğinde, AM1 yöntemine göre hesaplanmış C2C3N ve H9C1H8 açıları 3-21G* karşılıklarından ortalama 1.9° , C5C6H13 açısı 1.0° ve C2C1H9 açısı ise 1.6° daha büyük, C2C3C4 ve C4C5C6 açıları 1.6° ve H10C2C3 açısı ise 1.1 daha küçüktür. 3-21G* yöntemine göre hesaplanmış CNH ve HNH açıları ortalama 118.9° olarak bulunmuştur. AM1 yöntemine göre hesaplanmış aynı bağ açılarından ortalama 5.0° daha büyüktür. CNH ve HNH açılarına ait bu değerlerden yine 3-21G* yöntemine göre azot atomunun, sp² karakterde olduğu sonucuna varılabilir. AM1 yöntemine göre C1C2C3C4 dihedral açısı 153.4° ve molekülü düzlemsellikten daha az 26.6° kadar sapmıştır. 3-21G* yöntemine göre hesaplanmış aynı dihedral açının değeri 162.4° dir ve düzlemsellikten daha az 17.6° sapmıştır. NCCC açısı incelendiğinde ise, her iki yöntemde göre bu açının ortalama değeri 177.4° dir ve düzlemsellikten 2.6° kadar sapmıştır.

Tablo 4.16 da 3-amino-1,3,5-hekzatriene ait sonuçlar Tablo 4.5 deki trans-1-3-5-hekzatriene ait sonuçlarla kıyaslandığında, bir hidrojen atomu yerine amin grubunun bağlanması ile AM1

yöntemine göre C2C3 bağının 0.026\AA , C3C4 bağının ise 0.02\AA , 3-21G* sonuçlarına göre ise aynı bağ uzunluklarının sırası ile 0.016\AA ve 0.011\AA kadar uzadığı görülmektedir. 3-Amino-1,3,5-hekzatriene ait bağ açıları trans-1,3,5-hekzatrien karşılıkları ile kıyaslandığında ise, AM1 yöntemine göre C2C3C4 açısı 5.3° , H10C2C3 açısı 2.1° ve C3C4H11 açısı 2.7° kadar küçülmüş, H12C5C4 ve C3C2C1 açıları ortalama 1.9° , C2C1H9 açısı ise 1.0° kadar büyümüşür. 3-21G* sonuçları da AM1 sonuçlarına benzerlik göstermektedir. C2C3C4 açısı 4.7° , C3C4H11 açısı 1.9° , H10C2C3 açısı 1.2° kadar küçülmüş, C6C5H12 açısı 1.3° , C5C4C3 açısı ise 1.6° kadar büyümüşür. Bu sonuçlardan her iki yönetime göre de bağ açılarındaki değişimlerin amin grubunun çevresindeki açılarda olduğu sonucuna varılabilir.

4.2.13 E-1-Amino-1,3,5,7-oktatetraen

Ek 1.17 (a) ve (b) de sunulan geometrik model ve bu modele göre hazırlanmış Z-matrisi kullanılarak E-1-amino-1,3,5,7-oktatetraenin geometrik parametreleri AM1 ve 3-21G* yöntemleri ile optimize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.13 ve Tablo 4.18 de sunulmuştur.



Şekil 4.13 E-1-Amino-1,3,5,8-oktatetraen molekülünün geometrik modeli

Tablo 4.18 E-1-Amino-1,3,5,7-oktatetraen molekülünün optimum geometrik parametreleri

	AM1	3-21 G*
Bağ Uzunlukları (Å)		
C1C2	1.358	1.333
C2C3	1.440	1.452
C3C4	1.348	1.331
C4C5	1.444	1.455
C5C6	1.346	1.329
C6C7	1.447	1.461
C7C8	1.336	1.322
C1N9	1.382	1.371
C1H10	1.109	1.075
C2H11	1.102	1.075
C3H12	1.104	1.079
C4H13	1.103	1.076
C5H14	1.104	1.078
C6H15	1.104	1.076
C7H16	1.105	1.076
C8H17	1.097	1.073
C8H18	1.098	1.074
N9H19	0.994	0.994
N9H20	0.995	0.996
Bağ Açıları (°)		
N9C1C2	125.5	126.8
C1C2H11	121.4	120.0
H11C2C3	116.9	117.6
C2C3C4	123.1	125.3
C3C4H13	120.6	119.6
H13C4C5	116.6	116.7
C4C5C6	123.1	124.7

Tablo 4.18 in devamı

C5C6H15	120.7	119.7
H15C6C7	116.4	116.5
C6C7C8	123.4	124.5
C7C8H18	122.8	121.8
H18C8H17	115.1	116.5
H17C8C7	122.1	121.8
C8C7H16	120.5	119.5
H16C7C6	116.0	116.1
C7C6C5	123.0	123.8
C6C5H14	120.5	119.0
H14C5C4	116.5	116.2
C5C4C3	122.9	123.7
C4C3H12	120.3	118.6
H12C3C2	116.5	116.1
C3C2C1	121.7	122.5
C2C1H10	120.4	119.4
H10C1N9	113.9	113.8
C1N9H19	115.4	121.1
H19N9H20	113.9	117.9
H20N9C1	116.3	121.0

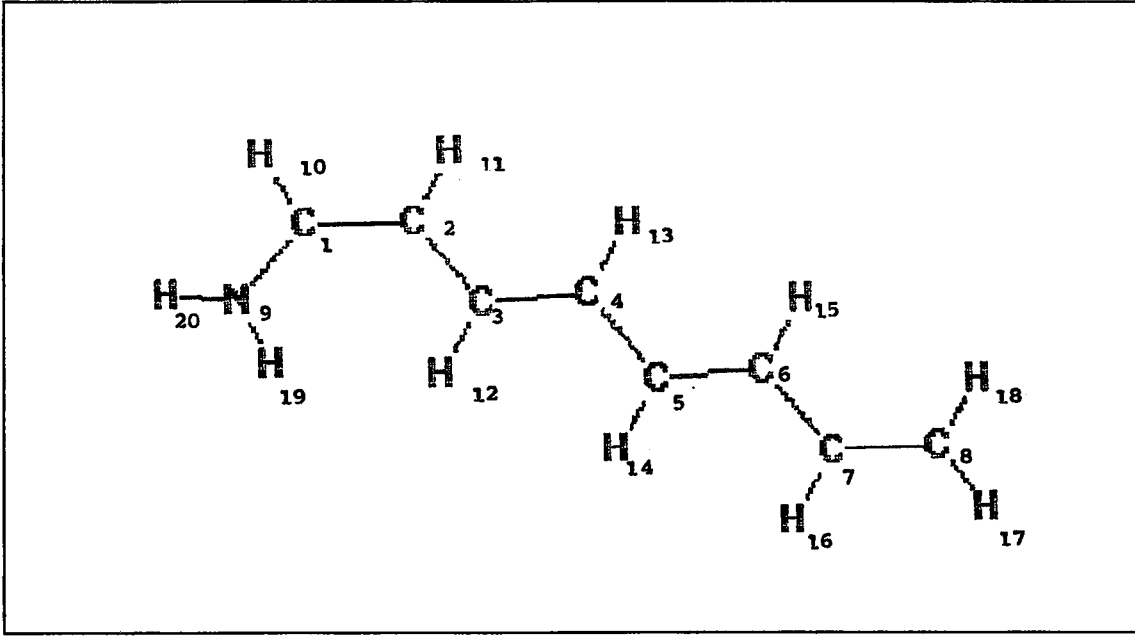
Tablo 4.18 deki değerlerden de görüldüğü gibi AM1 yöntemi ile hesaplanmış olan C1C2 bağı 0.025 A° , C3C4 ve C4C6 bağları 0.017A° , C7C8 bağı ise 0.014A° kadar 3-21G* karşılıklarından daha uzundur. Buna karşılık 3-21G* yöntemine göre hesaplanmış olan C2C3, C4C5 ve C6C7 bağları ise AM1 karşılıklarından ortalama 0.012 A° daha kısadır. AM1 yöntemine göre elde edilmiş CN bağ uzunluğu 3-21G* yöntemine göre elde edilen değerden 0.011A° daha uzundur. 3-21G* yöntemine göre elde edilen tüm CH bağ uzunlukları ise AM1 karşılıklarından $0.034\text{-}0.024\text{A}^\circ$ daha kısadır. Her iki yöneme göre elde edilen NH bağ uzunlukları ise birbirleri ile uyum içindedir. Bağ açıları incelendiğinde ise, AM1 yöntemine göre hesaplanmış C2C1N açısı 1.3° , C2C3C4 açısı 2.2° , C4C5C6 açısı 1.6° ve C6C7C8 açısı ise

1.1° 3-21G* karşılıklarından daha küçüktür. Buna karşın, 3-21G* yöntemi ile hesaplanmış olan C1C2H11, C6C5H14 ve C4C3H12 açıları ortalama 1.5°, C3C4H13, C5C6H15, C7C8H18 C8C7H16 ve C2C1H10 açıları ise ortalama 1.0° kadar AM1 karşılıklarından daha küçüktür. 3-21G* yöntemine göre CNH ve HNH açıları ortalama 120.0° dir. AM1 yöntemine göre hesaplanmış aynı bağ açılarından ortalama 4.8° daha büyüktür. CNH ve HNH açlarına ait bu değerlerden, 3-21G* yöntemine göre azot atomunun, sahip olduğu ortaklaşmamış elektron çiftinin yapıya olan katkısı nedeni ile sp² hidridize olduğu sonucuna varılabilir. Dihedral açıları incelendiğinde ise her iki yöntemde de CCCC açısının değeri 180.0° dir. Bu sonuca göre molekülün hidrokarbon kısmı düzlemsel yapıdadır. NCCC açısı ise 3-21G* yöntemine göre -180.0° dir. AM1 yöntemine göre ise aynı açının değeri -174.4° olup, düzlemsellikten 5.6° kadar sapmıştır.

Tablo 4.18 de E-1-amino-1,3,5,7-oktatetraene ait sonuçlar Tablo 4.7 deki trans,trans-1,3,5,7-oktatetraene ait sonuçlar ile kıyaslandığında, bir hidrojen atomu yerine amin grubunun girmesi sonucu amin grubunun çevresindeki geometrik parametrelerde değişim olduğu saptanmıştır. Buna göre E-1-amino-1,3,5,7-oktatetraene ait bağ uzunlukları trans,trans-1,3,5,7-oktatetraen karşılıkları ile kıyaslandığında AM1 yöntemine göre C1C2 bağının 0.022Å, C2C3 bağının 0.01Å kısaldığı, C1H10 bağının ise 0.011Å arttığı görülmektedir. 3-21G* yöntemi sonuçları incelendiğinde ise C1C2 bağı 0.011Å uzamış, C2C3 bağı ise 0.01Å kısalmıştır. E-1-Amino-1,3,5,7-oktatetraene ait bağ açıları trans,trans-1,3,5,7-oktatetraen karşılıkları ile kıyaslandığında AM1 yöntemine göre C2C3C1 açısının 1.7°, C2C1H10 açısının 2.4° küçüldüğü görülür. 3-21G* yöntemine göre de, benzer şekilde C3C2C1 açısı 1.6°, C2C1H10 açısı 2.4° ve C4C3H12 açısı 1.1° küçülmüş, ayrıca C2C3C4 ve H11C2C3 açıları 1.4° kadar büyümüştür.

4.2.14 Z-1-Amino-1,3,5,7-oktatetraen

Ek 1.18 (a) ve (b) de sunulan geometrik model ve bu modele göre hazırlanmış Z-matrisi kullanılarak Z-1-amino-1,3,5,7-oktatetraenin geometrik parametreleri AM1 ve 3-21G* yöntemleri ile optimize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.14 ve Tablo 4.19 da sunulmuştur.



Şekil 4.14 Z-1-Amino-1,3,5,7-oktatetraen molekülünün geometrik modeli

Tablo 4.19 Z-1-Amino-1,3,5,7-oktatetraen molekülünün optimum geometrik parametreleri

	AM1	3-21G*
Bağ Uzunlukları (Å)		
C1C2	1.356	1.334
C2C3	1.438	1.452
C3C4	1.348	1.331
C4C5	1.444	1.455
C5C6	1.346	1.329
C6C7	1.447	1.461
C7C8	1.336	1.322
C1N9	1.381	1.372
C1H10	1.110	1.074
C2H11	1.103	1.073
C3H12	1.104	1.077
C4H13	1.103	1.076
C5H14	1.104	1.078

Tablo 4.19 un devamı

C6H15	1.104	1.076
C7H16	1.105	1.076
C8H17	1.097	1.072
C8H18	1.098	1.074
N9H19	0.995	0.994
N9H20	0.994	0.994
Bağ Açıları (°)		
H10C1C2	118.9	118.3
C1C2H11	117.7	117.3
H11C2C3	116.3	117.0
C2C3C4	122.8	124.8
C3C4H13	120.6	119.5
H13C4C5	116.6	116.7
C4C5C6	123.1	124.6
C5C6H15	120.7	119.7
H15C6C7	116.4	116.5
C6C7C8	123.4	124.4
C7C8H18	122.8	121.8
H18C8H17	115.1	116.5
H17C8C7	122.1	121.8
C8C7H16	120.5	119.5
H16C7C6	116.0	116.1
C7C6C5	123.0	123.8
C6C5H14	120.5	119.1
H14C5C4	116.5	116.3
C5C4C3	122.9	123.8
C4C3H12	119.5	117.8
H12C3C2	117.7	117.4
C3C2C1	126.0	125.6

Tablo 4.19 un devamı

C2C1N9	127.5	128.5
N9C1H10	113.5	113.3
C1N9H19	116.7	122.1
H19N9H20	113.9	117.5
H20N9C1	115.4	120.4

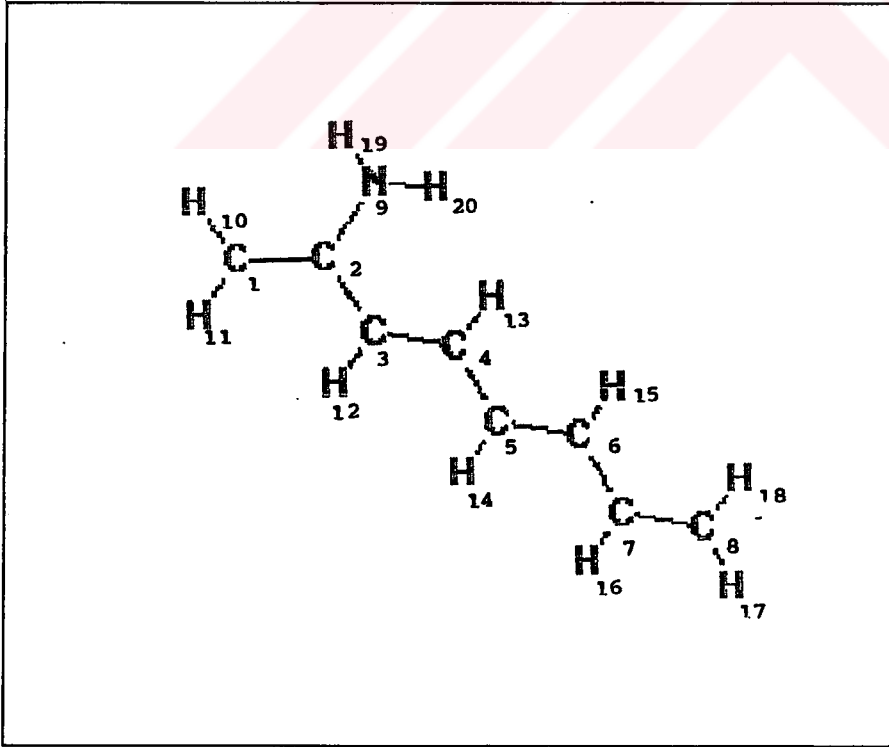
Tablo 4.19 daki değerlerden de görüldüğü gibi AM1 yöntemi ile hesaplanmış olan C1C2 bağı 0.022Å , C3C4 C5C6 ve C7C8 bağları ise ortalama 0.016Å kadar 3-21G* karşılıklarından daha uzun, C2C3, C4C5 ve C6C7 bağları ise ortalama 0.013Å kadar daha kısadır. AM1 yöntemine göre CN bağı uzunluğu 3-21G* yöntemine göre elde edilen değerden 0.01Å daha uzundur. 3-21G* yöntemine göre elde edilen tüm CH bağı uzunlukları ise AM1 karşılıklarından $0.036\text{-}0.024\text{Å}$ daha kısadır. Her iki yöntemde de elde edilen NH bağı uzunlukları birbirleri ile uyum içindedir. Bağ açıları incelendiğinde AM1 yöntemi ile hesaplanmış C2C1N ve C6C7C8 açılarının 1.0° , C4C5C6 ve H18C8H17 açılarının ortalama 1.5° 3-21G* sonuçlarından daha küçük; C3C4H13, C5C6H15, C7C8H18, C8C7H16 ve C6C5H14 açılarının ortalama 1.2° , C4C3H12 açısının ise 2.1 daha büyük olduğu görülmektedir. 3-21G* yöntemine göre hesaplanmış olan CNH ve HNH açıları ise 120.0° dir. AM1 yöntemine göre hesaplanmış aynı bağı açılardan ortalama 4.6° daha büyüktür. CNH ve HNH açılarna ait bu değerlerden azot atomunun, sahip olduğu ortaklaşmamış elektron çiftinin yapıya olan katkısı nedeni ile sp^2 hidridize olduğu sonucuna varılabilir. Dihedral açılar incelendiğinde CCCC açılarının her iki yöntemde de değerinin 180.0° olduğu görülmektedir. Bu sonuca göre molekülün hidrokarbon kısmı düzlemsel yapıdadır. NCCC açısı ise 3-21G* yöntemine göre -0.0° dir, azot atomunun da aynı düzlemde yer aldığını gösterir. AM1 yöntemine göre ise aynı açının değere -5.3° dir.

Tablo 4.19 da Z-1-amino-1,3,5,7-oktatetraene ait sonuçlar Tablo 4.7 deki trans,trans-1,3,5,7-oktatetraene ait sonuçlar ile kıyaslandığında, bir hidrojen atomu yerine amin grubunun girmesi sonucu amin grubunun çevresindeki geometrik parametrelerde değişim olduğu saptanmıştır. Buna göre Z-1-Amino-1,3,5,7-oktatetraene ait bağı uzunlukları trans,trans-1,3,5,7-oktatetraen karşılıkları ile kıyaslandığında AM1 yöntemine göre C1C2 bağı 0.02Å , C1H10 bağı 0.013Å uzadığı, C2C3 bağının ise 0.01Å kısaldığı görülmektedir. 3-21G*

sonuçları ise AM1 sonuçlarına benzerlik göstermektedir. Bu sonuçlara göre; C1C2 bağı 0.012\AA uzamış, C2C3 bağı ise yaklaşık 0.01\AA kısalmıştır. Z-1-Amino-1,3,5,7-oktatetraene ait bağ açıları trans,trans-1,3,5,7-oktatetraen karşılıkları ile kıyaslandığında, AM1 yöntemine göre H10C1C2 ve C1C2H11 açılarının ortalama 3.1° C4C3H12 açısının 1.2° küçüldüğü, H12C3C2 açısının 1.4° , C3C2C1 açısının ise 2.6° büyüdüğü görülmektedir. 3-21G* sonuçları ise AM1 sonuçlarına benzerlik göstermekte, H10C1C2 açısı 3.4° , C1C2H11 açısı 2.4° , C4C3H12 açısı 1.9° küçülmekte, H12C3C2 ve C3C2C1 açıları ise ortalama 1.2° büyümektedir.

4.2.15 2-Amino-1,3,5,7-oktatetraen

Ek 1.19 (a) ve (b) de sunulan geometrik model ve bu modele göre hazırlanmış Z-matrisi kullanılarak 2-Amino-1,3,5,7-oktatetraenin geometrik parametreleri AM1 ve 3-21G* yöntemleri ile optimize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.15 ve Tablo 3.20 de sunulmuştur.



