

28648

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**OLEFİNLERE HİDROJEN SÜLFÜR
KATILMASI
REAKSİYONLARININ
GELİŞTİRİLMİŞ YARI-İYON ÇİFTİ TEORİSİ
İLE
AKTİVASYON ENERJİLERİNİN
HESAPLANMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
A.YEŞİM BİLDİRİCİ**

**YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DANIŞMANLIK MERKEZİ**

İSTANBUL 1993

**OLEFİNLERE HİDROJEN SÜLFÜR
KATILMASI
REAKSİYONLARININ
GELİŞTİRİLMİŞ YARI-İYON ÇİFTİ TEORİSİ
İLE
AKTİVASYON ENERJİLERİNİN
HESAPLANMASI**

JÜRİ ÜYELERİ :

.....
.....
.....

TEŞEKKÜR

ÖZET

ABSTRACT

I.GİRİŞ	1
II.POLAR BİR GEÇİŞ KONUMU İÇİN KANTİTATİF MODEL	3
2.1. Dört Merkezli Reaksiyonların Aktivasyon Enerjilerinin Elektrostatik Bir modelle Kantitatif Hesabı	3
2.2. Fiziksel Model	3
2.3. Polar Bir Geçiş Konumu İçin Kantitatif Model	6
2.4. Geçiş Konumundaki Parametrelerin Bulunması	8
2.4.1. Polarisasyon	8
2.4.2. Bağ Uzunlukları	8
2.4.2.1. Karbon-Karbon Bağ uzunluğu	8
2.4.2.2. A-A* ve B-B* Bağ Uzunlukları	9
2.4.3. Geçiş Konumu Asimetrisi	9
III. YARI İYON ÇİFTİ TEORİSİ	10
3.1. Teorinin Gelişimi	10
3.2. Geçiş Konumu Modeli	11
3.3. Aktivasyon Prosesine Enerji Katkıları	14
3.4. Kısmi Yük Ayırım Değerinin Hesaplanması	16
IV. TERMOKİMYASAL YÖNTEMLER	20
4.1. Termokimyasal Büyüklüklerin Hesaplanması	20
4.1.1. Grup Toplanabilirliği	20
4.1.2. Dissosiasyon Enerjisi	21

V. OLEFİNLERE HSH KATILMASI REAKSİYONLARININ YARI İYON	
ÇİFTİ TEORİSİ İLE AKTİVASYON ENERJİLERİNİN HESABI	24
5.1. Eten + HSH Katılması	24
5.1.1. Dissosiasyon Enerji Hesabı	25
5.1.1.1. Karbon-Karbon Çifte Bağının	
Dissosiasyon Enerjisi	26
5.1.1.2. Karbon-Karbon Tek Bağının	
Dissosiasyon Enerjisi	27
5.1.1.3. Karbon-Hidrojen Bağının	
Dissosiasyon Enerjisi	28
5.1.1.4. Hidrojen-Kükürt Bağının	
Dissosiasyon Enerjisi	30
5.1.1.5. Karbon-Kükürt Bağının	
Dissosiasyon Enerjisi	31
5.1.2. S'nın Hesaplanması	31
5.1.3 Aktivasyon Enerji Hesabı	33
5.2. Propen ^d +HSH Katılması	35
5.2.1. Dissosiasyon Enerji Hesabı	35
5.2.1.1. Karbon-Karbon Çifte Bağının	
Dissosiasyon Enerjisi	35
5.2.1.2. Karbon-Karbon Tek Bağının	
Dissosiasyon Enerjisi	36
5.2.1.3. Karbon-Hidrojen Bağının	
Dissosiasyon Enerjisi	36
5.2.1.4. Hidrojen-Kükürt Bağının	
Dissosiasyon Enerjisi	36
5.2.1.5. Karbon-Kükürt Bağının	
Dissosiasyon Enerjisi	37