Şekil 4.15 2-Amino-1,3,5,7-oktatetraenin geometrik yapısı

Tablo 4.20 2-Amino-1,3,5,7-oktatetraen molekülünün optimum geometrik parametreleri

	AM1	3-21G*
Bağ Uzunlukları (Å)		
C1C2	1.355	1.329
C2C3	1.471	1.473
C3C4	1.343	1.326
C4C5	1.447	1.458
C5C6	1.345	1.328
C6C7	1.448	1.462
C7C8	1.336	1.322
C1H10	1.095	1.072
C1H11	1.095	1.072
C2N9	1.404	1.395
C3H12	1.104	1.074
C4H13	1.104	1.074
C5H14	1.104	1.076
C6H15	1.104	1.076
C7H16	1.104	1.076
C8H17	1.098	1.072
C8H18	1.098	1.075
N9H19	0.997	0.997
N9H20	0.996	0.998
Bağ Açılı (°)		
H10C1C2	123.2	122.1
C1C2N9	122.7	123.6
N9C2C3	118.5	116.3
C2C3C4	125.2	125.0
C3C4H13	121.9	119.7
H13C4C5	115.7	116.6

Tablo 4.20 nin devamı

C4C5C6	122.9	124.0
C5C6H15	120.8	119.7
H15C6C7	116.3	116.4
C6C7C8	123.3	124.1
C7C8H18	122.8	121.8
H18C8H17	115.1	116.5
H17C8C7	122.0	121.7
C8C7H16	120.6	119.7
H16C7C6	116.1	116.2
C7C6C5	122.9	123.9
C6C5H14	120.7	119.4
H14C5C4	116.4	116.5
C5C4C3	122.4	123.7
C4C3H12	120.7	120.1
H12C3C4	114.0	115.0
C3C2C1	118.6	120.1
C2C1H11	121.2	120.7
H11C1H10	115.7	117.2
C1N9H19	113.7	118.1
H19N9H20	112.6	115.8
H20N9C2	114.2	118.5

Tablo 4.20 deki değerlerden de görüldüğü gibi AM1 yöntemi ile hesaplanmış olan C1C2 bağı 0.026A° , C3C4, C5C6 ve C7C8 bağları ise ortalama 0.016A° 3-21G* karşılıklarından daha uzun, C4C5 ve C6C7 bağları ise ortalama 0.013A° daha kısadır. AM1 yöntemine göre elde edilmiş CN bağ uzunluğu, 3-21G* yöntemine göre elde edilen değerden 0.01A° daha uzundur. 3-21G* yöntemine göre elde edilen tüm CH bağ uzunlukları ise AM1 karşılıklarından 0.03A° - 0.023A° daha kısadır. Her iki yöntemde de elde edilen NH bağ uzunlukları ise birbiri ile uyum içindedir. Bağ açıları incelendiğinde AM1 yöntemine göre hesaplanmış olan C1C2N, C4C5C6, C7C6C5, C5C4C3, C3C2C1, H18C8H17 ve H12C3C2 açıları 3-21G* değerlerinden

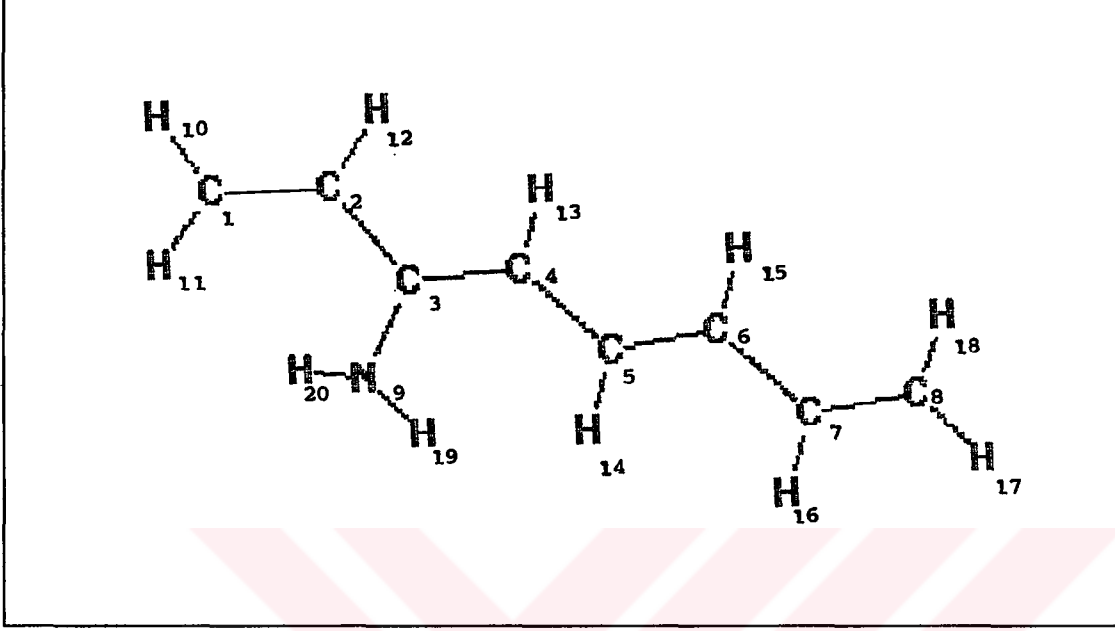
ortalama 1.0° kadar daha küçük, $N9C2C3$ ve $C3C4H13$ açıları 2.2° , $H10C1C2$, $C5C6H15$, $C7C8H18$ ve $C6C5H14$ açıları ise ortalama 1.1° daha büyüktür. 3-21G* yöntemine göre hesaplanmış CNH ve HNH açıları ortalama 117.5° dir. AM1 yöntemine göre hesaplanmış aynı bağ açılarından ortalama 4.0° daha büyüktür. Bu değerlerden, 3-21G* sonucuna göre azotun 120.0° lik bağ açlarına olan yakınlığı sebebi ile sp^2 hidridize olduğu sonucuna varılabilir. Dihedral açıları incelendiğinde ise AM1 yöntemine göre $C1C2C3C4$ açısı -149.0° olup düzlemsellikten 31.0° sapıldığını göstermektedir. 3-21G* sonucuna göre aynı açının değeri -163.9° dir ve karbon zinciri düzlemsellikten 16.1° kadar saptmıştır. $NC2C1C3$ açısı ise AM1 sonucuna göre 175.6° olup azot atomunun bulunduğu düzlemden 4.4° saptığını göstermektedir. 3-21G* yöntemine göre aynı açının değeri -178.2° dir ve düzlemsellikten 1.8° kadar saptmıştır.

Tablo 4.20 de 2-Amino-1,3,5,7-oktatetraene ait sonuçlar Tablo 4.7 deki trans,trans-1,3,5,7-oktatetraene ait sonuçlar ile kıyaslandığında, bir hidrojen atomu yerine amin grubunun girmesinin daha önce incelenmiş olan moleküllerle aynı şekilde amin grubunun civarındaki geometrik parametreleri değiştirdiği görülmektedir. Buna göre E-1-amino-1,3,5,7-oktatetraene ait bağ uzunlukları trans,trans-1,3,5,7-oktatetraen karşılıkları ile kıyaslandığında AM1 yöntemine göre $C1C2$ bağı $0.019A^\circ$, $C2C3$ bağı $0.024A^\circ$ uzamıştır. 3-21G* sonuçları ise AM1 sonuçlarına benzerlik göstermekte aynı bağ uzunlukları sırası ile $0.007A^\circ$ ve $0.012A^\circ$ kadar uzamıştır. 2-Amino-1,3,5,7-oktatetraene ait bağ açıları trans,trans-1,3,5,7-oktatetraen karşılıkları ile kıyaslandığında AM1 yöntemine göre $H10C1C2$ ve $C3C4H13$ açıları ortalama 1.2° , $C2C3C4$ açısı 2.2° büyümüş, $H12C3C2$ açısı 2.3° , $C3C2C1$ açısı 4.8° , $C2C1H11$ açısı ise 1.6° küçülmüştür. 3-21G* sonuçları da AM1 sonuçlarına benzerlik göstermektedir. $C2C3C4$ açısı 1.1° büyümüş, $H12C3C2$ ve $C2C1H11$ açıları ortalama 1.3° , $C3C2C1$ açısı ise 4.0° kadar küçülmüştür.

4.2.16 3-Amino-1,3,5,7-oktatetraen

Ek 1.20 (a) ve (b) de sunulan geometrik model ve bu modele göre hazırlanmış Z-matrisi kullanılarak 3-amino-1,3,5,7-oktatetraenin geometrik parametreleri AM1 ve 3-21G*

yöntemleri ile optimize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.16 ve Tablo 4.21 de sunulmuştur.



Şekil 4.16 3-Amino-1,3,5,7-oktateraen molekülünün geometrik modeli

Tablo 4.21 3-Amino-1,3,5,7-oktatetraen modelinin optimum geometrik parametreleri

	AM1	3-21G*
Bağ Uzunlukları (Å)		
C1C2	1.333	1.320
C2C3	1.474	1.477
C3C4	1.367	1.340
C4C5	1.438	1.451
C5C6	1.348	1.330
C6C7	1.447	1.460
C7C8	1.336	1.323
C1H10	1.098	1.072
C1H11	1.099	1.072
C2H12	1.104	1.073
C3N9	1.397	1.384
C4H13	1.103	1.073

Tablo 4.21 in devamı

C5H14	1.103	1.077
C6H15	1.103	1.076
C7H16	1.105	1.077
C8H17	1.097	1.072
C8H18	1.098	1.074
N9H19	0.995	0.995
N9H20	0.996	0.996
Bağ Açıları (°)		
H10C1C2	121.5	121.3
C1C2H12	120.7	120.1
H12C2C3	113.9	115.0
C2C3C4	117.7	119.3
C3C4H13	117.9	117.7
H13C4C5	115.9	116.7
C4C5C6	122.5	124.6
C5C6H15	120.7	119.7
H15C6C7	116.4	116.6
C6C7C8	123.5	124.5
C7C8H18	122.8	121.8
H18C8H17	115.2	116.5
H17C8C7	122.1	121.8
C8C7H16	120.4	119.4
H16C7C6	116.1	116.1
C7C6C5	122.9	123.8
C6C5H14	119.3	118.1
H14C5C4	118.2	117.3
C5C4C3	126.2	125.6
C4C3N9	124.4	124.7
N9C3C4	117.9	116.0
C3C2C1	125.4	124.9

Tablo 4.21 in devamı

C2C1H11	123.8	122.2
H11C1H10	114.7	116.5
C3N9H19	114.9	120.8
H19N9H20	113.3	117.1
H20N9C3	114.3	119.4

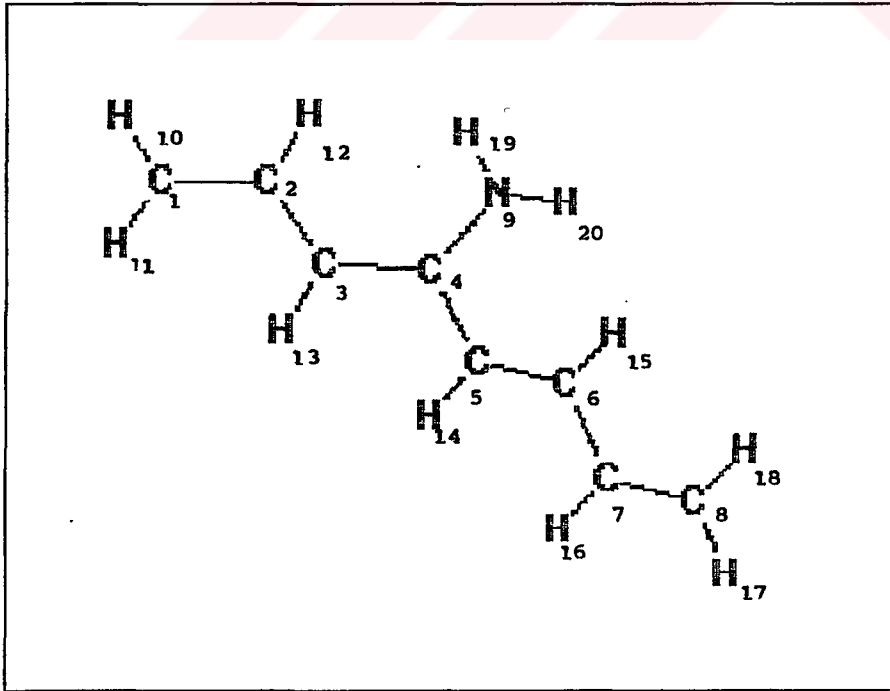
Tablo 4.21 deki değerlerden de görüldüğü gibi AM1 yöntemi ile hesaplanmış C1C2 ve C7C8 bağ uzunlukları 0.013\AA , C3C4 bağı 0.027\AA , C5C6 bağı ise 0.018\AA 3-21G* karşılıklarından daha uzun, C4C5 ve C6C7 bağları ise 0.013\AA daha kısadır. AM1 yöntemine göre elde edilmiş CN bağ uzunluğu 3-21G* yöntemine göre elde edilen değerden 0.013\AA daha uzundur. 3-21G* yöntemine göre elde edilen tüm CH bağ uzunlukları AM1 karşılıklarından $0.030 - 0.024\text{\AA}$ daha kısadır. Her iki yöntemle elde edilen NH bağ uzunlukları ise birbirleri ile uyum içindedir. Bağ açıları incelendiğinde ise AM1 yöntemi ile hesaplanmış olan C2C3C4, C6C7C8, C7C6C5 H18C8H17 ve H12C3C2 açıları 1.2° , C4C5C6 açısı 2.1° , H11C1H10 açısı ise 1.8° 3-21G* karşılıklarından daha küçük; N9C3C2 açısı 1.9° , C5C6H15, C7C9H18, C8C7H16 ve C6C5H14 açıları ise ortalama 1.0° daha büyüktür. 3-21G* yöntemine göre hesaplanmış CNH ve HNH açılarının ortalama değeri 119.1° dir. AM1 yöntemine göre hesaplanmış aynı bağ açılarından ortalama 4.9° daha büyüktür. CNH ve HNH açılarına ait bu değerlerden 3-21G* yöntemine göre azot atomunun sahip olduğu ortaklaşmamış elektron çiftinin yapıya olan katkısı nedeni ile yine sp^2 karakterde olduğu sonucuna varılabilir. AM1 yöntemine göre C1C2C3C4 dihedral açısının değeri 153.0° dir ve düzlemsellikten 27.0° kadar sapmıştır. 3-21G* yöntemine göre elde edilen aynı açının değeri 162.5° dir. Bu da yapının düzlemselliğe daha yakın olduğunu gösterir. Her iki yöntemle de NCCC açısının değeri ortalama 177.5° dir ve düzlemsellikten 2.5° kadar sapmıştır.

Tablo 4.21 deki 3-Amino-1,3,5,7-oktatetraene ait sonuçlar Tablo 4.7 deki trans,trans-1,3,5,7-oktatetraene ait sonuçlarla kıyaslandığında, bir hidrojen atomu yerine amin grubunun girmesi sonucu, amin grubunun civarındaki geometrik parametrelerde değişim olduğu saptanmıştır. Buna göre 3-amino-1,3,5,7-oktatetraene ait bağ uzunlukları 1,3,5,7-oktatetraen karşılıkları ile kıyaslandığında AM1 yöntemine göre C2C3 bağı 0.027\AA , C3C4 bağı 0.021\AA

uzamış, C4C5 bağı ise 0.007\AA kadar kısalmıştır. 3-21G* yöntemine göre C2C3 ve C3C4 bağları ise sırası ile 0.018\AA ve 0.012\AA kadar uzamıştır. Her iki yönteme göre de 3-amino-1,3,5,7-oktatetraene ait CH bağ uzunlukları ise trans,trans-1,3,5,7-oktatetraen karşılıkları ile uyum içindedir. 3-Amino-1,3,5,7-oktatetraene ait bağ açıları trans,trans-1,3,5,7-oktatetraen sonuçları ile kıyaslandığında AM1 sonuçlarına göre C3C2C1 ve H14C5C4 açılarının ortalama 1.9° , C5C4C3 açısının 3.3° ve C3C1H11 açısının 1.0° arttığı; H12C2C3 ve C3C4H13 açılarının ortalama 2.5° , C2C3C4 açısının ise 5.1° kadar azaldığı görülmektedir. 3-21G* sonuçları da AM1 sonuçlarına benzerlik göstermektedir. Buna göre C3C2C1 ve H14C5C4 açıları ortalama 1.4° , C5C4C3 açısı 2.4° büyümüş, tam tersine C6C5H14 ve H12C2C3 açıları ortalama 1.6° , C3C4H13 açısı 2.2° , C2C3C4 açısı ise 5.1° kadar küçülmüştür.

4.2.17 4-Amino-1,3,5,7-oktatetraen

Ek 1.21(a) ve (b) de sunulan geometrik model ve bu modele göre hazırlanmış Z-matrisi kullanılarak 4-amino-1,3,5,7-oktatetraenin geometrik parametreleri AM1 ve 3-21G* yöntemleri ile optimize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.17 ve Tablo 4.22 de sunulmuştur.



Şekil 4.17 4-Amino-1,3,5,7-oktatetraen molekülünün geometrik modeli

Tablo 4.22 4-Amino-1,3,5,7-oktatetraen molekülünün optimum geometrik parametreleri

	AM1	3-21G*
Bağ Uzunlukları (Å)		
C1C2	1.338	1.325
C2C3	1.441	1.453
C3C4	1.366	1.341
C4C5	1.472	1.476
C5C6	1.342	1.325
C6C7	1.450	1.463
C7C8	1.335	1.320
C1H10	1.097	1.070
C1H11	1.097	1.072
C2H12	1.104	1.075
C3H13	1.103	1.070
C4N9	1.396	1.387
C5H14	1.104	1.072
C6H15	1.103	1.074
C7H16	1.104	1.074
C8H17	1.098	1.072
C8H18	1.098	1.070
N9H19	0.995	1.002
N9H20	0.996	0.987
Bağ Açılımları (°)		
H10C1C2	122.0	122.5
C1C2H12	119.3	118.2
H12C2C3	117.8	117.0
C2C3C4	126.2	126.1
C3C4N9	124.2	124.5
N9C4C5	118.2	117.2
C4C5C6	125.2	126.9
C5C6H15	122.0	119.8

Tablo 4.22 nin devamı

H15C6C7	115.5	116.1
C6C7C8	123.3	124.9
C7C8H18	122.8	121.3
H18C8H17	115.1	116.9
H17C8C7	122.0	121.8
C8C7H16	120.6	119.2
H16C7C6	116.0	115.9
C7C6C5	122.5	124.1
C6C5H14	120.6	118.1
H14C5C4	114.2	115.0
C5C4C3	117.4	118.3
C4C3H13	118.0	117.5
H13C3C2	115.8	116.4
C3C2C1	123.0	124.9
C2C1H11	122.8	120.5
H11C1H10	115.2	117.0
C4N9H19	114.8	122.1
H19N9H20	113.3	117.2
H20N9C4	114.9	120.7

Tablo 4.22 deki değerlerden de görüldüğü gibi AM1 yöntemi ile hesaplanmış olan C1C2, C5C6 ve C7C8 bağları ortalama 0.015 \AA° , C3C4 bağı ise 0.025 \AA° 3-21G* karşılıklarından daha uzun, C2C3 ve C6C7 bağları ise ortalama 0.013 \AA° daha kısadır. AM1 yöntemine göre hesaplanmış CN bağı uzunluğu 3-21G* yöntemine göre elde edilen değerden yaklaşık 0.01 \AA° daha uzundur. 3-21G* yöntemine göre ise elde edilen tüm CH bağı uzunlukları AM1 karşılıklarından $0.032\text{-}0.026 \text{ \AA}^\circ$ daha kısadır. AM1 yöntemine göre hesaplanmış NH19 bağı 3-21G* yöntemine göre elde edilen değerden 0.007 \AA° daha kısa, NH20 bağı ise 0.009 \AA° daha uzundur. Bağ açılmasına gelince AM1 yöntemi ile hesaplanmış C4C5C6, C6C7C8, C7C6C5, C3C2C1 ve H11C1H10 açıları 3-21G* karşılıklarından ortalama 1.7° daha küçüktür, N9C4C5, C1C2H12, C7C8H18 ve C8C7H16 açıları 1.3° , H18C8H17 açısı 1.8° , C6C5H14

açısı $2,5^\circ$ ve $C2C1H11$ açısı ise $2,3^\circ$ kadar daha büyüktür. 3-21G* yöntemine göre hesaplanmış CNH ve HNH açıları ortalama $120,0^\circ$ dir. AM1 yöntemine göre hesaplanmış aynı bağ açılarından ortalama $5,7^\circ$ daha büyüktür. CNH ve HNH açlarına ait bu değerlerden 3-21G* yöntemine göre azot atomunun yine sp^2 karakterde olduğu sonucuna varılabilir. Dihedral açıları incelendiğinde AM1 yöntemine göre $C3C4C5 C6$ açısının değerinin $-150,1^\circ$ olduğu ve düzlemsellikten $29,9^\circ$ kadar saptığı görülmektedir. 3-21G* yöntemine göre aynı açının değeri $151,2^\circ$ dir ve düzlemsellikten $28,8^\circ$ kadar sapmıştır. Her iki yöntemine göre de $NC4C3C2$ açısının değeri ortalama $175,6^\circ$ dir ve düzlemsellikten $4,4^\circ$ kadar sapmıştır.

Tablo 4.22 deki 4-amino-1,3,5,7-oktatetraene ait sonuçlar Tablo 4.7 deki trans,trans-1,3,5,7-oktatetraene ait sonuçlarla kıyaslandığında, bir hidrojen atomu yerine amin grubunun girmesi sonucu, amin grubunun civarındaki geometrik parametrelerde değişim olduğu saptanmıştır. Buna göre, 4-amino-1,3,5,7-oktatetraene ait bağ uzunlukları trans,trans-1,3,5,7-oktatetraen karşılıkları ile kıyaslandığında, AM1 yöntemine göre $C3C4$ ve $C4C5$ bağları ortalama $0,023 \text{ \AA}$ uzamıştır. 3-21G* yöntemine göre hesaplanan aynı bağ uzunlukları ise sırası ile $0,013 \text{ \AA}$ ve $0,019 \text{ \AA}$ kadar daha uzun elde edilmiştir. Her iki yöntemine göre de, 4-amino-1,3,5,7-oktatetraene ait CH bağ uzunlukları trans,trans-1,3,5,7-oktatetraen karşılıkları ile uyum içindedir. 4-Amino-1,3,5,7-oktatetraene ait bağ açıları trans,trans-1,3,5,7-oktatetraen sonuçları ile kıyaslandığında AM1 sonuçlarına göre $C4C5C6$ açısı $2,3^\circ$ $C5C6H15$ açısı $1,3^\circ$ artmış, $H14C5C4$ açısı $2,3^\circ$, $C5C4C3$ açısı $5,5^\circ$ ve $C4C3H13$ açısı $2,7^\circ$ kadar küçülmüştür. 3-21G* sonuçları incelendiğinde ise, $C2C3C4$ açısının $2,2^\circ$, $C4C5C6$ açısının $2,8^\circ$ arttığı, $C5C4C3$ açısının $5,8^\circ$, $C4C3H13$ açısının $2,2^\circ$, $H14C5C4$, $C6C5H14$ ve $C1C2H12$ açılarının ortalama $1,5^\circ$ kadar küçüldüğü görülmektedir.

4.3 Dayanıklılıkları

İncelenmiş olan aminopolien bileşiklerine karşı gelen polienlerin oluşum ısıları ΔH_f AM1 yöntemine göre hesaplanmış ve Tablo 4.23 da gösterilmiştir.

Tablo 4.23 Polienlerin oluşum ısıları

Madde Adı	ΔH_f (kcal/mol)
Etilen	16.471
<i>trans</i> -1,3-Butadien	29.914
<i>cis</i> -1,3-Butadien	30.687
<i>trans</i> -1,3,5-Heksatrien	42.908
<i>cis</i> -1,3,5-Heksatrien	44.042
<i>trans,trans</i> -1,3,5,7-Oktatetraen	55.810
<i>trans,cis</i> -1,3,5,7-Oktatetraen	56.944
<i>cis,cis</i> -1,3,5,7-Oktatetraen	58.147

Tablo 4.23 deki değerlerinden de görüldüğü gibi *cis* ve *trans* konfermerlerinden *trans* olanların oluşum ısıları *cis* olanlara göre daha düşüktür. Diğer bir deyişle *trans* yapı daha dayanıklıdır. Bu nedenle bu çalışmada incelenen aminopolien bileşikleri, *trans*-polienlerin farklı özellikteki karbon atomlarına amin grubunun takılması ile incelenmiştir.

Aminopolien bileşiklerinde AM1 yöntemi ile oluşum ısıları hesaplanmış ve Tablo 24 de gösterilmiştir.

Tablo 4.24 Aminopolien bileşiklerinin oluşum ısıları

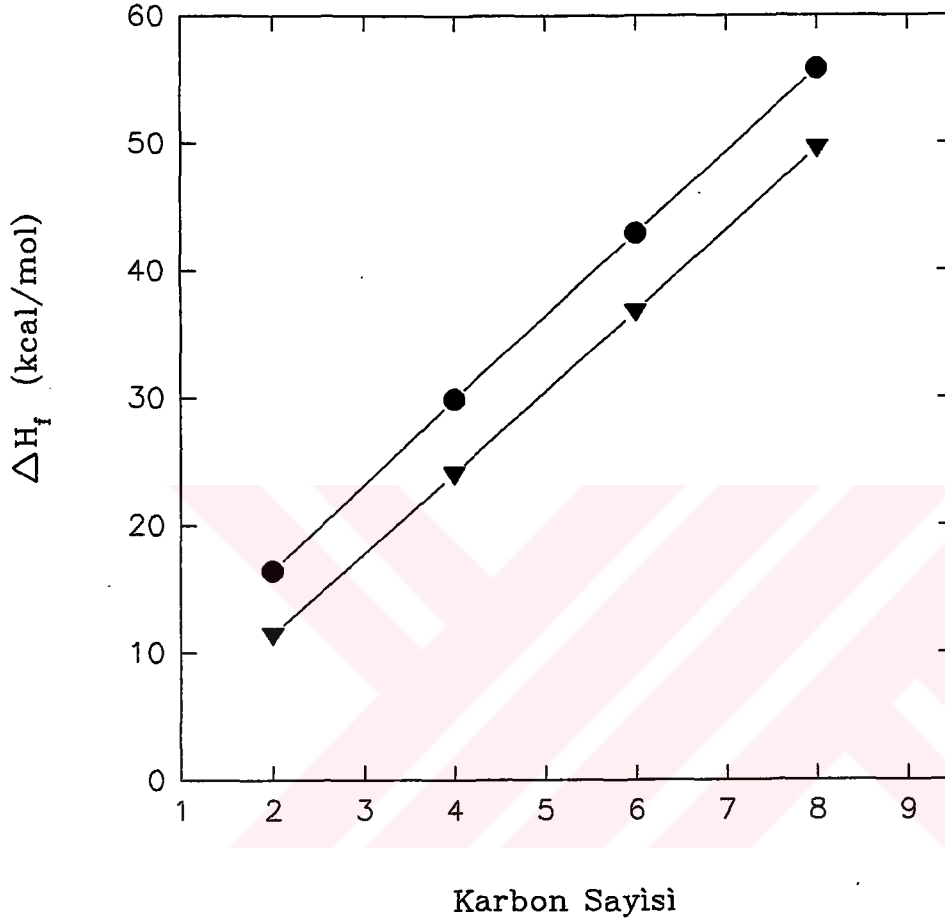
Madde Adı	ΔH_f (kcal/mol)
Aminoetilen	11.459
E-1-Amino-1,3-Butadien	24.074
Z-1-Amino-1,3-Butadien	24.308
2-Amino-1,3-Butadien	29.579
E-1-Amino-1,3,5-Hekzatrien	36.819
Z-1-Amino-1,3,5-Hekzatrien	37.043
2-Amino-1,3,5- Hekzatrien	43.183
3-Amino-1,3,5-Hekzatrien	42.523
E-1-Amino-1,3,5,7-Oktatetraen	49.626

Çizelge 4.24 ün devamı

Z-1-Amino-1,3,5,7-Oktatetraen	49.853
2-Amino-1,3,5,7-Oktatetraen	56.141
3-Amino-1,3,5,7-Oktatetraen	55.211
4-Amino-1,3,5,7-Oktatetraen	56.058

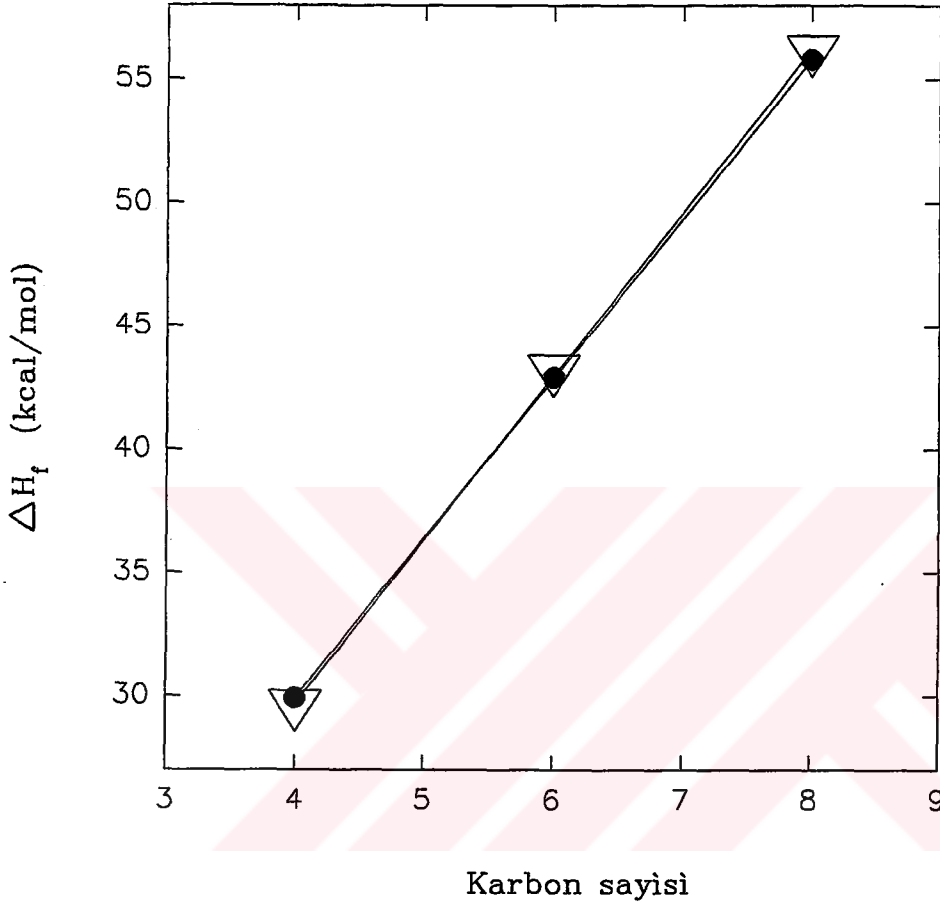
Çizelge 24 deki aminopolienlere ait oluşum ısıları Çizelge 4.23 de kendilerine karşı gelen trans-polienlerle karşılaştırıldığında amin grubunun oluşum ısını azalttığı, diğer bir deyişle yapıyı dayanıklılaştırdığı görülmektedir. Ancak 2-amino-1,3,5-hekzatrien, 2-amino-1,3,5,7-oktatetraen ve 4-amino-1,3,5,7-oktatetraenlerde azotun konjuge sisteme katkısının azalmasından dolayı yapı daha az dayanıklı hale gelmektedir. Aminopolienler içinde dört karbonluların oluşum ısıları arasındaki fark 5.5 kcal/mol iken, 6 ve 8 karbonlular da bu fark 6.5 kcal/mol olmaktadır.

Aminopolien ve polienlerde karbon sayısının etkisinin belirlenebilmesi için Çizelge 4.24 deki E-1-amino-polienlerle Tablo 4.23 de kendilerine karşı gelen polienlerin oluşum ısıları Şekil 4.18 de grafiklenmiştir. Çizelge 4.24 deki oluşum ısıları incelendiğinde tüm E-1-amino-polienlerin Z konformerlerine oranla daha dayanıklı olduğu görülür. Bu sebeple Şekil 4.18 de yalnızca E-1-amino-polienlerin oluşum ısıları incelenmiştir. Çizelge 4.24 deki değerlerden ve grafikten de görüldüğü üzere karbon sayısı arttıkça hem amino-polienlerin hem de polienlerin oluşum ısıları artmakta, dolayısıyla bileşiklerin dayanıklılıkları azalmaktadır. Şekil 4.19 da ise 2-aminopolienlerle kendilerine karşı gelen polienlerin oluşum ısıları grafiklenmiştir. Bu grafikten ve Çizelge 4.24 deki değerlerden de görüldüğü gibi tüm 2-aminopolienlerin oluşum ısıları polienlerin oluşum ısılarına oldukça yakındır, başka bir deyişle amin grubu iki numaralı karbon atomuna bağlandığında bileşiğin dayanıklılığı diğer konformerlere kıyasla en aza inmektedir. Bunun sebebi ise azot atomundaki ortaklaşmamış elektron çiftinin yapıya olan katkısının iki konumunda en aza inmesindedir.



- Polienler
- ▼ E-1-Amino-polienler

Şekil 4.18 E-1 Amino-polien bileşiklerinin ve kendilerine karşı gelen polienlerin oluşum ısıları



● Polien

▽ 2-Amino-polien

Şekil 4.19 2-Amino-polien bileşiklerinin ve kendilerine karşı gelen polienlerin oluşum ısıları

4.4 Dipol Momentler

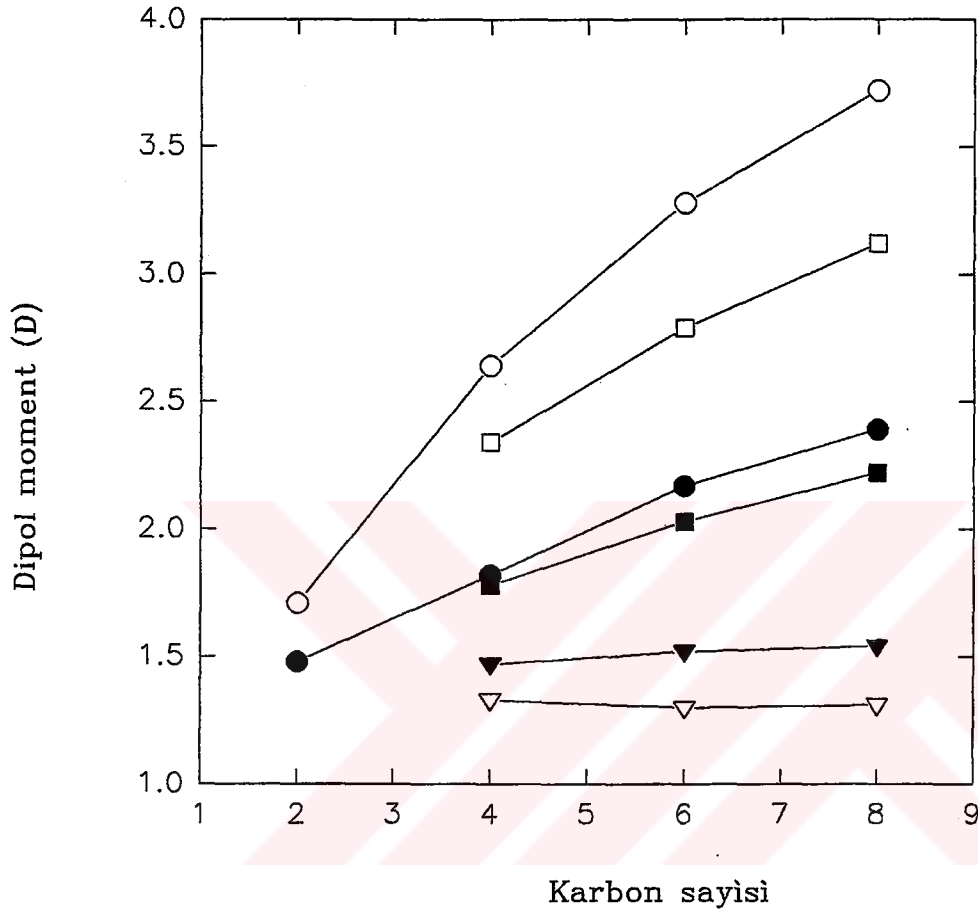
İncelenen aminopolien bileşikleri için hesaplanmış olan dipol momentler, μ , Çizelge 4.25 de listelenmiş ve karbon sayısı ile değişimini görebilmek için Şekil 4.20 de grafiklenmiştir.

Çizelge 4.25 Aminopolien bileşiklerinin dipol momentleri

Madde Adı	AM1 μ (D)	3-21G* μ (D)
Aminoetilen	1.48	1.71
E-1-Amino-1,3-Butadien	1.82	2.64
Z-1-Amino-1,3-Butadien	1.78	2.34
2-Amino-1,3-Butadien	1.47	1.33
E-1-Amino-1,3,5-Hekzatrien	2.17	3.28
Z-1-Amino-1,3,5-Hekzatrien	2.03	2.79
2-Amino-1,3,5-Hekzatrien	1.52	1.30
3-Amino-1,3,5-Hekzatrien	1.73	1.66
E-1-Amino-1,3,5,7-Oktatetraen	2.39	3.72
Z-1-Amino-1,3,5,7-Oktatetraen	2.22	3.12
2-Amino-1,3,5,7-Oktatetraen	1.54	1.31
3-Amino-1,3,5,7-Oktatetraen	1.95	1.98
4-Amino-1,3,5,7-Oktatetraen	1.80	2.03

Dipol momentleri 0.00D olan polienlere kıyasla aminopolien bileşikleri azot atomunun elektronegativitesinin karbon atomundan daha büyük olması sebebi ile büyük dipol momentlere sahiptirler.

İki yöntemle göre de elde edilen bu sonuçlardan genel olarak 3-21G* sonuçları AM1 sonuçlarından daha büyüktür. Ancak 2-amino-polienlerin 3-21G* yöntemine göre hesaplanmış olan dipol momentleri AM1 karşılıklarından daha küçüktür. Eşit sayıda karbon atomu içerenler arasında E konformerinin Z ye oranla dipol momentleri daha büyüktür. Bunun sebebi konjuge π sistemindeki π elektronlarının dipol momente olan katkısını E konformerinde en büyük



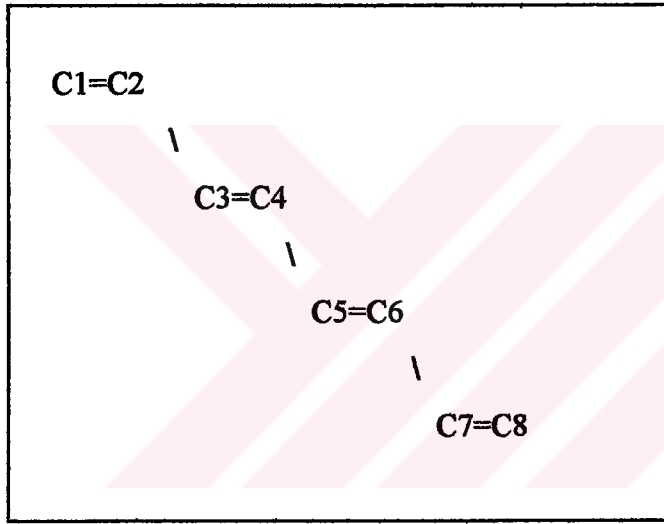
AM1 : • E-1-amino-polien, ■ Z-1-amino-polien ▼ 2-Amino-polien
 3-21G*: OE-1-amino-polien, □ Z-1-amino-poiien ▽ 2-Amino-polien.

Şekil 4.20 Aminopolien bileşiklerinin dipol momentlerinin karbon sayısına göre değişimi

değerine ulaşmasıdır. Amin grubunun zincirin ortasına doğru ilerlemesi ile dipol momentlerin küçülmesi de π sistemindeki elektronların molekülün polarlığına olan etkisinin azalmasındandır. Karbon sayısının artışı ile dipol momentler de artmaktadır. Bu ise konjuge π bağlarının sayısının artması diğer bir deyişle zincirin uzaması ile açıklanabilir.

4.5 Yük Yoğunlukları

AM1 ve 3-21G* yöntemleri ile aminopolien bileşiklerindeki atomların ayrı ayrı elektron yoğunlukları hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.21 deki zincir modeli kullanılarak Çizelge 4.26 da gösterilmiştir.



Şekil 4.21 Polien zincir modeli

Çizelge 4.26 daki polienlere ait yük yoğunlukları incelendiğinde her iki yöntemle göre de karbon atomları negatif yüklüdür. Ancak AM1 sonuçlarına göre karbon atomlarının yük yoğunlukları, 3-21G* sonuçlarına göre elde edilen değerlerden daha büyüktür. Her iki yöntemle göre de uçtaki karbon atomlarının daha negatif, aradaki karbon atomlarının ise daha az negatif yüklü oldukları bulunmuştur.

Çizelge 4.26 daki azot atomunun yük yoğunluğu incelendiğinde, her iki yöntemle göre de beklendiği gibi negatif değerdedir. Tüm aminopolien bileşiklerindeki azot atomunun yük yoğunluğu, her iki yöntemle göre de yaklaşık aynı değerdedir. AM1 yöntemine göre azot atomunun sahip olduğu yük yoğunluğunun en küçük değere Z-1-amino-1,3,5,7-oktatetraen

molekülünde -0.3416, en büyük değeri ise 2-amino-1,3,5,7-oktatetraende - 0.3248 dir. 3-21G* sonuçlarına göre azot atomunun yük yoğunluğuna ait en küçük değer 4-amino-1,3,5,7-oktatetraende -0.9755, en büyük değeri ise aminoetilende -0.9094 dır.

Çizelge 4.26 deki değerlerden de görüldüğü gibi aminopolien bileşiklerinde azot atomunun bağlandığı karbon atomunun yük yoğunluğu, kendisine karşı gelen poliendeki karbon atomuyla kıyaslandığında her iki yöntemle göre de bu atomun negatif yükünün azaldığı görülmektedir. AM1 yöntemine göre azotun bağlı olduğu karbonun yük yoğunluğunda yaklaşık 0.3, 3-21G* yöntemine göre ise yaklaşık 1.1 değerinde bir değişim gözlenmiştir. Amin grubu uçtaki karbon atomundan aradaki karbon atomuna kaydıka, bağlı olduğu karbon atomlarının negatif yükü her iki yöntemle göre de azalmaktadır. Bunun sebebi π sistemindeki elektronların, amin grubundaki azot tarafından daha büyük kuvvetle çekilmesi ve azota bağlı olan karbonların elektron yoğunluklarının azalmasıdır. Aminopolien bileşiklerinde çift numaralı karbon atomlarının yük yoğunlukları her iki yöntemle göre de kendilerine karşı gelen polienlere göre daha negatiftir; yani nükleofilik karakterleri artmıştır. Bu etki özellikle β karbon atomlarında en büyük değerine ulaşmakta, bir başka deyişle tüm β karbon atomlarının nükleofilik karakterleri diğer karbon atomlarından çok daha büyüktür. Müller ve Brown (1978) enaminler ile ilgili yaptıkları çalışmada da hem azot atomunun hem de β karbon atomunun kuvvetli nükleofilik karakterde olduğu sonucuna varılmıştır.