5.2.2.	'nın Hesaplanması	38
5.2.3.	Aktivasyon Enerjisi	41
5.3.	Propen ^g + NSH Katılması	43
5.3.1.	Dissosiasyon Enerji Hesabı	43
5.3.1.1.	Karbon-Karbon Çifte Bağının Dissosiasyon Enerjisi	43
5.3.1.2.	Karbon-Karbon Tek Bağının Dissosiasyon Enerjisi	44
5.3.1.3.	Karbon-Hidrojen Bağının Dissosiasyon Enerjisi	44
5.3.1.4.	Hidrojen-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi	45
5.3.1.5.	Karbon-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi	45
5.3.2.	S 'nın Hesaplanması	45
5.3.3.	Aktivasyon Enerji Hesabı	47
5.4.	1-buten ^d +HSH Katılması	48
5.4.1.	Dissosiasyon Enerji Hesabı	48
5.4.1.1.	Karbon-Karbon Çifte Bağının Dissosiasyon Enerjisi	49
5.4.1.2.	Karbon-Karbon Tek Bağının Dissosiasyon Enerjisi	49
5.4.1.3.	Karbon-Hidrojen Bağının Dissosiasyon Enerjisi	49
5.4.1.4.	Hidrojen-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi	50
5.4.1.5.	Karbon-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi	50

	<u>Sayfa No</u>
5.4.2. Δ 'nın Hesaplanması	50
5.4.3. Aktivasyon Enerji Hesabı	51
5.5. 1-Buten ^g + HSH Katılması	51
5.5.1. Dissosiasyon Enerji Hesabı	51
5.5.1.1. Karbon-Karbon Çifte Bağının Dissosiasyon Enerjisi	52
5.5.1.2. Karbon-Karbon Tek Bağının Dissosiasyon Enerjisi	52
5.5.1.3. Karbon-Hidrojen Bağının Dissosiasyon Enerjisi	53
5.5.1.4. Hidrojen-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi	53
5.5.1.5. Karbon-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi	53
5.5.2 Δ 'nın Hesaplanması	54
5.5.3. Aktivasyon Enerjisi	54
5.6. 2-buten + HSH Katılması	54
5.6.1. Dissosiasyon Enerji Hesabı	54
5.6.1.1. Karbon-Karbon Çifte Bağının Dissosiasyon Enerjisi	55
5.6.1.2. Karbon-Karbon Tek Bağının Dissosiasyon Enerjisi	55
5.6.1.3. Karbon-Hidrojen Bağının Dissosiasyon Enerjisi	56
5.6.1.4. Hidrojen-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi	56
5.6.1.5. Karbon-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi	56
5.6.2. Δ 'nın Hesaplanması	57

5.6.3. Aktivasyon Enerji Hesabı	59
5.7. İzo buten ^d + HSH Katılması	59
5.7.1. Dissosiasyon Enerji Hesabı	60
5.7.1.1. Karbon-Karbon Çifte Bağının Dissosiasyon Enerjisi	60
5.7.1.2. Karbon-Karbon Tek Bağının Dissosiasyon Enerjisi	61
5.7.1.3. Karbon-Hidrojen Bağının Dissosiasyon Enerjisi	61
5.7.1.4. Hidrojen-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi	62
5.7.1.5. Karbon-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi	63
5.7.2. S'nın Hesaplanması	63
5.7.3. Aktivasyon Enerji Hesabı	65
5.8. İzo-buten ^e + HSH Katılması	65
5.8.1. Dissosiasyon Enerji Hesabı	66
5.8.1.1. Karbon-Karbon Çifte Bağının Dissosiasyon Enerjisi	66
5.8.1.2. Karbon-Karbon Tek Bağının Dissosiasyon Enerjisi	67
5.8.1.3. Karbon-Hidrojen Bağının Dissosiasyon Enerjisi	67
5.8.1.4. Hidrojen -Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi	68
5.8.1.5. Karbon-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi	68

	<u>Sayfa No</u>
5.8.2. 'nın Hesaplanması	68
5.8.3. Aktivasyon Enerji Hesabı	70
5.9. 2-Metil, 2-buten ^d + HSH Katılması	70
5.9.1. Dissosiasyon Enerji Hesabı	71
5.9.1.1. Karbon-Karbon Çifte Bağının	
Dissosiasyon Enerjisi	71
5.9.1.2. Karbon-Karbon Tek Bağının	
Dissosiasyon Enerjisi	72
5.9.1.3. Karbon-Hidrojen Bağının	
Dissosiasyon Enerjisi	72
5.9.1.4. Hidrojen-Kükürt Bağının	
Dissosiasyon Enerjisi	73
5.9.1.5. Karbon-Kükürt Bağının	
Dissosiasyon Enerjisi	73
5.9.2. S'nin Hesaplanması	73
5.9.3. Aktivasyon Enerji Hesabı	75
5.10. 2-Metil, 2-buten ^e + HSH Katılması	76
5.10.1 Dissosiasyon Enerji Hesabı	76
5.10.1.1. Karbon-Karbon Çifte Bağının	
Dissosiasyon Enerjisi	77
5.10.1.2. Karbon-Karbon Tek Bağının	
Dissosiasyon Enerjisi	77
5.10.1.3. Karbon-Hidrojen Bağının	
Dissosiasyon Enerjisi	78
5.10.1.4. Hidrojen-Kükürt Bağının	
Dissosiasyon Enerjisi	78
5.10.1.5. Karbon-Kükürt Bağının	
Dissosiasyon Enerjisi	78
5.10.2. S'nin Hesaplanması	79
5.10.3. Aktivasyon Enerji Hesabı	80