Çizelge 4.26 Aminopolien bileşiklerinin yük yoğunlukları (*)

Madde Adı	N	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
Etilen		-0.2180	-0.2180						
Aminoetilen	-0.3357	-0.4253	-0.4253						
1,3- Butadien	-0.9094	0.1340	-0.5217						
E-1-Amino-1,3-butadien	-0.3376	-0.2087	-0.1372	-0.1372	-0.2087				
Z-1-Amino-1,3-butadien	-0.9138	0.1752	-0.3441	-0.2468	-0.4119				
	-0.3380	-0.0283	-0.2493	-0.1039	-0.2367				
2-Amino-1,3-butadien	-0.9198	0.1640	-0.3420	-0.2240	-0.4414				
	-0.3249	-0.3062	-0.0237	-0.1394	-0.2036				
1,3,5-Hekzatrien	-0.9250	-0.4625	0.3039	-0.2441	-0.4089				
		-0.2070	-0.1360	-0.1281	-0.1281	-0.1360	-0.2070		
E-1-Amino-1,3,5-hekzatrien	-0.3397	-0.0238	-0.2514	-0.0895	-0.1599	-0.1247	-0.2211		
	-0.9138	0.1783	-0.3420	-0.1989	-0.2614	-0.2326	-0.4289		
Z-1-Amino-1,3,5-hekzatrien	-0.3404	-0.0214	-0.2517	-0.0933	-0.1572	-0.1262	-0.2196		
	-0.9195	0.1658	-0.3400	-0.2031	-0.2491	-0.2352	-0.4261		
2-Amino-1,3,5-hekzatrien	-0.3249	-0.3053	0.0258	-0.1189	-0.1313	-0.1359	-0.2056		
	-0.9197	-0.4609	0.3030	-0.2366	-0.2265	-0.2437	-0.4128		

3-Amino-1,3,5-hekzatrien	-0.3264	-0.2023	-0.1424	-0.0458	-0.2284	-0.1092	-0.2307		
1,3,5,7-Oktatetraen	-0.9547	-0.4099	-0.2392	-0.3360	-0.2722	-0.2319	-0.4245	-0.1365	-0.2061
E-1-Amino-1357-oktatetraen	-0.3408	-0.0203	-0.2538	-0.0856	-0.1609	-0.1126	-0.1429	-0.1302	-0.2146
Z-1-Amino-1,3,5,7-oktatetraen	-0.9135	0.1797	-0.3422	-0.1995	-0.2585	-0.2126	-0.2489	-0.2370	-0.4230
2-Amino-1,3,5,7-oktatetraen	-0.3248	-0.3042	0.0258	-0.1178	-0.1295	-0.1280	-0.1243	-0.1376	-0.2042
3-Amino-1,3,5,7-oktatetraen	-0.9271	-0.4603	0.3082	-0.2348	-0.2246	-0.2246	-0.2322	-0.2438	-0.4136
4-Amino-1,3,5,7-oktatetraen	-0.3282	-0.2008	-0.1436	0.0518	-0.2303	-0.0962	-0.1536	-0.1275	-0.2178
	-0.9578	-0.4094	-0.2391	0.3386	-0.2692	-0.2110	-0.2447	-0.2376	-0.4227
	-0.3273	-0.2305	-0.1090	-0.2275	0.0486	-0.1236	-0.1286	-0.1373	-0.2030
	-0.9755	-0.4266	-0.2275	-0.2822	0.3620	-0.2115	-0.2386	-0.2400	-0.4140

(*) : İlk değer AM1 sonucu, italik ile yazılan 3-21G* sonucu.

4.6 Elektronik Enerji Düzeyleri

Bu çalışmada incelenmiş olan aminopolien bileşiklerinin moleküler orbital, MO, enerji düzeyleri de hesaplanmıştır. AM1 ve 3-21G* yöntemine göre elde edilmiş olan sonuçlar sırası ile Çizelge 4.27 ve 4.28 de sunulmuştur.

Çizelge 4.27 AM1 yöntemine göre aminopolien bileşiklerinin MO enerji düzeyleri

Madde Adı	MO Enerji Düzeylere (eV)					
Aminoetilen	-36.533	-29.843	-21.447	-17.714	-15.985	-13.982
	-12.237	-8.832	1.547	3.321	4.044	4.992
	5.277	5.496	6.336	6.510		
E-1-Amino-1,3- -butadien	-37.212	-34.226	-28.952	-22.380	-20.432	-17.554
	-16.682	-14.806	-13.843	-12.953	-12.658	-11.727
	-10.935	-8.224	0.645	2.476	3.110	3.853
	4.346	4.573	5.019	5.113	5.423	5.878
	6.046	6.262	6.441			
Z-1-Amino-1,3- -butadien	-37.334	-33.915	-29.128	-22.894	-19.738	-18.049
	-16.498	-14.842	-13.620	-13.134	-12.767	-11.629
	-10.929	-8.228	0.631	2.477	3.847	4.243
	4.567	4.975	5.135	5.413	5.885	6.020
	6.297	6.459				
2-Amino-1,3- -butadien	-37.736	-36.546	-29.891	-23.151	-19.824	-17.490
	-16.114	-15.082	-13.764	-13.322	-12.673	-12.000
	-10.449	-8.671	0.584	2.100	3.292	3.730
	4.164	4.748	4.906	5.139	5.319	5.486
	5.680	6.359	6.467			
E-1-Amino-1,3,5- -hekzatrien	-37.445	-35.798	-32.616	-28.593	-23.211	-20.745
	-20.114	-17.670	-16.725	-15.244	-14.917	-13.405
	-13.116	-12.907	-12.238	-11.870	-11.601	-9.971
	-7.940	0.132	1.660	2.778	3.024	3.758
	4.081	4.340	4.466	4.806	4.977	5.140
	5.227	5.615	5.763	5.986	6.168	6.224
	6.400					

Z-1-Amino-1,3,5-	-37.576	-35.683	-32.383	-28.757	-23.638	-20.416
-heksatrien	-19.949	-18.055	-16.466	-15.715	-14.251	-13.934
	-13.053	-12.778	-12.305	-11.863	-11.578	-9.973
	-7.948	0.110	1.662	2.767	3.060	3.734
	4.060	4.280	4.420	4.797	4.929	5.126
	5.286	5.595	5.728	5.990	6.130	6.280
	6.408					
2-Amino-1,3,5-	-38.057	-35.384	-31.350	-29.647	-23.968	-20.629
-heksatrien	-19.944	-17.570	-16.580	15.512	-14.741	-13.720
	-13.359	-12.745	-12.571	-11.955	-11.785	-9.677
	-8.503	-0.020	1.503	2.356	3.206	3.502
	3.870	4.152	4.374	4.732	4.852	5.099
	5.159	5.337	5.467	5.551	5.858	6.346
	6.421					
3-Amino-1,3,5-	-38.254	-34.295	-32.582	-29.184	-23.932	-20.433
-heksatrien	-19.779	-17.957	-16.437	-15.190	-14.759	-13.433
	-13.246	-13.122	-12.284	-11.688	-10.998	-10.534
	-8.107	0.103	1.477	2.519	3.161	3.604
	4.062	4.167	4.482	4.692	4.929	5.055
	5.221	5.445	5.527	5.849	6.003	6.310
	6.428					
E-1-Amino-1,3,5,7-	-37.555	-36.532	-34.485	-31.564	-28.299	-23.783
-oktatraen	-21.288	-20.306	-20.017	-17.716	-16.759	-15.881
	-15.109	-14.292	-13.530	-13.196	-12.858	-12.541
	-12.330	-11.996	-11.607	-11.025	-9.360	-7.789
	-0.198	1.083	2.172	2.878	2.986	3.697
	3.909	4.195	4.257	4.463	4.640	4.834
	4.979	5.068	5.212	5.351	5.643	5.796
	5.869	6.017	6.181	6.218	6.372	
Z-1-Amino-1,3,5,7-	-37.678	-36.507	-34.317	-31.427	-28.523	-24.138
-oktatraen	-21.218	-20.303	-19.656	-18.084	-16.720	-15.648

	-15.339	-14.189	-13.570	-13.244	-12.891	-12.551
	-12.338	-11.978	-11.598	-11.029	-9.364	-7.800
	-0.221	1.078	2.170	2.866	3.019	3.661
	3.926	4.121	4.240	4.406	4.625	4.802
	4.985	5.046	5.236	5.350	5.619	5.766
	5.862	6.015	6.150	6.269	6.378	
2-Amino-1,3,5,7-	-38.143	-36.523	-33.772	-30.800	-29.362	-24.452
-oktatetraen	-21.362	-20.489	-19.709	-17.636	-16.471	-15.975
	-15.380	-14.058	-13.970	-13.336	-12.684	-12.516
	-12.159	-11.855	-10.922	-9.218	-8.358	-0.385
	0.993	1.909	2.532	3.190	3.422	3.813
	3.897	4.154	4.268	4.589	4.746	4.838
	4.964	5.141	5.260	5.379	5.423	5.603
	5.684	5.947	6.335	6.409		
3-Amino-1,3,5,7-	-38.380	-36.000	-32.886	-32.310	-28.829	-24.369
-oktatetraen	-21.298	-20.057	-19.847	-17.877	-16.440	-15.697
	-15.244	-14.454	-13.814	-13.429	-13.063	-12.380
	-12.241	-11.960	-11.622	-10.584	-9.059	-7.857
	-0.216	1.011	1.919	2.747	3.095	3.537
	3.931	4.044	4.248	4.363	4.640	4.769
	4.865	5.080	5.150	5.330	5.455	5.599
	5.708	5.956	6.135	6.277	6.384	
4-Amino-1,3,5,7-	-38.470	-35.771	-33.951	-31.425	-29.009	-24.430
-oktatetraen	-21.417	-20.191	-19.746	-17.887	-16.795	-15.752
	-15.169	-14.378	-13.783	-13.545	-13.013	-12.713
	-12.066	-12.044	-11.691	-10.948	-9.647	-8.013
	-0.281	0.900	2.046	2.564	3.070	3.411
	3.787	4.056	4.152	4.344	4.493	4.678
	4.899	4.925	5.199	5.267	5.368	5.489
	5.771	5.841	5.997	6.309	6.394	

Çizelge 4.28 3-21G* yöntemine göre aminopolien bileşiklerinin MO enerji düzeyleri

Madde Adı	MO Enerji Düzeylere (eV)					
Aminoetilen	-15.470	-11.208	-11.123	-1.198	-0.991	-0.785
	-0.704	-0.637	-0.568	-0.506	-0.490	-0.297
	0.232	0.268	0.304	0.340	0.378	0.400
	0.580	0.595	0.896	0.975	1.007	1.102
	1.129	1.144	1.222	1.352	1.390	1.429
	1.451	1.601	1.649	1.662	1.960	2.094
	2.809					
E-1-Amino-1,3- -butadien	-15.482	-11.219	-11.165	-11.142	-11.138	-1.211
	-1.065	-0.974	-0.809	-0.762	-0.697	-0.665
	-0.608	-0.560	-0.532	-0.506	-0.477	-0.403
	-0.268	0.166	0.264	0.278	0.293	0.320
	0.341	0.356	0.386	0.404	0.530	0.590
	0.622	0.637	0.880	0.930	0.982	1.013
	1.030	1.108	1.125	1.130	1.135	1.150
	1.209	1.339	1.375	1.387	1.394	1.421
	1.446	1.539	1.579	1.604	1.655	1.790
	1.809	1.976	2.033	2.258	2.826	
Z-1-Amino-1,3- -butadien	-15.481	-11.217	-11.167	-11.143	-11.141	-1.211
	-1.062	-0.977	-0.818	-0.742	-0.718	-0.656
	-0.609	-0.554	-0.544	-0.505	-0.474	-0.402
	-0.270	0.161	0.255	0.272	0.301	0.323
	0.350	0.360	0.388	0.439	0.493	0.589
	0.622	0.680	0.852	0.939	0.984	1.016
	1.028	1.120	1.125	1.127	1.140	1.141
	1.208	1.329	1.353	1.399	1.424	1.424
	1.439	1.552	1.567	1.643	1.670	1.784
	1.811	1.932	2.077	2.251	2.854	
2-Amino-1,3- -butadien	-15.470	-11.218	-11.179	-11.167	-11.136	-1.210
	-1.058	-0.992	-0.822	-0.745	-0.697	-0.646
	-0.619	-0.570	-0.542	-0.495	-0.493	-0.384

	-0.297	0.142	0.265	0.289	0.302	0.323
	0.340	0.360	0.391	0.398	0.512	0.565
	0.632	0.648	0.867	0.925	0.977	1.029
	1.032	1.111	1.114	1.120	1.113	1.158
	1.219	1.312	1.323	1.383	1.406	1.462
	1.485	1.506	1.602	1.644	1.681	1.768
	1.810	1.962	2.051	2.162	2.968	

Çizelge 4.27 ve 4.28 deki değerlerden, sınır orbitalerinin değerleri, dolu olan en yüksek enerjili orbitalin enerjisi, E_{HOMO} , ve boş olan en düşük enerjili orbitalin enerjisi E_{LUMO} belirlenmiştir. Ayrıca, incelenen her molekül için uyarılma enerjisi ΔE , iki sınır orbitalin enerjileri arasındaki fark olarak hesaplanmıştır. Elde edilen değerler, Çizelge 4.29 ve 4.30 da sırası ile AM1 ve 3-21G* sonuçlarına göre sunulmuştur.

Çizelge 4.29 Aminopolien bileşikleri ve polienlerin HOMO ve LUMO enerjileri

Madde Adı	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)
Etilen	-10.551	1.438	11.989
Aminoetilen	-8.832	1.547	10.380
trans-1,3-Butadien	-9.333	0.448	9.782
E-1-Amino-1,3-butadien	-8.224	0.645	8.868
Z-1-Amino-1,3-butadien	-8.228	0.631	8.859
2-Amino-1,3-butadien	-8.671	0.584	9.254
trans-1,3,5-Hekzatrien	-8.750	-0.084	8.666
E-1-Amino-1,3,5-hekzatrien	-7.940	0.132	8.072
Z-1-Amino-1,3,5-hekzatrien	-7.948	0.110	8.058
2-Amino-1,3,5-hekzatrien	-8.503	-0.020	8.483
3-Amino-1,3,5-hekzatrien	-8.107	0.103	8.210
trans,trans- 1,3,5,7-Oktatetraen	-8.420	-0.406	8.014
E-1-Amino-1,3,5,7-oktatetraen	-7.789	-0.198	7.591

Çizelge 4.29 un devamı

Z-1-Amino-1,3,5,7-oktatetraen	-7.800	-0.221	7.579
2-Amino-1,3,5,7-oktatetraen	-8.358	-0.385	7.973
3-Amino-1,3,5,7-oktatetraen	-7.857	-0.216	7.641
4-Amino-1,3,5,7-oktatetraen	-8.013	-0.281	7.733

Çizelge 4.30 Aminopolien ve polien bileşiklerinin HOMO LUMO enerjileri ve ΔE değerleri

Madde Adı	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)
Etilen	-0.380	0.187	0.567
Aminoetilen	-0.297	0.232	0.529
<i>trans</i> -1,3-Butadien	-0.325	0.132	0.457
E-1-Amino-1,3-butadine	-0.268	0.166	0.434
Z-1-Amino-1,3-butadien	-0.270	0.160	0.430
2-Amino-1,3-butadien	-0.297	0.142	0.439
<i>trans</i> -1,3,5-Hekzatiiren	-0.297	0.102	0.399

AM1 yöntemine göre polienler için elde edilen sonuçlarla birlikte E-1-amino ve 2-amino-polienlere ait olan E_{HOMO} değerlerinin karbon sayısı ile değişimi Şekil 4.22 de grafiklenmiştir. Çizelge 4.29 ve Şekil 4.22 den de görüldüğü gibi tüm aminopolien bileşiklerinin E_{HOMO} değerleri kendilerine karşı gelen polienlerden daha büyüktür. E-1-aminopolienlerin E_{HOMO} değerleri polienlerden, 2 karbonlularda 0.2 eV 4,6 ve 8 karbonlularda ise yaklaşık 0.1 eV daha büyüktür. Şekil 4.22 deki grafikten de görüldüğü gibi tüm aminopolienlerin ve polienlerin E_{HOMO} değerleri karbon sayısı ile önce hızlı sonra yavaş bir artış göstermektedir. 2-aminopolien bileşiklerinin E_{HOMO} değeri karbon sayısının artışı ile kendilerine karşı gelen polienlerin E_{HOMO} değerine oldukça yaklaşmakta ve 2-amino-1,3,5,7-oktatetraen ve 1,3,5,7-oktatetraende aradaki fark 0.062 eV a düşmektedir. Çizelge 4.29 daki değerlerden de görüldüğü gibi amin grubu zincirin ucundan aradaki karbon atomlarına doğru kaydıka E_{HOMO} değeri küçülmektedir.

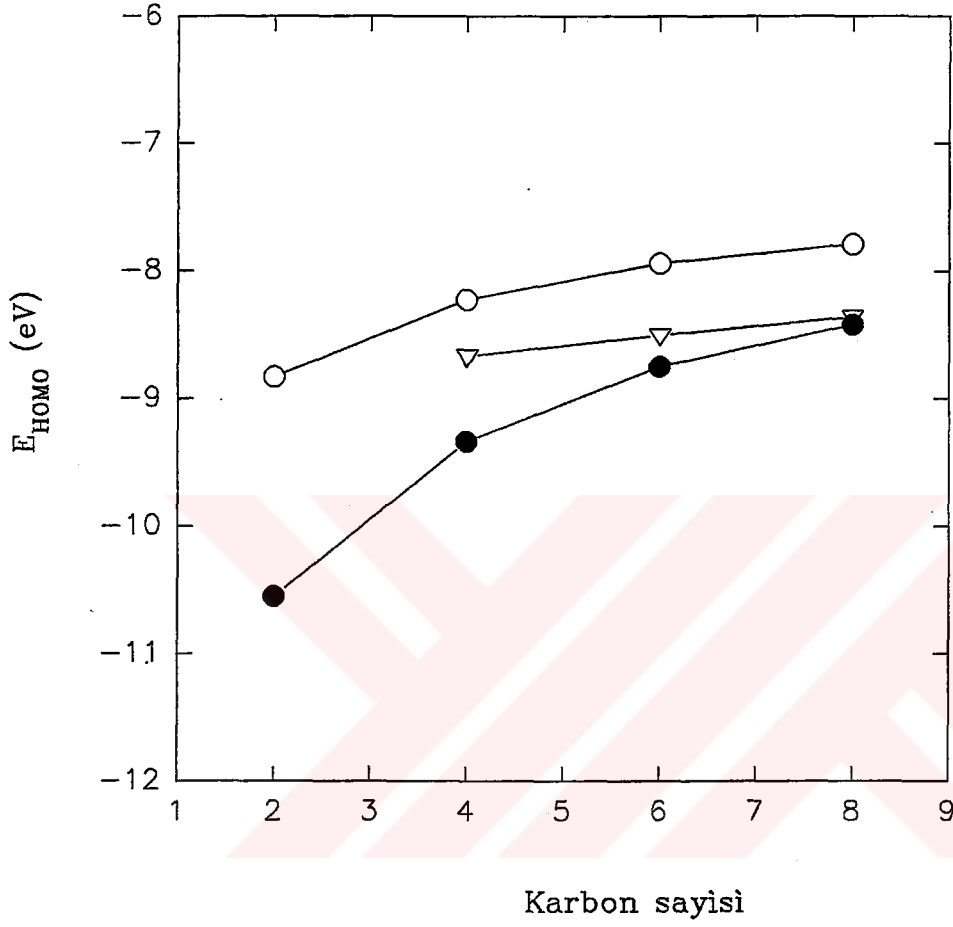
Çizelge 4.30 daki 3-21G* sonuçlarına göre elde edilen E_{HOMO} değerleri incelendiğinde, aminopolienlere ait sonuçlar kendilerine karşı gelen polienlerden 0.02-0.09 eV daha büyüktür. Karbon sayısının artışı ile hem aminopolienlerin hem de polienlerin E_{HOMO} değerleri

artmaktadır. Amin grubu uçtaki karbon atomundan aradaki karbon atomlarına doğru bağlandıkça E_{HOMO} değerleri azalmaktadır.

E-1-Amino-polienlerin boş olan en düşük enerjili orbitali, E_{LUMO} , için de polienlerin E_{LUMO} değerleri ile birlikte karbon sayısına göre değişimleri AM1 yöntemine göre Şekil 4.23 de grafiklenmiştir. Çizelge 4.29 dan ve Şekil 4.23 den de görüldüğü gibi polienlere kıyasla aminopolienlerin E_{LUMO} değerleri yaklaşık 0.15 eV daha büyüktür. Aminopolien bileşiklerinde amin grubu uçtaki karbondan aradaki karbon atomlarına bağlandıkça E_{LUMO} değerleri azalmaktadır.