	<u>Sayfa No</u>
5.11. 2,3 di-Metil, 2-buten+HSH Katılması	81
5.11.1. Dissosiasyon Enerji Hesabı	82
5.11.1.1. Karbon-Karbon Çift Bağının	
Dissosiasyon Enerjisi	82
5.11.1.2. Karbon-Karbon Tek Bağının	
Dissosiasyon Enerjisi	82
5.11.1.3. Karbon-Hidrojen Bağının	
Dissosiasyon Enerjisi	83
5.11.1.4. Hidrojen-Kükürt Bağının	
Dissosiasyon Enerjisi	83
5.11.1.5. Karbon-Kükürt Bağının	
Dissosiasyon Enerjisi	84
5.11.2. S'nın Hesaplanması	84
5.11.3. Aktivasyon Enerji Hesabı	86
5.12. 2-Metil, 1-buten ^d + HSH Katılması	87
5.12.1. Dissosiasyon Enerji Hesabı	87
5.12.1.1. Karbon-Karbon Çift Bağının	
Dissosiasyon Enerjisi	88
5.12.1.2. Karbon-Karbon Tek Bağının	
Dissosiasyon Enerjisi	89
5.12.1.3. Karbon-Hidrojen Bağının	
Dissosiasyon Enerjisi	89
5.12.1.4. Hidrojen-Kükürt Bağının	
Dissosiasyon Enerjisi	90
5.12.1.5. Karbon-Kükürt Bağının	
Dissosiasyon Enerjisi	90
5.12.2. S'nın Hesaplanması	90
5.12.3. Aktivasyon Enerji Hesabı	92

5.13. 2-Metil, 1-buten ^e + HSH Katılması	93
5.13.1. Dissosiasyon Enerji Hesabı	93
5.13.1.1. Karbon-Karbon Çifte Bağının Dissosiasyon Enerjisi	94
5.13.1.2. Karbon-Karbon Tek Bağının Dissosiasyon Enerjisi	94
5.13.1.3. Karbon-Hidrojen Bağının Dissosiasyon Enerjisi	95
5.13.1.4. Hidrojen-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi	96
5.13.1.5. Karbon-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi	96
5.13.2. S'nın Hesaplanması	96
5.13.3. Aktivasyon Enerji Hesabı	98
5.14. 1-Penten ^d + HSH Katılması	98
5.14.1. Dissosiasyon Enerji Hesabı	99
5.14.1.1. Karbon-Karbon Çifte Bağının Dissosiasyon Enerjisi	99
5.14.1.2. Karbon-Karbon Tek Bağının Dissosiasyon Enerjisi	100
5.14.1.3. Karbon-Hidrojen Bağının Dissosiasyon Enerjisi	100
5.14.1.4. Hidrojen-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi	101
5.14.1.5. Karbon-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi	101
5.14.2. S'nın Hesaplanması	101
5.14.3. Aktivasyon Enerji Hesabı	103

	<u>Sayfa No</u>
5.15. 1-Penten ⁶ + HSH Katılması	104
5.15.1. Dissosiasyon Enerji Hesabı	104
5.15.1.1. Karbon-Karbon Çifte Bağının Dissosiasyon Enerjisi	105
5.15.1.2. Karbon-Karbon Tek Bağının Dissosiasyon Enerjisi	105
5.15.1.3. Karbon-Hidrojen Bağının Dissosiasyon Enerjisi	106
5.15.1.4. Hidrojen-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi	106
5.15.1.5. Karbon-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi	107
5.15.2. S 'nın Hesaplanması	107
5.15.3. Aktivasyon Enerji Hesabı	108
5.16. 2-Penten +HSH Katılması	109
5.16.1. Dissosiasyon Enerji Hesabı	110
5.16.1.1. Karbon-Karbon Çifte Bağının Dissosiasyon Enerjisi	110
5.16.1.2. Karbon-Karbon Tek Bağının Dissosiasyon Enerjisi	110
5.16.1.3. Karbon-Hidrojen Bağının Dissosiasyon Enerjisi	111
5.16.1.4. Hidrojen-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi	112
5.16.1.5. Karbon-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi	112
5.16.2. S 'nın Hesaplanması	112
5.16.3. Aktivasyon Enerji Hesabı	114