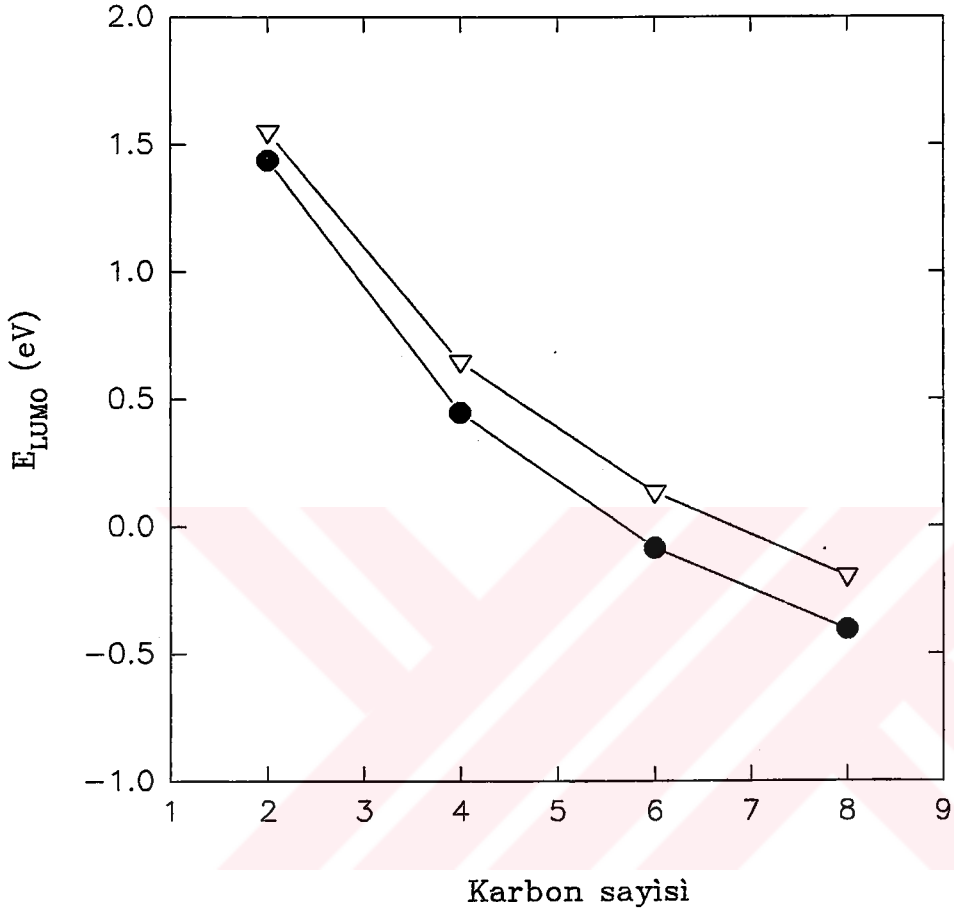
Çizelge 4.30 daki 3-21G* sonuçlarına göre elde edilen E_{LUMO} değerleri incelendiğinde, polienlere kıyasla aminopolienlerin E_{LUMO} değerleri yaklaşık 0.23 eV daha büyüktür. Aminobutadien moleküllerinde amin grubu uçtaki karbondan aradaki karbon atomlarına doğru bağlandıkça E_{LUMO} değerleri azalmaktadır. Aminopolienlerin ve kendilerine karşı gelen polienlerin E_{LUMO} değerleri karbon sayısının artışı ile azalmaktadır.

Çizelge 4.29 daki AM1 yöntemine göre hesaplanmış olan $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ değerleri incelendiğinde tüm E-1-amino-polienlerin ΔE değerleri diğer konformerlerinden daha küçüktür. E-1-amino-polienler ile aynı sayıda karbon atomu içeren polienler için ΔE değeri karbon atomlarının sayısına göre Şekil 4.24 de AM1 sonuçları için grafiklenmiştir. Grafikten de görüldüğü üzere aminopolien bileşikleri başlangıçta polienlere kıyasla elektronik açıdan daha dayanıksızken karbon sayısı ile bu özellik giderek azalmaktadır. 2 karbonlu aminopolien ve polienler arasındaki ΔE farkı yaklaşık 1.605 ve eV iken, 4 karbonlularda 0.914 eV, 6 karbonlularda 0.684 eV ve 8 karbonlularda 0.533 eV'a düşmektedir. Çizelge 29 daki değerlerden de görüldüğü üzere aminopolienlerin ve kendilerine karşı gelen polienlerin ΔE değerleri karbon sayısı ile azalmakta yani bileşik elektronik açıdan daha az dayanıklı hale gelmektedir.



- Polien
- E-Amino-polien
- ▽ 2-Amino-polien

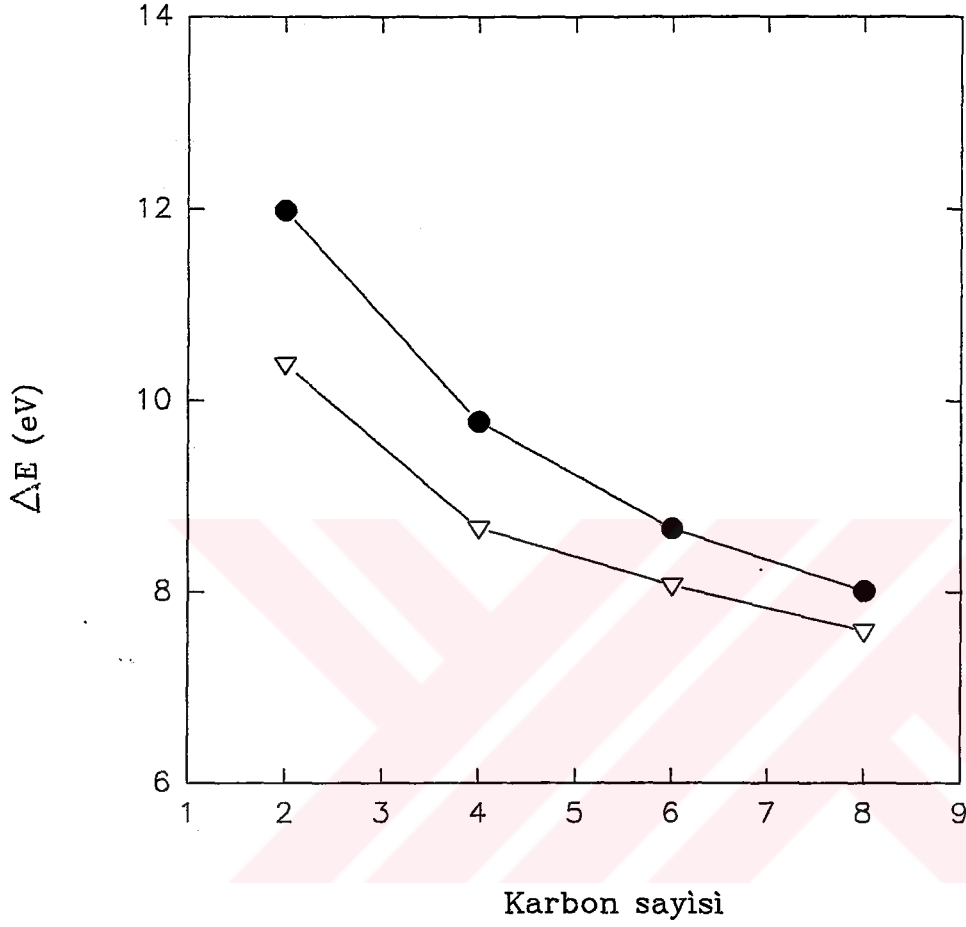
Şekil 4.22 Aminopolien bileşikleri ve polienlerin E_{HOMO} değerlerinin karbon sayısı ile değişimi



● Polien

▽ E-1 Amino-polien

Şekil 4.23 E-1-Amino-polien bileşiklerinin ve polienlerin E_{LUMO} değerlerinin karbon sayısı ile değişimi



● Polien

▽ E-1 Amino-polien

Şekil 4.24 E-1-Amino-polien bileşiklerinin ve polienlerin ΔE değerlerinin karbon sayısı ile değişimi

Çizelge 4.30 daki 3-21 G* yöntemine göre hesaplanmış ΔE değerleri incelendiğinde, aminopolien bileşiklerinin sahip olduğu ΔE değerleri kendilerine karşı gelen polienlere yakın olmakla birlikte, biraz daha düşüktür. Bu sonuçtan 3-21G* yöntemine göre aminopolien bileşiklerinin elektronik açıdan daha az dayanıklı, fotokimyasal olarak daha reaktif olduğu sonucuna varılabilir. Aminopolienlerin ve polienlerin karbon sayısı ile ΔE değerleri azalmakta yani yapı elektronik açıdan daha dayanıksız hale gelmekte, moleküllerin fotokimyasal olarak reaktiviteleri artmaktadır.

İncelenmiş olan aminopolien ve bu bileşikler ile aynı sayıda karbon atomu içeren polienler için iyonizasyon potansiyeli, IP, değerleri de hesaplanmış, AM1 ve 3-21G* sonuçlarına göre sırası ile Çizelge 4.31 ve 4.32 de gösterilmiştir. İyonizasyon potansiyelleri E_{HOMO} değerlerine bağlı olarak açıklanabilir. Koopman Teoremine (Turro, 1978), göre E_{HOMO} değerinin ters işaretlisi maddenin iyonizasyon potansiyeline eşittir. Çizelge 4.31 deki AM1 sonuçlarına göre elde edilen iyonizasyon potansiyelleri incelendiğinde, aminopolien moleküllerine ait iyonizasyon potansiyelleri polien karşılıklarından daha küçüktür. Aralarındaki fark 2 karbonlularda 1.719 eV, 4 karbonlularda ortalama 0.959 eV, 6 karbonlularda 0.626 eV ve 8 karbonlularda ise 0.457 eV a düşmektedir. Bu da elektronik açıdan amin grubunun yapıyı dayanıksızlaştırdığının bir diğer göstergesidir. Ancak karbon sayısının artışı ve amin grubunun uçtan aradaki karbon atomlarına bağlanması ile aminopolienlerin iyonizasyon potansiyelleri artmakta yani elektronik açıdan daha dayanıklı hale gelmektedirler. Çizelge 4.32 deki 3-21G* yöntemine göre hesaplanan iyonizasyon potansiyelleri incelendiğinde, aminopolienlerin iyonizasyon potansiyeli polien karşılıklarından daha küçük olduğu görülür. Aralarındaki fark 2 karbonluda 0.083 eV iken 4 karbonlularda ortalama 0.278 eV a yükselmektedir. Bu da amin grubunun yapıyı dayanıksızlaştırdığını göstermektedir. Çizelge 4.31 ve 4.32 deki her iki yöntemine göre elde edilen değerler birbiri ile kıyaslandığında AM1 yöntemine göre IP değerleri oldukça büyüktür, yani incelenen bileşikler AM1 sonuçlarına göre daha dayanıklı yapıdadırlar. Bunun sebebi ise AM1 yöntemine göre azot atomunun daha çok sp^3 hibrid karakterde olmasındandır.

Çizelge 4.31 Aminopolien ve polien bileşiklerinin iyonizasyon potansiyelleri

Madde Adı	IP (eV)
Etilen	10.551
Aminoetilen	8.832

Çizelge 31 in devamı

<i>trans</i> -1,3-butadien	9.333
E-1-Amino-1,3-butadien	8.224
Z-1-Amino-1,3-butadien	8.228
2-Amino-1,3-butadien	8.671
<i>trans</i> -1,3,5-heksatrien	8.750
E-1-Amino-1,3,5-heksatrien	7.940
Z-1-Amino-1,3,5-heksatrien	7.948
2-Amino-1,3,5-heksatrien	8.503
3-Amino-1,3,5-heksatrien	8.107
<i>trans,trans</i> -1,3,5,7-oktatetraen	8.420
E-1-Amino-1,3,5,7-oktatetraen	7.789
Z-1-Amino-1,3,5,7-oktatetraen	7.800
2-Amino-1,3,5,7-oktatetraen	8.358
3-Amino-1,3,5,7-oktatetraen	7.857
4-Amino-1,3,5,7-oktatetraen	8.013

Çizelge 4.32 Aminopolien ve polien bileşiklerinin iyonizasyon potansiyelleri

Madde Adı	IP (eV)
Etilen	0.380
Aminoetilen	0.297
<i>trans</i> -1,3-butadien	0.325
E-1-Amino-1,3-butadien	0.268
Z-1-Amino-1,3-butadien	0.270
2-Amino-1,3-butadien	0.297

4.7. SONUÇLAR

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar genel olarak aşağıda özetlenmiştir.

1- Azot atomu karbon atomuna oranla daha elektronegatiftir ve üzerindeki ortaklaşmamış elektron çifti ile konjuge sisteme katkıda bulunur. Bunun sonucu olarak amin grubu molekülün geometrik yapısını değiştirir. AMI sonuçları azotun piramidal bir yapıda olduğunu, bundan dolayı karbon zincirinin bulunduğu düzlemden saptığını göstermektedir. 3-21G* sonuçları ise azot atomunun daha çok sp^2 karakterde olduğunu ve molekülün düzlemsel yapısının bozulmadığını göstermektedir.

2- Amin grubu, bağlı olduğu karbon atomu ile, bu atoma bağlı olan β -karbon atomu arasındaki bağı uzatmaktadır. Ayrıca, amin grubunun bağlı olduğu karbondan çıkan CH bağları da 0.010\AA kadar uzamaktadır.

3- Amin grubu uçtaki karbonlardan aradaki karbonlara kaydıkça CN bağları uzamaktadır. Amin grubu bağlı olduğu karbon atomuna ait NCC ve CCC açılarını büyütmede, bunun sonucu olarak bağlı olduğu karbona ve β karbona ait bağ açılarının küçülmesine neden olmaktadır.

4- Polienlerdeki bir hidrojen atomu yerine amin grubunun girmesi yapıyı termodinamik açıdan daha dayanıklı hale getirmektedir. Karbon sayısının artması ise polienlerde olduğu gibi aminopolienlerin de dayanıklılığını azaltmaktadır.

5- Amin grubu uçtaki karbon atomlarından aradaki karbon atomlarına kaydıkça amino-polienin dayanıklılığı azalmaktadır. Azot atomundaki ortaklaşmamış elektron çiftinin konjuge sisteme katkısının en az olduğu, β -konumu dayanıklılığın en düşük olduğu konumdur.

6- Aminopolienlerde azot ve β -karbon atomu negatif yüklüdür. Bu yük dağılımı, aminopolienlerde iki ayrı nükleofilik merkez olduğunu göstermektedir.

7- Azot atomunun karbona kıyasla daha elektronegatif olması nedeni ile amino-polienlerin dipol momentleri büyüktür. Amino grubunun uçlardaki karbonlar yerine aradaki karbonlara bağlı olması dipol momenti azaltmaktadır.

8- Amino grubu polienlerin E_{HOMO} değerini yükseltmektedir. Karbon sayısının artması da polienlerde olduğu gibi bu sınır orbitalin enerjisini daha da yükseltmektedir.

9- Amino grubu polienlerin uyarılma enerjisi ΔE yi azaltarak, molekülün fotokimyasal reaktivitesini arttırmaktadır.

10- Amin grubu, polienin elektronik açıdan dayanıklılığını azalttığından, aminopolienlerin iyonizasyon potansiyelleri daha düşüktür.



KAYNAKLAR

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

Buma, W.J., Kohler, B.E., Song, K., (1991), "Lowest Energy Excited Singlet State of Isolated cis-Hexatriene", J.Chem. Phys., 94: 6367-6376

Chhiba, M. ve Vergoten, G., (1994), "The Structures and Vibrational Frequencies of a Series of Linear Alkenes Obtained Using the Spectroscopic Potential SPASİBA", J.Molecular Structure, 326: 35-58

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

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

ÇINAR, Z., Hatipoğlu, A., San, N., Baş, T., Aviyente, V., (1988), "A Computational Study of Linear Polyenes and their Monohalogenated Derivatives", Chimica Acta Turcia., 26: 63-68

DEWAR, M.J.S., ve Thiel, W., (1977), "Grand States of Molecules. 38. ¹The MNDO Method. Approximations and Parameters", J. Am. Chem Soc., 99 : 4788 - 4907

Eades, R.A., Weil, D.A., Elenberger, M.R., Farneth, W.E., Dixon, D.A., Douglas, C.H., (1981), "Electronic Structure of Vinylamine Proton Affinity and Conformational Analysis" J.Am.Chem.Soc., 103 : 5372 -5377

Guo, H. ve Karplus, M., (1991) "Ab Initio Studies of Polyenes. I. 1,3-Butadiene" J.Chem. Phys., 94 : 3679-3699

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

Heinrich, N., Koch, W., Frenking, G.,Schwarz, H., (1986), "Substituent Effects on Neutral and Ionized C=C and C=O Double Bonds and Their Implications for the Stability Ordes of Keto/Enol Tautomers", J.Am.Chem. Soc., 108 : 593-600

Hirata, S., Yoshida, H., Torii, H., Tasumi, M., (1995), "Vibrational Analyses of trans, trans-1,3,5,7-oktatetraene and all-trans-1,3,5,7-9-Decapentaene Based on Ab Initio Orbital Calculations and observed Infrared and Raman Spectra", J.Chem. Phys., 103 : 8955-8963

Hückel, E., (1938), Grundzuge der Theorie Undesattigter und Aromatische Verbindungen, Verlag Chemie, Berlin. Levine, I.N., (1983), "Quantum Chemistry", Allyn and Bacon Inc., Boston.

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

Müller, K. Ve Brown, L.D. (1978), "Enamines I. Vinyl Amine, a Theoretical Study of its Structure Electrostatic Potential, and Proton Affinity", *Helvetica Chimica Acta*, 61 : 1407-1418

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

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

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

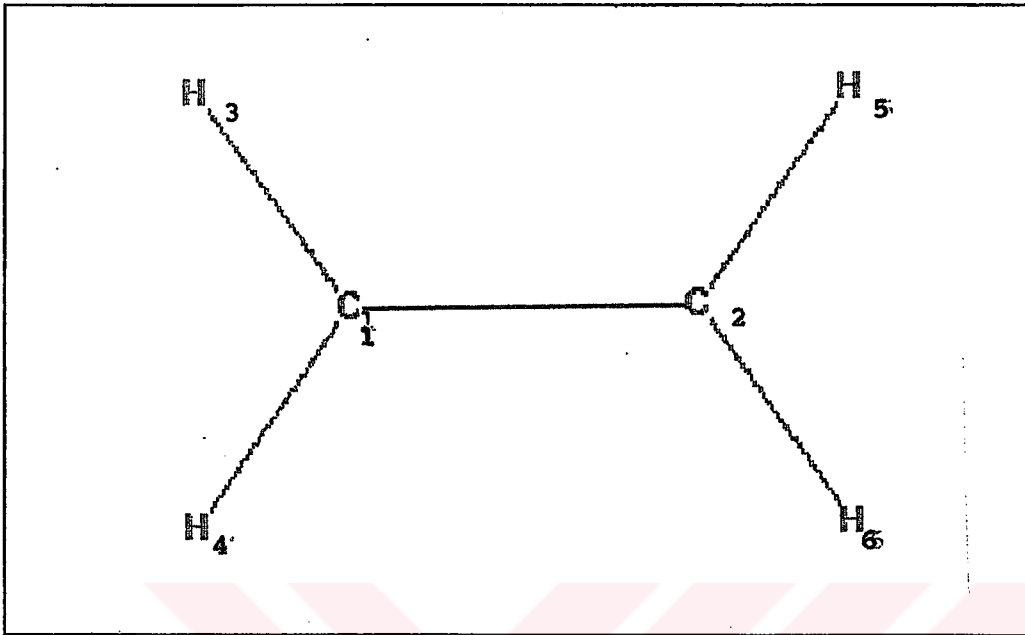
Zyss, J., (1979)a, "Hyperpolarizabilities of Substituted Conjugated Molecules. I. Perturbated INDO Approach to Monosubstituted Benzene", *J.Chem. Phys.* 70 : 3333-3340

Zyss, J., (1979)b "Hyperpolarizabilities of Substituted Conjugated Molecules. II Substituent Effects and Respective σ - π Contributions", *J.Chem. Phys.*, 70 : 3341-3349.

Zyss, J., (1979)c, "Hyperpolarizabilities of Substituted Conjugated Molecules. III. Study of a Family of Donor-Acceptor Disubstituted Phenyl-Polyenes", *J.Chem. Phys.*, 71:909-916.



E K L E R

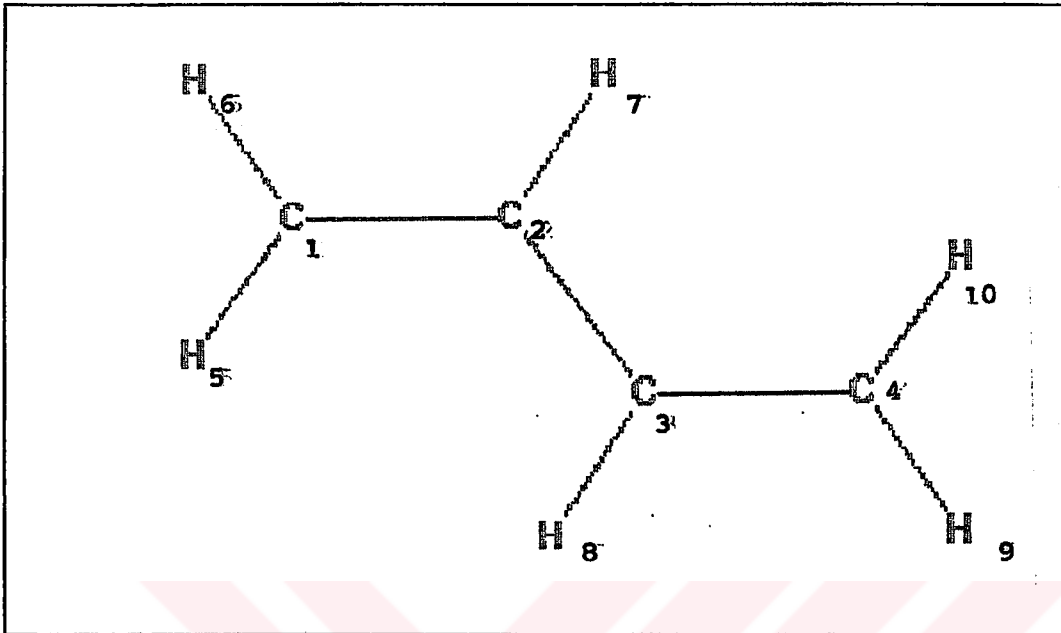


Ek 1.1.(a) Etilen molekülünün geometrik modeli.

Ek 1.1.(b) Etilen molekülünün Z-matrisi.

AM1 PRECISE GNORM=0.01

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.340000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
H	1.100000	1	120.000000	1	0.000000	0	1	2	0
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	1	2	3
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	2	1	4
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	2	1	3
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

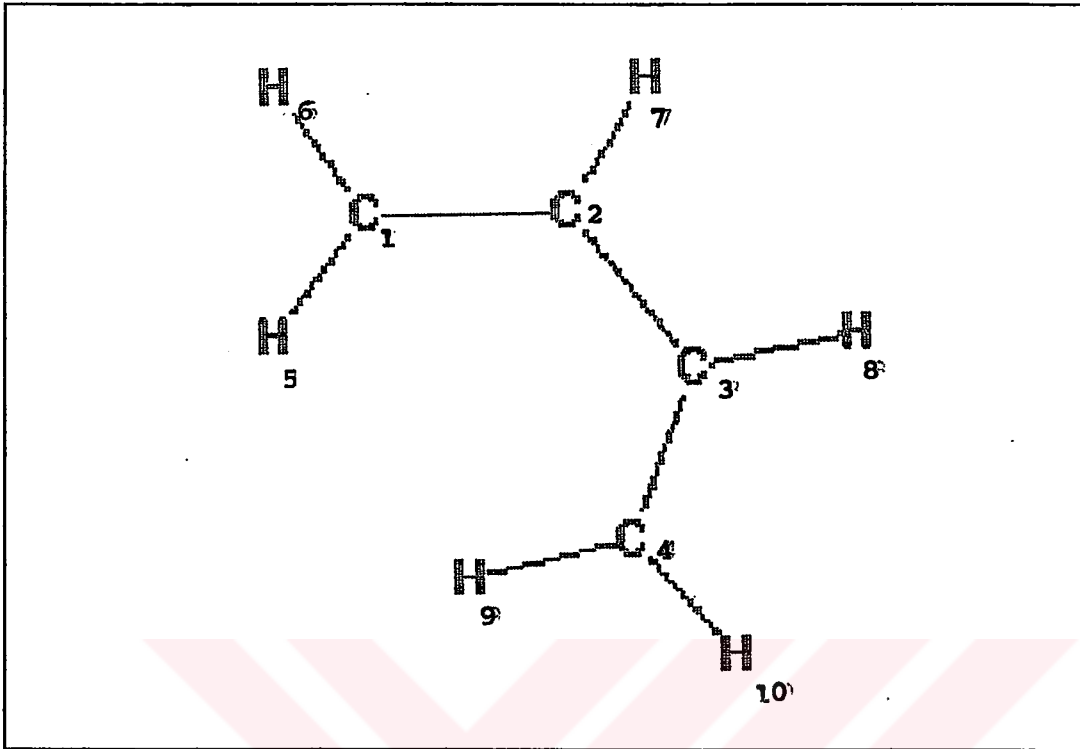


Ek 1.2 (a) trans-1,3-Butadien molekülünün geometrik modeli

Ek 1.2 (b) trans-1,3-Butadien molekülünün Z-matrisi

AM1 PRECISE GNORM=0.01

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.340000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	120.000000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.340000	1	120.000000	1	180.000000	1	3	2	1
H	1.100000	1	120.000000	1	0.000000	1	1	2	3
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	1	2	3
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	2	1	5
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	3	4	2
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	4	3	2
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	4	3	8
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

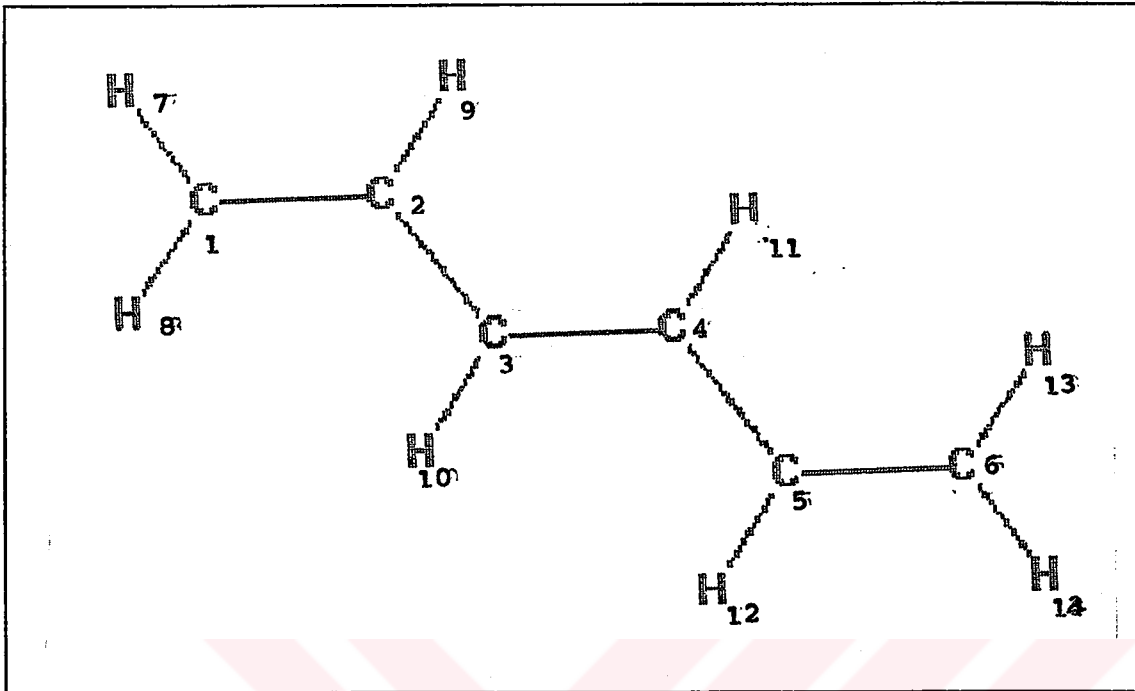


Ek 1.3(a) cis-1,3-Butadien molekülünün geometrik modeli

Ek 1.3. (b) cis-1,3-Butadien molekülünün Z-matrisi.

```
AM1  PRECISE  GNORM=0.01
```

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.340000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	122.400000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.340000	1	122.400000	1	0.000000	1	3	2	1
H	1.100000	1	119.800000	1	0.000000	1	1	2	3
H	1.100000	1	119.800000	1	180.000000	1	1	2	3
H	1.100000	1	119.800000	1	180.000000	1	2	3	4
H	1.100000	1	119.800000	1	180.000000	1	3	2	1
H	1.100000	1	119.800000	1	0.000000	1	4	3	2
H	1.100000	1	119.800000	1	180.000000	1	4	3	2
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

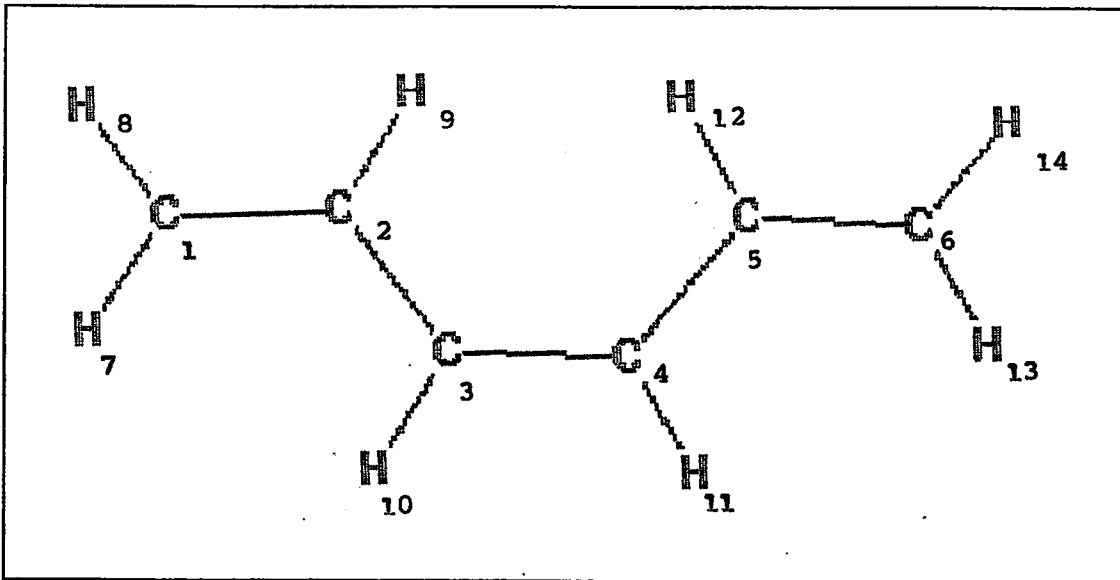


Ek 1.4 (a) trans-1,3,5-Hekzatrien molekülünün geometrik modeli.

Ek 1.4 (b) trans-1,3,5-Hekzatrien molekülünün Z-matrisi

AM1 PRECISE GNORM=0.01

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.340000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	120.000000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.340000	1	120.000000	1	180.000000	1	3	2	1
C	1.540000	1	120.000000	1	180.000000	1	4	3	2
C	1.340000	1	120.000000	1	180.000000	1	5	4	3
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	1	2	3
H	1.100000	1	120.000000	1	0.000000	1	1	2	3
H	1.100000	1	120.000000	1	0.000000	1	2	3	2
H	1.100000	1	120.000000	1	0.000000	1	3	4	5
H	1.100000	1	120.000000	1	0.000000	1	4	5	6
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	5	6	4
H	1.100000	1	120.000000	1	0.000000	1	6	5	4
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	6	5	4
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

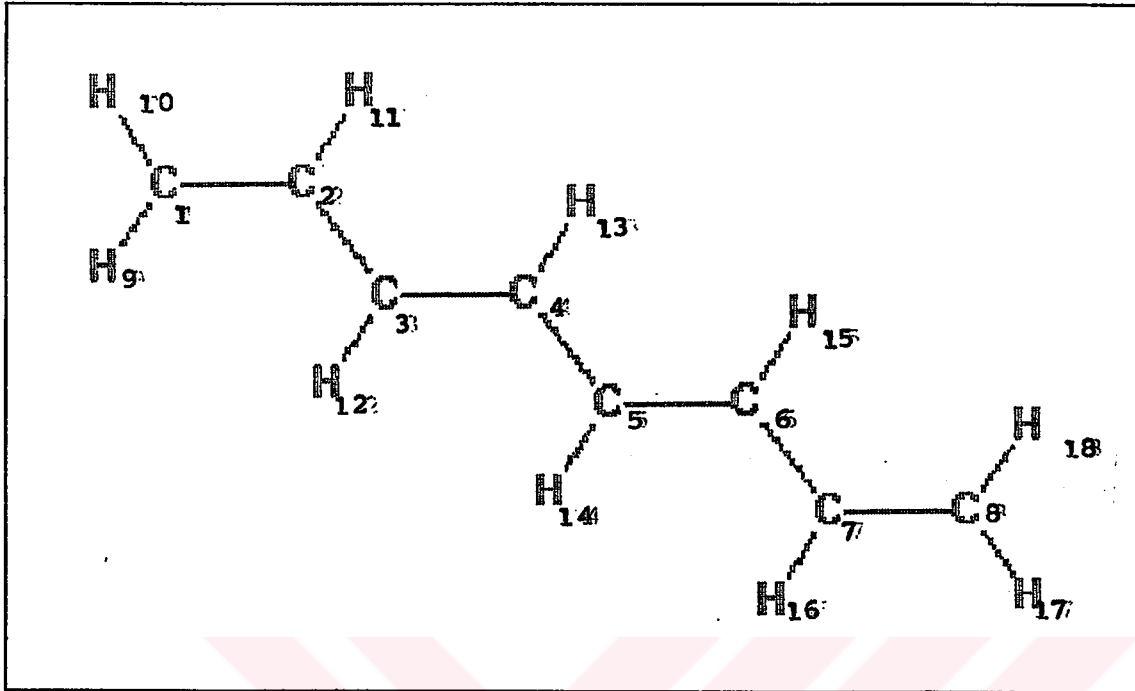


Ek 1.5 (a) cis-1,3,5-Hekzatrien molekülünün geometrik modeli.

Ek 1.5 (b) cis-1,3,5-Hekzatrien molekülünün Z-matrisi.

AM1 PRECISE GNORM=0.01

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.340000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	122.400000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.340000	1	122.400000	1	180.000000	1	3	2	1
C	1.540000	1	122.400000	1	0.000000	1	4	3	2
C	1.340000	1	122.400000	1	180.000000	1	5	4	3
H	1.100000	1	119.800000	1	0.000000	1	1	2	3
H	1.100000	1	119.800000	1	180.000000	1	1	2	3
H	1.100000	1	119.800000	1	180.000000	1	2	1	7
H	1.100000	1	119.800000	1	180.000000	1	3	4	2
H	1.100000	1	119.800000	1	180.000000	1	4	3	2
H	1.100000	1	119.800000	1	180.000000	1	5	6	4
H	1.100000	1	119.800000	1	0.000000	1	6	5	4
H	1.100000	1	119.800000	1	0.000000	1	6	5	12
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

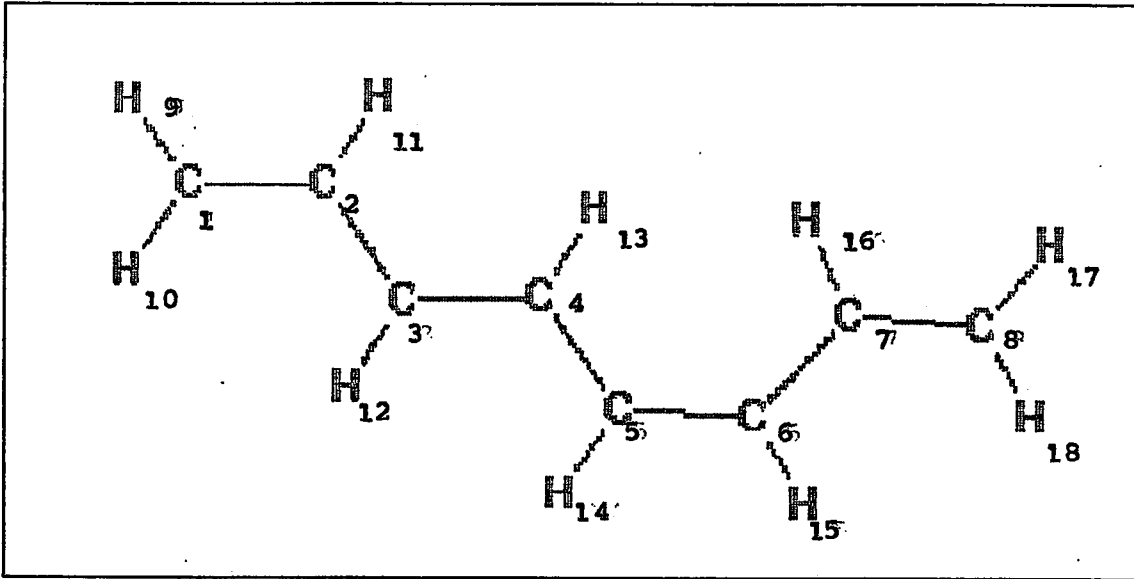


Ek 1.6 (a) trans,trans-1,3,5,7-Oktatetraen molekülünün geometrik modeli.

Ek 1.6 (b) trans,trans-1,3,5,7-Oktatetraen molekülünün Z-matrisi.

AM1 PRECISE GNORM=0.01

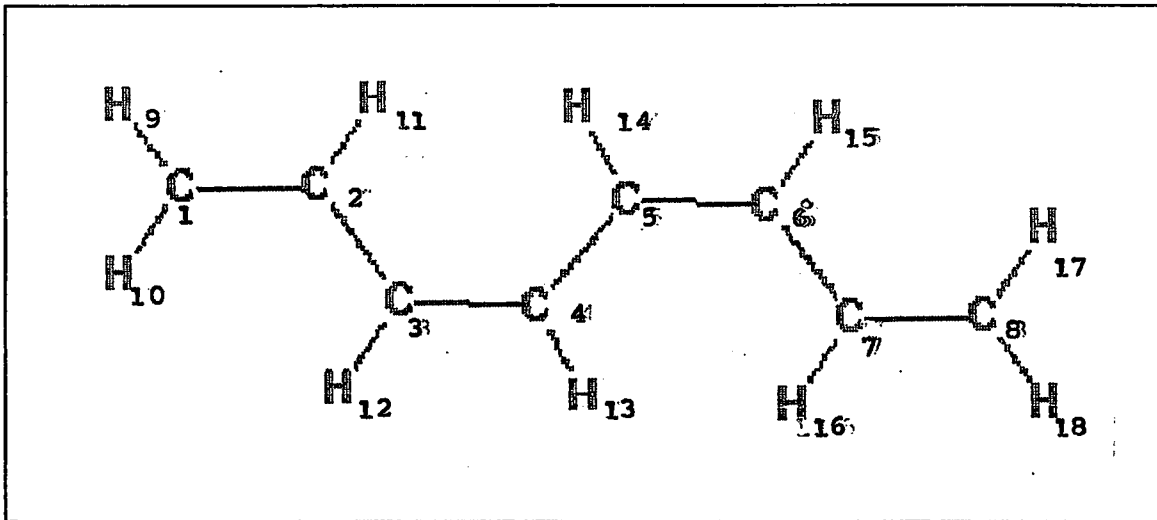
C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.340000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	120.000000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.340000	1	120.000000	1	180.000000	1	3	2	1
C	1.540000	1	120.000000	1	180.000000	1	4	3	2
C	1.340000	1	120.000000	1	180.000000	1	5	4	3
C	1.540000	1	120.000000	1	180.000000	1	6	5	4
C	1.340000	1	120.000000	1	180.000000	1	7	6	5
H	1.100000	1	120.000000	1	0.000000	1	1	2	3
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	1	2	3
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	2	1	9
H	1.100000	1	120.000000	1	0.000000	1	3	4	5
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	4	3	12
H	1.100000	1	120.000000	1	0.000000	1	5	6	7
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	6	5	14
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	7	8	6
H	1.010000	1	120.000000	1	0.000000	1	8	7	16
H	1.010000	1	120.000000	1	180.000000	1	8	7	16
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0



Ek 1.7 (a) trans,cis-1,3,5,7-Oktatetraen molekülünün geometrik modeli.

Ek 1.7 (b) trans,cis-1,3,5,7-Oktatetraen molekülünün Z-matrisi.

AM1	PRECISE	GNORM=0.01							
C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.340000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	122.400000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.340000	1	122.400000	1	180.000000	1	3	2	1
C	1.540000	1	122.400000	1	180.000000	1	4	3	2
C	1.340000	1	122.400000	1	180.000000	1	5	4	3
C	1.540000	1	122.400000	1	0.000000	1	6	5	4
C	1.340000	1	122.400000	1	180.000000	1	7	6	5
H	1.100000	1	119.800000	1	180.000000	1	1	2	3
H	1.100000	1	119.800000	1	0.000000	1	1	2	3
H	1.100000	1	119.800000	1	0.000000	1	2	1	9
H	1.100000	1	119.800000	1	0.000000	1	3	4	5
H	1.100000	1	119.800000	1	180.000000	1	4	3	12
H	1.100000	1	119.800000	1	180.000000	1	5	6	7
H	1.100000	1	119.800000	1	0.000000	1	6	5	14
H	1.100000	1	119.800000	1	180.000000	1	7	8	6
H	1.100000	1	119.800000	1	0.000000	1	8	7	16
H	1.100000	1	119.860000	1	180.000000	1	8	7	16
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

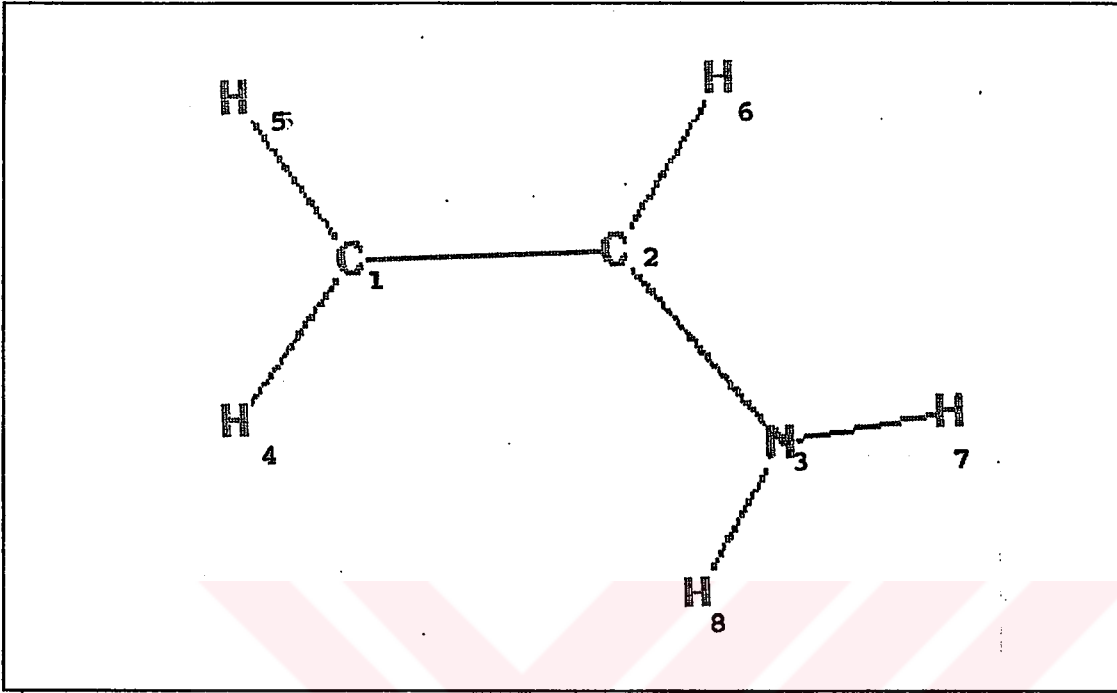


Ek 1.8 (a) cis,cis-1,3,5,7-Oktatetraen molekülünün geometrik modeli.