	<u>Sayfa No</u>
5.17 Siklopenten +HSH Katılması	115
5.17.1 Dissosisayon Enerjisi Hesabı	115
5.17.1.1. Karbon-Karbon Çifte Bağının	
Dissosiasyon Enerjisi	116
5.17.1.2. Karbon-Karbon Tek Bağının	
Dissosiasyon Enerjisi	116
5.17.1.3. Karbon-Hidrojen Bağının	
Dissosiasyon Enerjisi	117
5.17.1.4. Hidrojen-Kükürt Bağının	
Dissosiasyon Enerjisi	118
5.17.1.5. Karbon-Kükürt Bağının	
Dissosiasyon Enerjisi	118
5.17.2. S'nin Hesaplanması	118
5.17.3. Aktivasyon Enerji Hesabı	119
5.18. Sikloheksen +HSH Katılması	119
5.18.1. Dissosiasyon Enerjisi Hesabı	119
5.18.1.1. Karbon-Karbon Çift Bağının	
Dissosiasyon Enerjisi	120
5.18.1.2. Karbon-Karbon Tek Bağının	
Dissosiasyon Enerjisi	121
5.18.1.3. Karbon-Hidrojen Bağının	
Dissosiasyon Enerjisi	121
5.18.1.4. Hidrojen-Kükürt Bağının	
Dissosiasyon Enerjisi	122
5.18.1.5. Karbon-Kükürt Bağının	
Dissosiasyon Enerjisi	122
5.18.2 S'nin Hesaplanması	123
5.18.3. Aktivasyon Enerji Hesabı	123
	123

5.19.  + HSH Katılması	123
5.19.1. Dissosiasyon Enerjisi Hesabı	124
5.19.1.1. Karbon-Karbon Çift Bağının Dissosiasyon Enerjisi	124
5.19.1.2. Karbon-Karbon Tek Bağının Dissosiasyon Enerjisi	125
5.19.1.3. Karbon-Hidrojen Bağının Dissosiasyon Enerjisi	125
5.19.1.4. Hidrojen-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi	126
5.19.1.5. Karbon-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi	127
5.19.2. δ 'nın Hesaplanması	127
5.19.3. Aktivasyon Enerji Hesabı	127
5.20.  d + HSH Katılması	127
5.20.1 Dissosiasyon Enerjisi Hesabı	128
5.20.1.1. Karbon-Karbon Çift Bağının Dissosiasyon Enerjisi	128
5.20.1.2. Karbon-Karbon Tek Bağının Dissosiasyon Enerjisi	129
5.20.1.3. Karbon-Hidrojen Bağının Dissosiasyon Enerjisi	130
5.20.1.4. Hidrojen -Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi	130
5.20.1.5. Karbon-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi	130
5.20.2. δ 'nın Hesaplanması	131
5.20.3. Aktivasyon Enerji Hesabı	133

5.21.  + HSH Katılması	133
5.21.1 Dissosiasyon Enerji Hesabı	134
5.21.1.1. Karbon-Karbon Çifte Bağın Dissosiasyon Enerjisi	134
5.21.1.2. Karbon-Karbon Tek Bağının Dissosiasyon Enerjisi	135
5.21.1.3. Karbon-Hidrojen Bağının Dissosiasyon Enerjisi	135
5.21.1.4. Hidrojen-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi	136
5.21.1.5. Karbon-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi	136
5.21.2. S'nın Hesaplanması	137
5.21.3. Aktivasyon Enerji Hesabı	138
5.22. Sonuçlar ve Tartışma	140

EK-1

KAYNAKLAR

ÖZGEÇMİŞ

TEŞEKKÜR

Çalışmamın her aşamasında beni yönlendiren, bilgisinden yararlandığım, Tez danışmanım sayın Prof.Dr.Zekiye ÇINAR'a teşekkürü bir borç bilirim.

ÖZET

Doğal kauçuğun vulkanizasyon prosesinde çifte bağlar molekülün en reaktif kısımlarıdır. Vulkanizasyon prosesinde oluşan H_2S in çifte bağların sayısını azalttığı bilinmektedir. Bu nedenle olefinlere H_2S katılması reaksiyonları ve bu reaksiyonların tersi olan tiollerden H_2S dışarılması reaksiyonları endüstriyel açıdan büyük önem taşımaktadır.

Bu çalışmada, olefinlere Hidrojen Sülfür katılma reaksiyonlarının aktivasyon enerjileri geliştirilmiş Yarı-İyon Çifti Teorisi ile hesaplanmıştır. 21 ayrı reaksiyon incelenmiş, her reaksiyonun dört merkezli geçiş konumu için geometrik parametreler belirlenmiş ve aktivasyon enerjisine etki eden faktörler saptanmıştır.

Sonuç olarak, H_2S katılması reaksiyonlarının aktivasyon enerjilerinin literatürde verilmiş olan HCl katılma reaksiyonlarının aktivasyon enerjilerinden, beklenildiği gibi 3.33 kcal/mol daha küçük olduğu, karbon sayısının ve metil gruplarının aktivasyon enerjisini 1 kcal/mol azalttığı saptanmıştır.

ABSTRACT

In the vulcanization process of natural rubber, double bonds are the most reactive parts of the molecule. It is known H_2S , which is formed during the process, decreases the number of the double bonds. Because of these reasons, addition reactions of H_2S to olefins as well as the elimination reactions of H_2S from thiols are very important reactions industrially.

In this work; the activation energies for the addition reactions of H_2S to olefins have been calculated through the use of the Modified Semi-Ion Pair Theory. 21 different reactions have been investigated, the geometric parameters for the four-centered activation complexes of all the reactions have been calculated and furthermore the factors affecting the activation energy values have been determined.

As a result; it has been found out that the activation energies for the addition reactions of H_2S to olefins are smaller than the ones for the addition reactions of HCl 3.33 kcal/mol, as expected. The number of carbon atoms and methyl groups decrease the activation energy by about 1 kcal/mol.

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

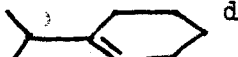
Tablo 4.1. Bazı Grupların 298 ⁰ K'deki Hf Değeri	21
Tablo 4.2. Bazı Radikallerin Hf Değeri	22
Tablo 4.3. Olefinlere +HSH Katılmasındaki Ürünlerin Hf ₂₉₈ Değerleri	23
Tablo 5.1. Bazı olefinlerin C=C çifte Bağ Dissosiasyon Enerjisi	26
Tablo 5.2. Eten+HSH Katılma Reaksiyonuna Ait Radikallerin Oluşum Isıları	27
Tablo 5.3. İki Atom Arasındaki Tek Bağ Uzunlukları	28
Tablo 5.4. Asalgaz Kütlelerinin x ve R_x Değerleri	29
Tablo 5.5. Eten+HSH Katılma Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi için Bilgisayar Giriş Bilgileri	32
Tablo 5.6. Eten+HSH Katılma Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi İçin Bilgisayar Sonuçları	33
Tablo 5.7. Eten + HSH Katılma Reaksiyonu için Enerji Katkılarının Sonucu	34
Tablo 5.8. Propen ^d +HSH Katılma Reaksiyonuna Ait Radikallerin Oluşum Isıları	35
Tablo 5.9. Propen ^d + HSH Katılma Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi İçin Bilgisayar Giriş Bilgileri	40
Tablo 5.10. Propen ^d +HSH Katılma Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi İçin Bilgisayar Sonuçları	41
Tablo 5.11. Propen ^d + HSH Katılma Reaksiyonu İçin Enerji Katkılarının Sonucu	42
Tablo 5.12. Propen ^e +HSH Katılma Reaksiyonuna Ait Radikallerin Oluşum Isıları	43