Ek 1.8 (b) cis,cis-1,3,5,7-Oktatetraen molekülünün Z-matrisi.

AM1 PRECISE GNORM=0.01

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.340000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	122.400000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.340000	1	122.400000	1	180.000000	1	3	2	1
C	1.540000	1	122.400000	1	0.000000	1	4	3	2
C	1.340000	1	122.400000	1	180.000000	1	5	4	3
C	1.540000	1	122.400000	1	0.000000	1	6	5	4
C	1.340000	1	122.400000	1	180.000000	1	7	6	5
H	1.100000	1	119.800000	1	180.000000	1	1	2	3
H	1.100000	1	119.800000	1	0.000000	1	1	2	3
H	1.100000	1	119.800000	1	0.000000	1	2	1	9
H	1.100000	1	119.800000	1	180.000000	1	3	4	5
H	1.100000	1	119.800000	1	0.000000	1	4	3	12
H	1.100000	1	119.800000	1	180.000000	1	5	6	7
H	1.100000	1	119.800000	1	0.000000	1	6	5	14
H	1.100000	1	119.800000	1	180.000000	1	7	8	6
H	1.100000	1	119.800000	1	180.000000	1	8	7	16
H	1.100000	1	119.800000	1	0.000000	1	8	7	16
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

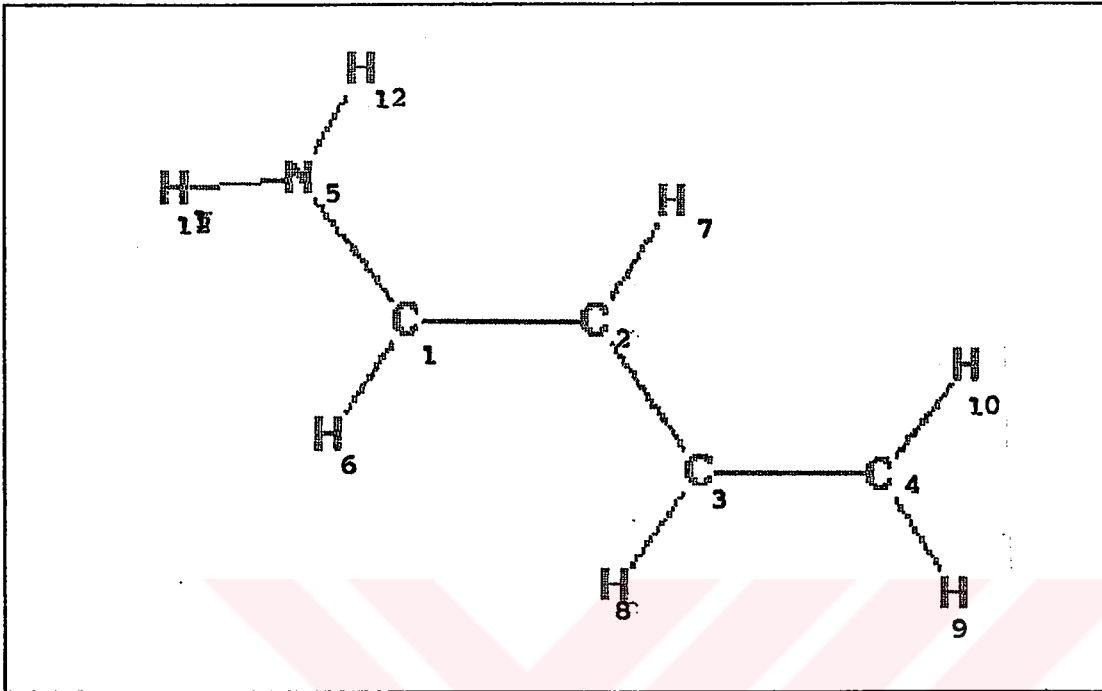


Ek 1.9 (a) Aminoetilen molekülünün geometrik modeli.

Ek 1.9 (b) Aminoetilen molekülünün Z-matrisi.

AM1 PRECISE GNORM=0.01

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.340000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
N	1.470000	1	120.000000	1	0.000000	1	2	1	0
H	1.100000	1	120.000000	1	0.000000	1	1	2	3
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	1	2	3
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	2	1	4
H	1.010000	1	109.500000	1	180.000000	1	3	2	1
H	1.010000	1	109.500000	1	0.000000	1	3	2	1
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

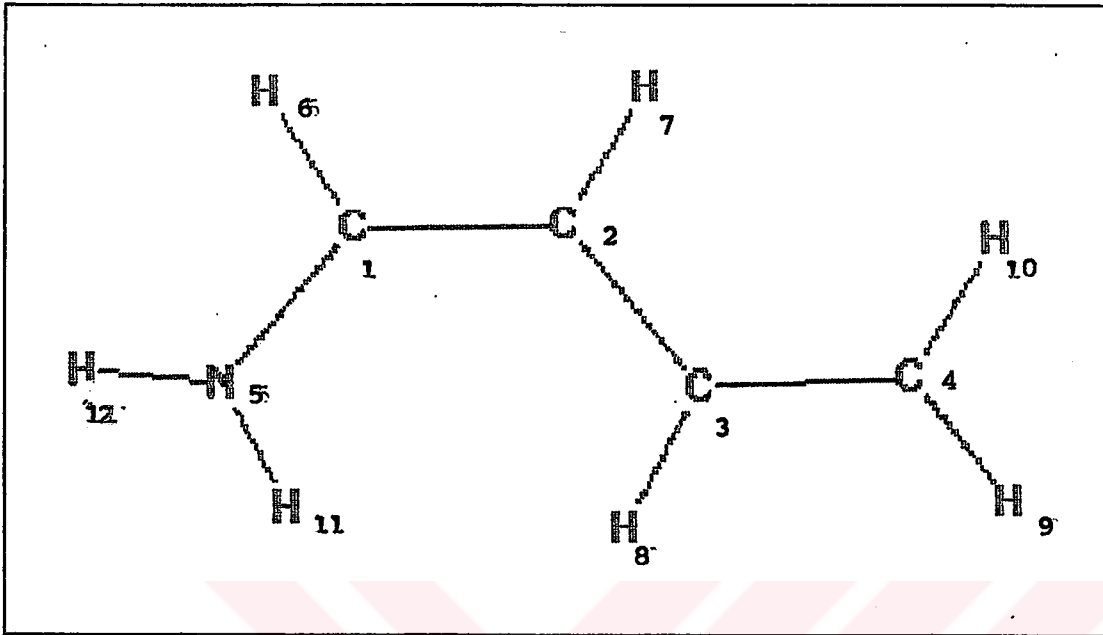


Ek 1.10 (a) E-1-Amino-1,3-butadien molekülünün geometrik modeli.

Ek 1.10 (b) E-1-Amino-1,3-butadien molekülünün Z-matrisi.

AM1 PRECISE GNORM=0.01

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.340000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	120.000000	1	0.000000	1	2	1	0
C	1.340000	1	120.000000	1	180.000000	1	3	2	1
N	1.470000	1	120.000000	1	180.000000	1	1	2	3
H	1.100000	1	120.000000	1	0.000000	1	1	2	3
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	2	1	6
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	3	4	2
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	4	3	2
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	4	3	8
H	1.010000	1	109.500000	1	180.000000	1	5	1	2
H	1.010000	1	109.500000	1	0.000000	1	5	1	2
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

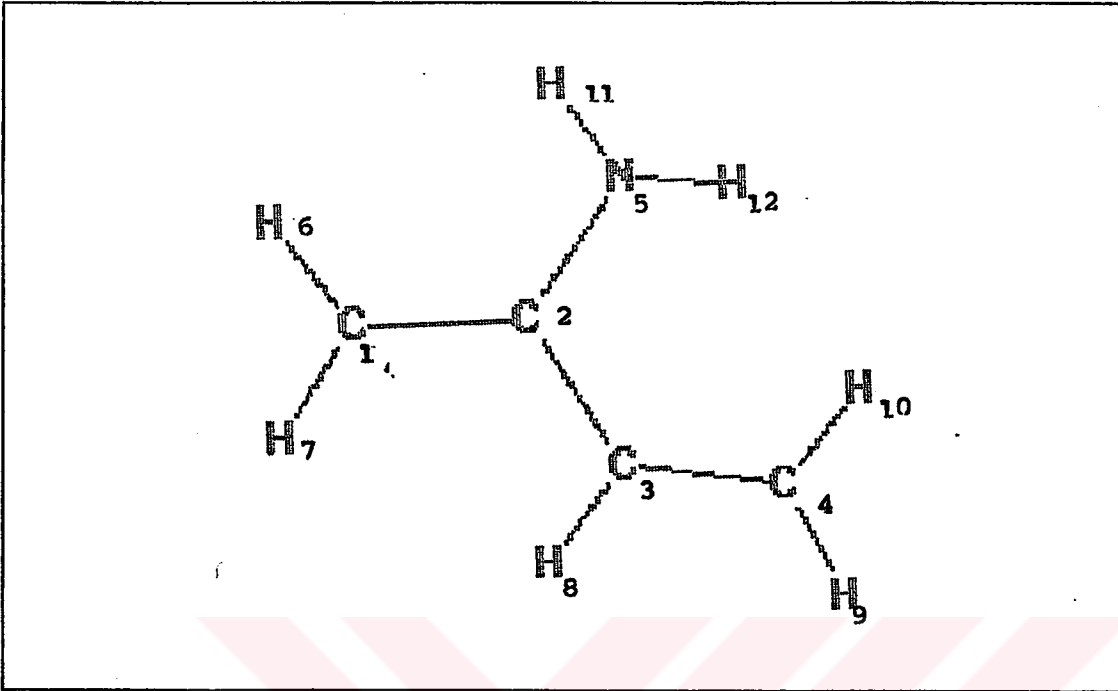


Ek 1.11 (a) Z-1-Amino-1,3,-butadien molekülünün geometrik modeli.

Ek 1.11 (b) Z-1-Amino-1,3-butadien molekülünün Z-matrisi.

AM1 PRECISE GNORM=0.01

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.340000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	120.000000	1	0.000000	1	2	1	0
C	1.340000	1	120.000000	1	180.000000	1	3	2	1
N	1.470000	1	120.000000	1	0.000000	1	1	2	3
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	1	2	3
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	2	1	5
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	3	4	10
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	4	3	2
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	4	3	8
H	1.010000	1	109.500000	1	0.000000	1	5	1	2
H	1.010000	1	109.500000	1	180.000000	1	5	1	2
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

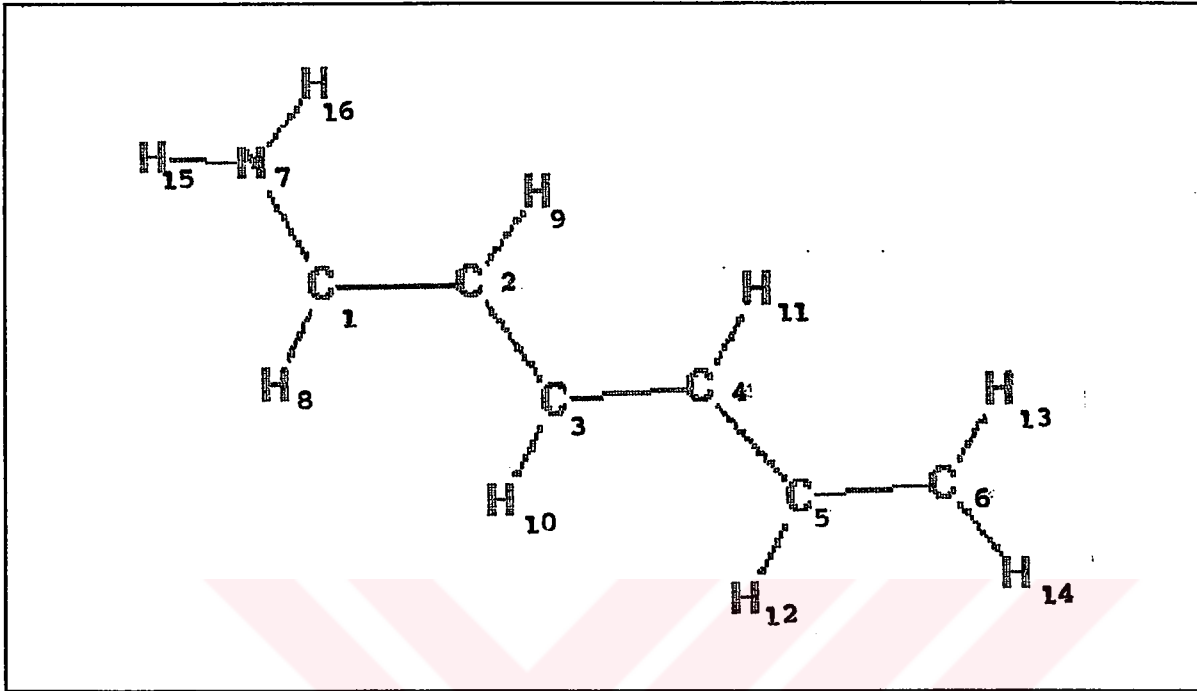


Ek 1.12 (a) 2-Amino-1,3-butadien molekülünün geometrik modeli

Ek 1.12 (b) 2-Amino-1,3-butadien molekülünün Z-matrisi.

AM1 PRECISE GNORM=0.01

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.340000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	120.000000	1	0.000000	1	2	1	0
C	1.340000	1	120.000000	1	180.000000	1	3	2	1
N	1.470000	1	120.000000	1	180.000000	1	2	1	3
H	1.100000	1	120.000000	1	0.000000	1	1	2	3
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	1	2	5
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	3	4	2
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	4	3	2
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	4	3	2
H	1.010000	1	109.500000	1	0.000000	1	5	2	1
H	1.010000	1	109.500000	1	180.000000	1	5	2	1
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

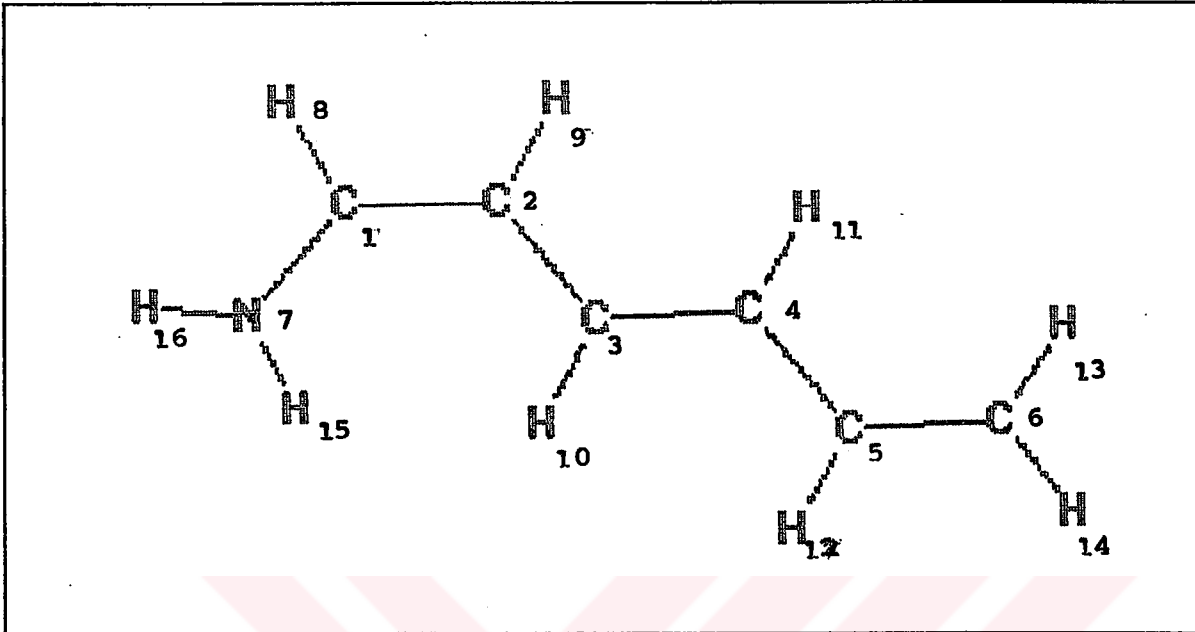


Ek 1.13 (a) E-1-Amino-1,3,5-hekzatrien molekülünün geometrik modeli.

Ek 1.13 (b) E-1-Amino-1,3,5-hekzatrien molekülünün Z-matrisi

AM1 PRECISE GNORM=0.01

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.340000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	120.000000	1	0.000000	1	2	1	0
C	1.340000	1	120.000000	1	180.000000	1	3	2	1
C	1.540000	1	120.000000	1	180.000000	1	4	3	2
C	1.340000	1	120.000000	1	180.000000	1	5	4	3
N	1.470000	1	120.000000	1	180.000000	1	1	2	3
H	1.100000	1	120.000000	1	0.000000	1	1	2	3
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	2	1	8
H	1.100000	1	120.000000	1	0.000000	1	3	4	5
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	4	3	10
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	5	6	4
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	6	5	12
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	6	5	4
H	1.010000	1	109.500000	1	180.000000	1	7	1	2
H	1.010000	1	109.500000	1	0.000000	1	7	1	2
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

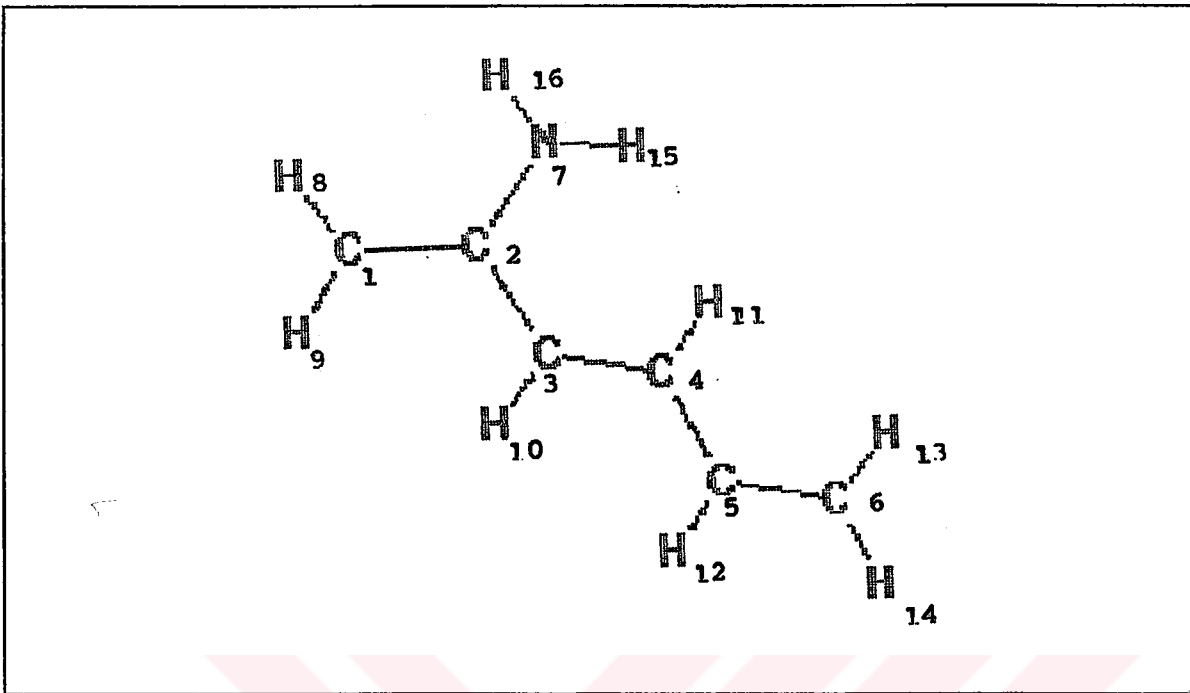


Ek 1.14 (a) Z-1-Amino-1,3,5-hekzatrien molekülünün geometrik modeli.

Ek 1.14 (b) Z-1-Amino-1,3,5-hekzatrien molekülünün Z-matrisi.