Tablo 5.13. Propen ^e + HSH Katılma Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi İçin Bilgisayar Giriş Bilgileri	46
Tablo 5.14. Propen ^e + HSH Katılma Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi için Bilgisayar Sonuçları	47
Tablo 5.15. Propen ^e + HSH Katılma Reaksiyonu İçin Enerji Katkılarının Sonucu	47
Tablo 5.16. 1-Buten ^d + HSH Katılma Reaksiyonuna Ait Radikallerin Oluşum Isıları	48
Tablo 5.17. 1-Buten ^e + HSH Katılma Reaksiyonuna Ait Radikallerin Oluşum Isıları	51
Tablo 5.18. 2-Buten + HSH Katılma Reaksiyonuna Ait Radikallerin Oluşum Isıları	55
Tablo 5.19. 2-Buten + HSH Katılma Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi İçin Bilgisayar Giriş Bilgileri	58
Tablo 5.20. 2-Buten + HSH Katılma Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi için Bilgisayar Sonuçları	58
Tablo 5.21. 2-Buten + HSH Katılma Reaksiyonu İçin Enerji Katkıları	59
Tablo 5.22. İzo-Buten ^d + HSH Katılma Reaksiyonuna Ait Radikallerin Oluşum Isıları	60
Tablo 5.23. İzo-Buten ^d + HSH Katılma Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi İçin Bilgisayar Giriş Bilgileri	64
Tablo 5.24. İzo-Buten ^d + HSH Katılma Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi için Bilgisayar Sonuçları	64

Tablo 5.25. İzo-Buten ^d + HSH Katılma Reaksiyonu	
İçin Enerji Katkılarının Sonucu	65
Tablo 5.26. İzo-Buten ^e + HSH Katılma Reaksiyonuna Ait	
Radikallerin Oluşum Isıları	66
Tablo 5.27. İzo-Buten ^e + HSH Katılma Reaksiyonunun	
Aktifleşmiş Kompleksi İçin Bilgisayar	
Giriş Bilgileri	69
Tablo 5.28. İzo-Buten ^e + HSH Katılma Reaksiyonunun	
Aktifleşmiş Kompleksi İçin Bilgisayar	
Sonuçları	70
Tablo 5.29. 2-Metil, 2-buten ^d + HSH Katılma Reaksiyonuna	
Ait Radikallerin Oluşum Isıları	71
Tablo 5.30. 2-Metil, 2-buten ^d + HSH Katılma Reaksiyonunun	
Aktifleşmiş Kompleksi için Bilgisayar	
Giriş Bilgileri	74
Tablo 5.31. 2-Metil, 2-buten ^d + HSH Katılma Reaksiyonunun	
Aktifleşmiş Kompleksi İçin Bilgisayar	
Sonuçları	75
Tablo 5.32. 2-Metil, 2-buten ^d + HSH Katılma Reaksiyonu	
için Enerji Katkılarının Sonucu	75
Tablo 5.33. 2-Metil, 2-buten ^e + HSH Katılma Reaksiyonuna	
Ait Radikallerin Oluşum Isıları	77
Tablo 5.34. 2-Metil, 2-buten ^e + HSH Katılma Reaksiyonunun	
Aktifleşmiş Kompleksi için Bilgisayar	
Giriş Bilgileri	80
Tablo 5.34-A. 2-Metil, 2-buten ^e + HSH Katılma Reaksiyonunun	
Aktifleşmiş Kompleksi İçin Bilgisayar	
Sonuçları	80

Tablo 5.35. 2-Me, 2-buten ^e + HSH Katılma Reaksiyonu	
İçin Enerji Katkılarının Sonucu	81
Tablo 5.36. 2,3-di Me, 2-buten + HSH Katılma Reaksiyonuna	
Ait Radikallerin Oluşum Isıları	82
Tablo 5.37. 2,3-di Me, 2-buten + HSH Katılma Reaksiyonunun	
Aktifleşmiş Kompleksi İçin Bilgisayar Giriş	
Bilgileri	85
Tablo 5.38. 2,3-di Me, 2-buten + HSH Katılma Reaksiyonunun	
Aktifleşmiş Kompleksi için Bilgisayar	
Sonuçları	86
Tablo 5.39. 2,3-di Me, 2-buten + HSH Katılma Reaksiyonu	
İçin Enerji Katkılarının Sonucu	86
Tablo 5.40. 2-Me, 1-buten ^d + HSH Katılma Reaksiyonuna	
Ait Radikallerin Oluşum Isıları	88
Tablo 5.41. 2-Me, 1-buten ^d + HSH Katılma Reaksiyonunun	
Aktifleşmiş Kompleksi İçin Bilgisayar	
Giriş Bilgileri	91
Tablo 5.42. 2-Me, 1-buten ^d + HSH Katılma Reaksiyonunun	
Aktifleşmiş Kompleksi için Bilgisayar	
Sonuçları	92
Tablo 5.43. 2-Me, 1-buten ^d + HSH Katılma Reaksiyonu	
İçin Enerji Katkılarının Sonucu	92
Tablo 5.44. 2-Me, 1-buten ^e + HSH Katılma Reaksiyonuna	
Ait Radikallerin Oluşum Isıları	94
Tablo 5.45. 2-Me, 1-buten ^e + HSH Katılma Reaksiyonunun	
Aktifleşmiş Kompleksi İçin Bilgisayar	
Giriş Bilgileri	97

Tablo 5.46. 2-Me, 1-buten ^e + HSH Katılma Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi İçin Bilgisayar Sonuçları	97
Tablo 5.47. 2-Me, 1-buten ^e + HSH Katılma Reaksiyonu İçin Enerji Katkılarının Sonucu	98
Tablo 5.48. 1-Penten ^d + HSH Katılması Reaksiyonlarına Ait Radikallerin Oluşum Isıları	99
Tablo 5.49. 1-Penten ^d + HSH Katılma Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi İçin Bilgisayar Giriş Bilgileri	102
Tablo 5.50. 1-Penten ^d + HSH Katılması Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi İçin Bilgisayar Sonuçları	103
Tablo 5.51. 1-Penten ^d + HSH Katılma Reaksiyonu İçin Enerji Katkıları	103
Tablo 5.52. 1-Penten ^e + HSH Katılma Reaksiyonunun Ait Radikallerin Oluşum Isıları	105
Tablo 5.53. 1-Penten ^e + HSH Katılma Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi İçin Bilgisayar Giriş Bilgileri	108
Tablo 5.54. 1-Penten ^e + HSH Katılması Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi İçin Bilgisayar Sonuçları	108
Tablo 5.55. 1-Penten ^e + HSH Katılma Reaksiyonu İçin Enerji Katkılarının Sonucu	109
Tablo 5.56. 2-Penten ^e + HSH Katılma Reaksiyonuna Ait Radikallerin Oluşum Isıları	110

Tablo 5.57.2-Penten +HSH Katılma Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi İçin Bilgisayar Giriş Bilgileri	113
Tablo 5.58. 2-Penten + HSH Katılma Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi için Bilgisayar Sonuçları	114
Tablo 5.59. 2-Penten +HSH Katılma Reaksiyonu için Enerji Katkılarının Sonucu	114
Tablo 5.59-A. Siklopenten +HSH Katılma Reaksiyonuna Ait Bazı Radikallerin Oluşum Isıları	116
Tablo 5.60. Siklo hekzen +HSH Katılma Reaksiyonuna Ait Radikallerin Oluşum Isıları	120
Tablo 5.61.  +HSH Reaksiyonuna Ait Radikallerin Oluşum Isıları	124
Tablo 5.62.  ^d + HSH Katılma Reaksiyonuna Ait Radikallerin Oluşum Isıları	128
Tablo 5.63.  ^d + HSH Katılma Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi İçin Bilgisayar Giriş Bilgileri	132
Tablo 5.64.  ^d + HSH Katılma Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi İçin Bilgisayar Sonuçları	132
Tablo 5.65.  ^d + HSH Katılma Reaksiyonu İçin Enerji Katkılarının Sonucu	133

Tablo 5.66.  + HSH Katılma Reaksiyonuna

Ait Radikallerin Oluşum Isıları

134

Tablo 5.67.  + HSH Katılma Reaksiyonunun

Aktifleşmiş Kompleksi İçin Bilgisayar Giriş
Bilgileri

137

Tablo 5.68.  + HSH Katılma Reaksiyonunun

Aktifleşmiş Kompleksi İçin Bilgisayar
Sonuçları

138

Tablo 5.69.  + HSH Katılma Reaksiyonu

İçin Enerji Katkıları

139

Tablo 5.70. Olefinlere HSH Katılması Reaksiyonlarının
Aktivasyon Enerjileri

142

Tablo 5.71. Olefinlere HX (X = F, Cl, Br, I, OH)

Katılması Reaksiyonlarının Aktivasyon Enerjisi

144

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Dört Merkezli Reaksiyonun Fiziksel Modeli	4
Şekil 3.1. Dört Merkezli Reaksiyonların Geçiş Konumu	10
Şekil 5.1. Olefinlere +HSH Katılma Reaksiyonları İçin Geçiş Konumu	24