AM1 PRECISE GNORM=0.01

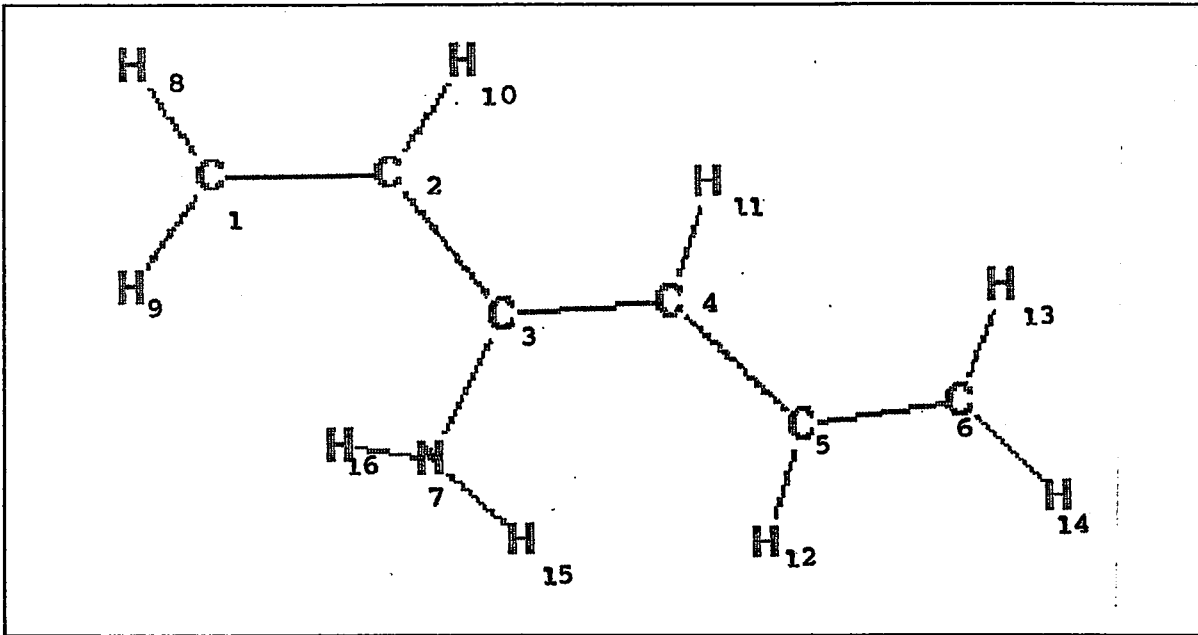
C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.340000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	120.000000	1	0.000000	1	2	1	0
C	1.340000	1	120.000000	1	180.000000	1	3	2	1
C	1.540000	1	120.000000	1	180.000000	1	4	3	2
C	1.340000	1	120.000000	1	180.000000	1	5	4	3
N	1.470000	1	120.000000	1	180.000000	1	1	2	3
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	1	2	3
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	2	1	7
H	1.100000	1	120.000000	1	0.000000	1	3	4	5
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	4	3	10
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	5	6	4
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	6	5	12
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	6	5	4
H	1.010000	1	109.500000	1	0.000000	1	7	1	2
H	1.010000	1	109.500000	1	180.000000	1	7	1	2
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0



Ek 1.15 (a) 2-Amino-1,3,5-hekzatrien molekülünün geometrik modeli.

Ek 1.15 (b) 2-Amino-1,3,5-hekzatrien molekülünün Z-matrisi.

AM1 PRECISE GNDRM=0.01									
C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.340000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	120.000000	1	0.000000	1	2	1	0
C	1.340000	1	120.000000	1	180.000000	1	3	2	1
C	1.540000	1	120.000000	1	180.000000	1	4	3	2
C	1.340000	1	120.000000	1	180.000000	1	5	4	3
N	1.470000	1	120.000000	1	180.000000	1	2	1	3
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	1	2	3
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	1	2	7
H	1.100000	1	120.000000	1	0.000000	1	3	4	5
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	4	3	10
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	5	6	4
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	6	5	12
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	6	5	4
H	1.010000	1	109.500000	1	180.000000	1	7	2	1
H	1.010000	1	109.500000	1	0.000000	1	7	2	1
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0



Ek 1.16 (a) 3-Amino-1,3,5-hekzatrien molekülünün geometrik modeli.

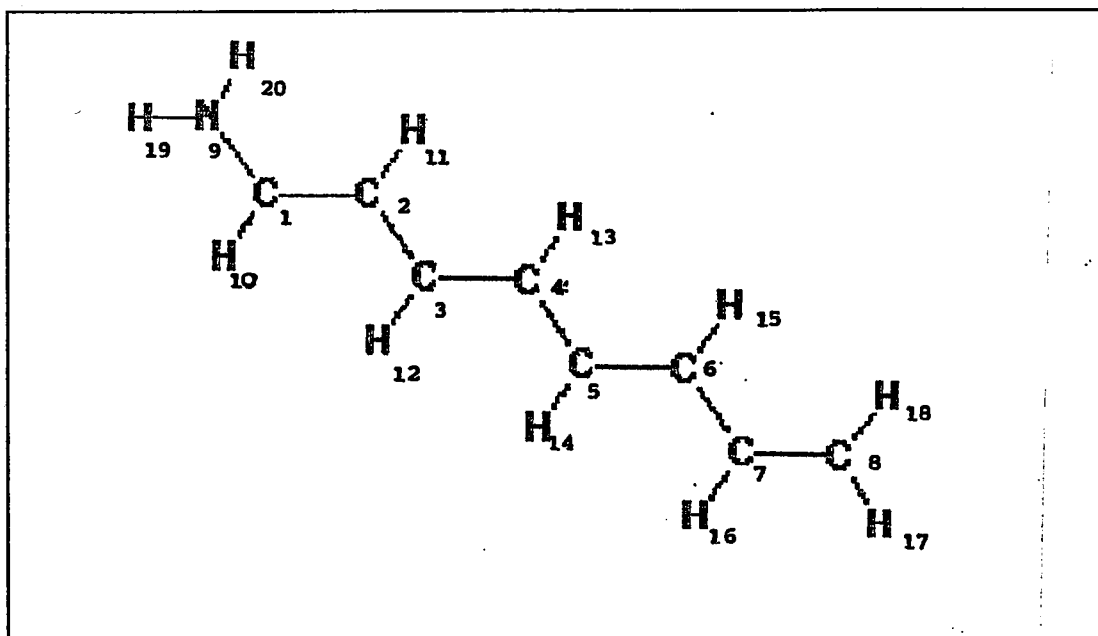
Ek 1.16 (b) 3-Amino-1,3,5-hekzatrien molekülünün Z-matrisi.

```

AM1  PRECISE  GNDRM=0.01

```

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.340000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	120.000000	1	0.000000	1	2	1	0
C	1.340000	1	120.000000	1	180.000000	1	3	2	1
C	1.540000	1	120.000000	1	180.000000	1	4	3	2
C	1.340000	1	120.000000	1	180.000000	1	5	4	3
N	1.470000	1	120.000000	1	0.000000	1	3	4	5
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	1	2	3
H	1.100000	1	120.000000	1	0.000000	1	1	2	3
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	2	1	9
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	4	3	7
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	5	6	4
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	6	5	12
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	6	5	4
H	1.010000	1	109.500000	1	0.000000	1	7	3	4
H	1.010000	1	109.500000	1	180.000000	1	7	3	4
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

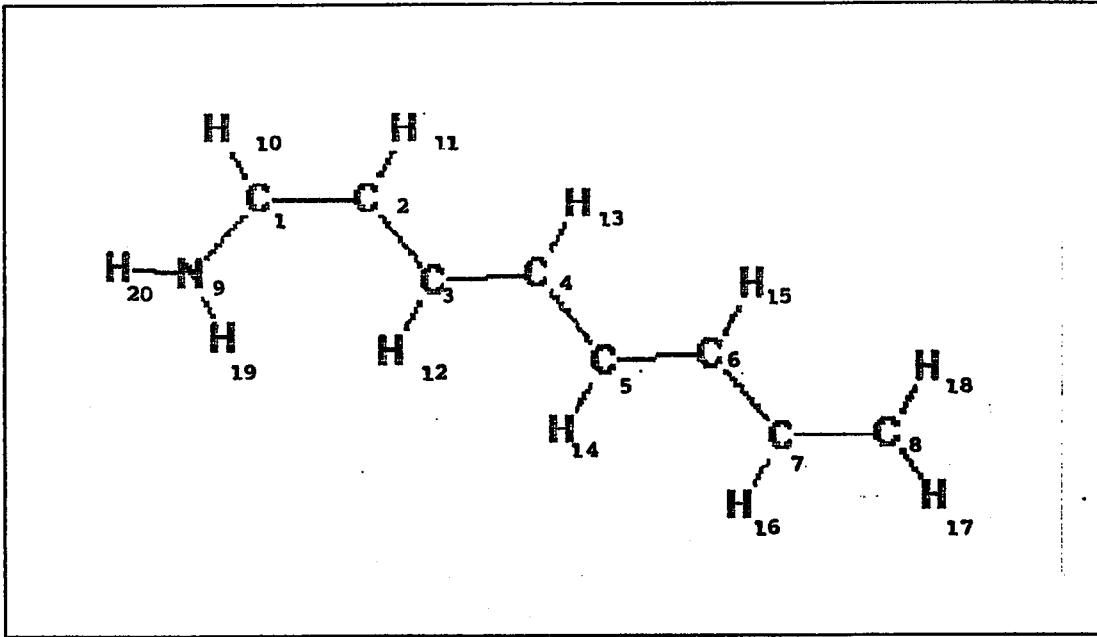


Ek 1.17 (a) E-1-Amino-1,3,5,7-oktatetraen molekülünün geometrik modeli.

Ek 1.17 (b) E-1-Amino-1,3,5,7-oktatetraen molekülünün Z-matrisi.

AM1 PRECISE GNORM=0.01

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.340000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	120.000000	1	0.000000	1	2	1	0
C	1.340000	1	120.000000	1	180.000000	1	3	2	1
C	1.540000	1	120.000000	1	180.000000	1	4	3	2
C	1.340000	1	120.000000	1	180.000000	1	5	4	3
C	1.540000	1	120.000000	1	180.000000	1	6	5	4
C	1.340000	1	120.000000	1	180.000000	1	7	6	5
N	1.470000	1	120.000000	1	180.000000	1	1	2	3
H	1.100000	1	120.000000	1	0.000000	1	1	2	3
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	2	1	9
H	1.100000	1	120.000000	1	0.000000	1	3	4	5
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	4	3	12
H	1.100000	1	120.000000	1	0.000000	1	5	6	7
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	6	5	14
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	7	8	6
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	8	7	6
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	8	7	16
H	1.010000	1	109.500000	1	180.000000	1	9	1	2
H	1.010000	1	109.500000	1	0.000000	1	9	1	2
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

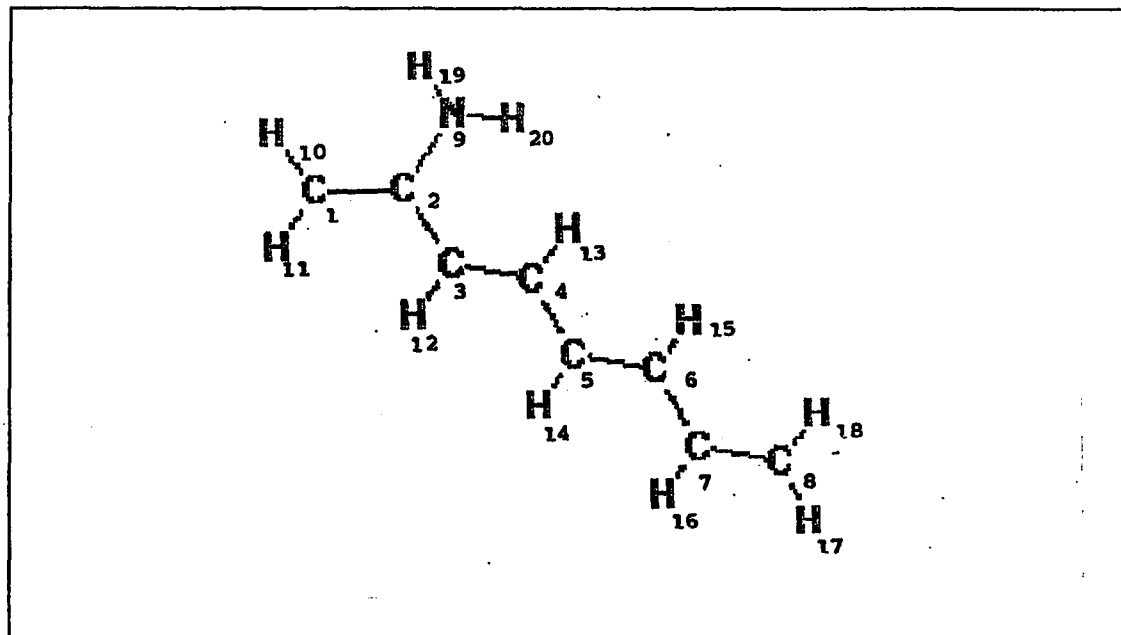


Ek 1.18 (a) Z-1-Amino-1,3,5,7-oktatetraen molekülünün geometrik modeli.

Ek 1.18 (b) Z-1-Amino-1,3,5,7-oktatetraen molekülünün Z-matrisi.

AM1 PRECISE GNDRM=0.01

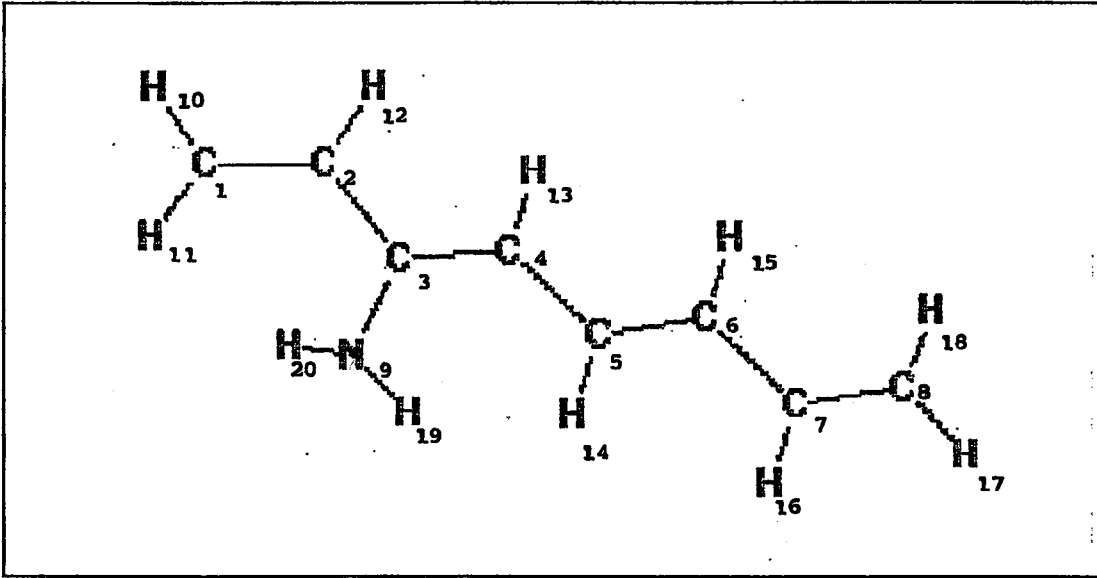
C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.340000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	120.000000	1	0.000000	1	2	1	0
C	1.340000	1	120.000000	1	180.000000	1	3	2	1
C	1.540000	1	120.000000	1	180.000000	1	4	3	2
C	1.340000	1	120.000000	1	180.000000	1	5	4	3
C	1.540000	1	120.000000	1	180.000000	1	6	5	4
C	1.340000	1	120.000000	1	180.000000	1	7	6	5
N	1.470000	1	120.000000	1	180.000000	1	1	2	3
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	1	2	3
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	2	1	9
H	1.100000	1	120.000000	1	0.000000	1	3	4	5
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	4	3	12
H	1.100000	1	120.000000	1	0.000000	1	5	6	7
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	6	5	14
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	7	8	6
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	8	7	6
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	8	7	16
H	1.010000	1	109.500000	1	0.000000	1	9	1	2
H	1.010000	1	109.500000	1	180.000000	1	9	1	2
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0



Ek 1.19 (a) 2-Amino-1,3,5,7-oktatetraen molekülünün geometrik modeli.

Ek 1.19 (b) 2-Amino-1,3,5,7-oktatetraen molekülünün Z-matrisi.

AM1 PRECISE GNORM=0.01									
C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.340000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	120.000000	1	0.000000	1	2	1	0
C	1.340000	1	120.000000	1	180.000000	1	3	2	1
C	1.540000	1	120.000000	1	180.000000	1	4	3	2
C	1.340000	1	120.000000	1	180.000000	1	5	4	3
C	1.540000	1	120.000000	1	180.000000	1	6	5	4
C	1.340000	1	120.000000	1	180.000000	1	7	6	5
N	1.470000	1	120.000000	1	180.000000	1	2	1	2
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	1	2	3
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	1	2	9
H	1.100000	1	120.000000	1	0.000000	1	3	4	5
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	4	3	12
H	1.100000	1	120.000000	1	0.000000	1	5	6	7
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	6	5	14
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	7	8	6
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	8	7	6
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	8	7	16
H	1.010000	1	109.500000	1	0.000000	1	9	2	1
H	1.010000	1	109.500000	1	180.000000	1	9	2	1
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

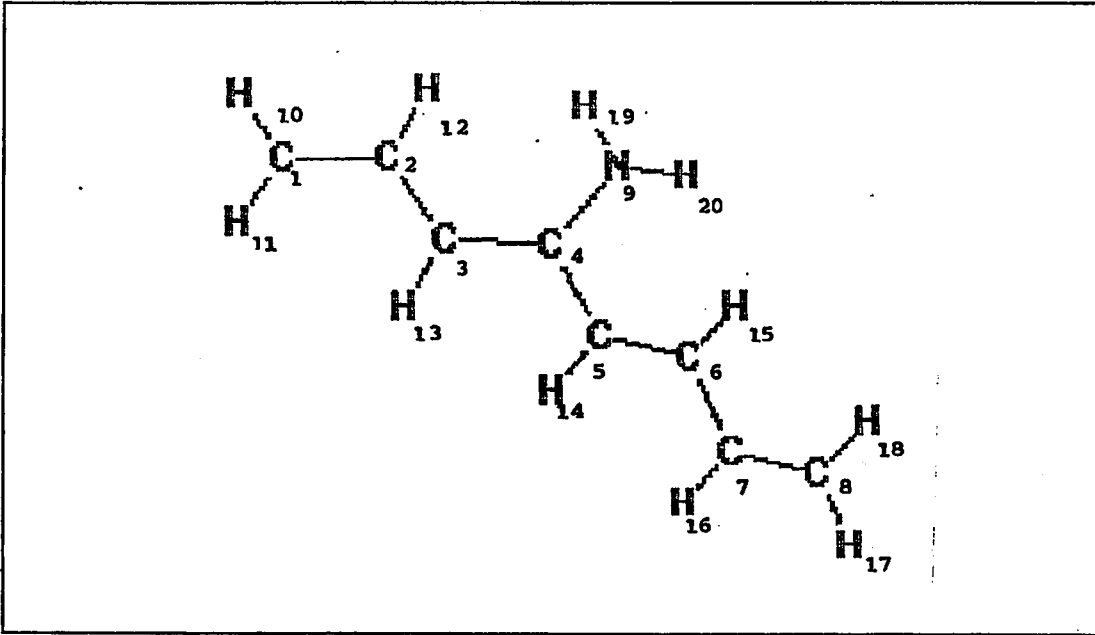


Ek 1.20 (a) 3-Amino-1,3,5,7-oktatetraen molekülünün geometrik modeli.

Ek 1.20 (b) 3-Amino-1,3,5,7-oktatetraen molekülünün Z-matresi.

AM1 PRECISE GNORM=0.01

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.340000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	120.000000	1	0.000000	1	2	1	0
C	1.340000	1	120.000000	1	180.000000	1	3	2	1
C	1.540000	1	120.000000	1	180.000000	1	4	3	2
C	1.340000	1	120.000000	1	180.000000	1	5	4	3
C	1.540000	1	120.000000	1	180.000000	1	6	5	4
C	1.340000	1	120.000000	1	180.000000	1	7	6	5
N	1.470000	1	120.000000	1	180.000000	1	3	4	2
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	1	2	3
H	1.100000	1	120.000000	1	0.000000	1	1	2	3
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	2	1	11
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	4	3	9
H	1.100000	1	120.000000	1	0.000000	1	5	6	7
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	6	5	14
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	7	8	6
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	8	7	6
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	8	7	16
H	1.010000	1	109.500000	1	0.000000	1	9	3	4
H	1.010000	1	109.500000	1	180.000000	1	9	3	4
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0



Ek 1.21 (a) 4-Amino-1,3,5,7-oktatetraen molekülünün geometrik modeli.

Ek 1.21 (b) 4-Amino-1,3,5,7-oktatetraen molekülünün Z-matrisi.

AM1 PRECISE GNORM=0.01

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.340000	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.540000	1	120.000000	1	0.000000	1	2	1	0
C	1.340000	1	120.000000	1	180.000000	1	3	2	1
C	1.540000	1	120.000000	1	180.000000	1	4	3	2
C	1.340000	1	120.000000	1	180.000000	1	5	4	3
C	1.540000	1	120.000000	1	180.000000	1	6	5	4
C	1.340000	1	120.000000	1	180.000000	1	7	6	5
N	1.470000	1	120.000000	1	180.000000	1	4	3	5
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	1	2	3
H	1.100000	1	120.000000	1	0.000000	1	1	2	3
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	2	1	11
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	3	4	9
H	1.100000	1	120.000000	1	0.000000	1	5	6	7
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	6	5	14
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	7	8	6
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	8	7	6
H	1.100000	1	120.000000	1	180.000000	1	8	7	16
H	1.010000	1	109.500000	1	0.000000	1	9	4	3
H	1.010000	1	109.500000	1	180.800000	1	9	4	3
O	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	10.07.1975	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1989-1991	Kadir Has Lisesi
Lisans	1992-1996	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	1996 - 1999	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Fiziko Kimya Bilim Dalı