SEMBOL LİSTESİ

S : Kısmi yük ayırımı

α : Polarizasyon

μ : Moment

n_i : i bağının Mertebesi

θ : İç açısı

r_i : i Bağının bağ uzunluğu

$D_i(1)$: Tek bağın Enerjisi

$D_i(n)$: n mertebesindeki bağın enerjisi

P : Bağ parametresi

E_a : Aktivasyon Enerjisi

E_d : İki dipol arasındaki etkileşim

ϵ_x : Lennord-Jones çukur derinliği

β : Reaksiyonun özelliğine bağlı bir faktör

I.GİRİŞ

Son 25 yılda tiollerin olefinlere serbest radikal katılma reaksiyonları detaylı olarak incelenmiştir, fakat olefinlere, hidrojen sülfür katılmasına ilişkin yapılan çalışma yok denecek kadar azdır. (1)

Doğal kauçuğun vulkanizasyon prosesi üç ayrı şekilde incelenebilir. Bunlardan birincisi; vulkanizasyon esnasında veya vulkanizasyondan sonra fiziksel özellikler ölçülerek, bu özelliklerdeki değişimler saptanır. Bu değişimler yardımı ile uzun zincir şeklindeki molekülleri bir arada tutan kuvvetlerdeki değişiklikler belirlenir. İkinci yöntem ise kimyasal çalışmalardır. Kimyasal çalışmalar moleküller arasındaki bağların cins ve özelliklerinin belirlenmesinde kullanılır. Ancak bu yöntemler polimerin kendisine uygulandığında yapıda meydana gelen değişimler kolaylıkla belirlenemediğinden, çok kısıtlı bilgi verirler. Üçüncü yöntemde ise polimer yerine model bileşikler kullanılır. Bu şekilde vulkanizasyonda meydana gelen değişiklikler, çok daha ayrıntılı ve kolay biçimde elde edilebilmektedir. (2)

Vulkanizasyon prosesinin bulunmasından sonra geçen 121 yıl içinde yukarıda açıklanan üç yöntemle ilgili pek çok çalışma vardır, fakat reaksiyonun teorik mekanizması henüz tam olarak belirlenmemiştir. Hidrojenlenmiş olan kauçuğun vulkanize edilemediği bilinmektedir. Bunun nedeni olarakta kauçukta bulunan çifte bağların vulkanizasyon açısından çok önem taşımasıdır. Yapılan çalışmaların sonuçlarına dayanılarak hidrojen sülfürün vulkanizasyon sürecinde bir ara ürün olduğu tespit edilmiştir. Bu bileşikde kauçuktaki çifte bağların sayısını azaltmaktadır. (2)

Bunların yanı sıra, petrol endüstrisinde yer alan organik kükürtlü

bileşiklerin ayrışma reaksiyonları bu maddelerin saklama koşullarını ve dayanıklılıklarını belirlemek açısından çok büyük önem taşımaktadır.(3)

Olefinlere hidrojen Sülfür katılması veya tiollerden hidrojen Sülfür dışarılanması reaksiyonları endüstriyel açıdan çok önemli olmalarına karşın literatürlerde bu reaksiyonlara ait çok az sayıda deneysel bilgi mevcuttur. Konuyla ilgili teorik çalışma ise bulunmamaktadır.(3)

Bu çalışmada; olefinlere hidrojen Sülfür katılması reaksiyonlarının aktivasyon enerjileri, dört merkezli reaksiyonlar için geliştirilmiş olan "Yarı İyon-Çifti Teorisi" ile hesaplanmıştır. Bu teoride kırılmakta olan bağların polarize oldukları düşünülmüştür. Oluşmakta olan bağların merkezleri arasında hiç bir bağ etkileşimi yoktur. Geçiş konumu kompleksi rigid konveks bir dörtgen olduğu kabul edilerek reaktiflerin ve ürünlerin özelliklerine bağlı olan her bağın ayrı ayrı aktivasyon prosesine olan katkısı doğru olarak hesaplanarak katılma reaksiyonunun aktivasyon enerjisi bulunabilmektedir.

II. POLAR BİR GEÇİŞ KONUMU İÇİN KANTİTATİF MODEL.

2.1. Dört Merkezli Reaksiyonların Aktivasyon Enerjilerinin

Elektrostatik Bir Modelle Kantitatif Hesabı.

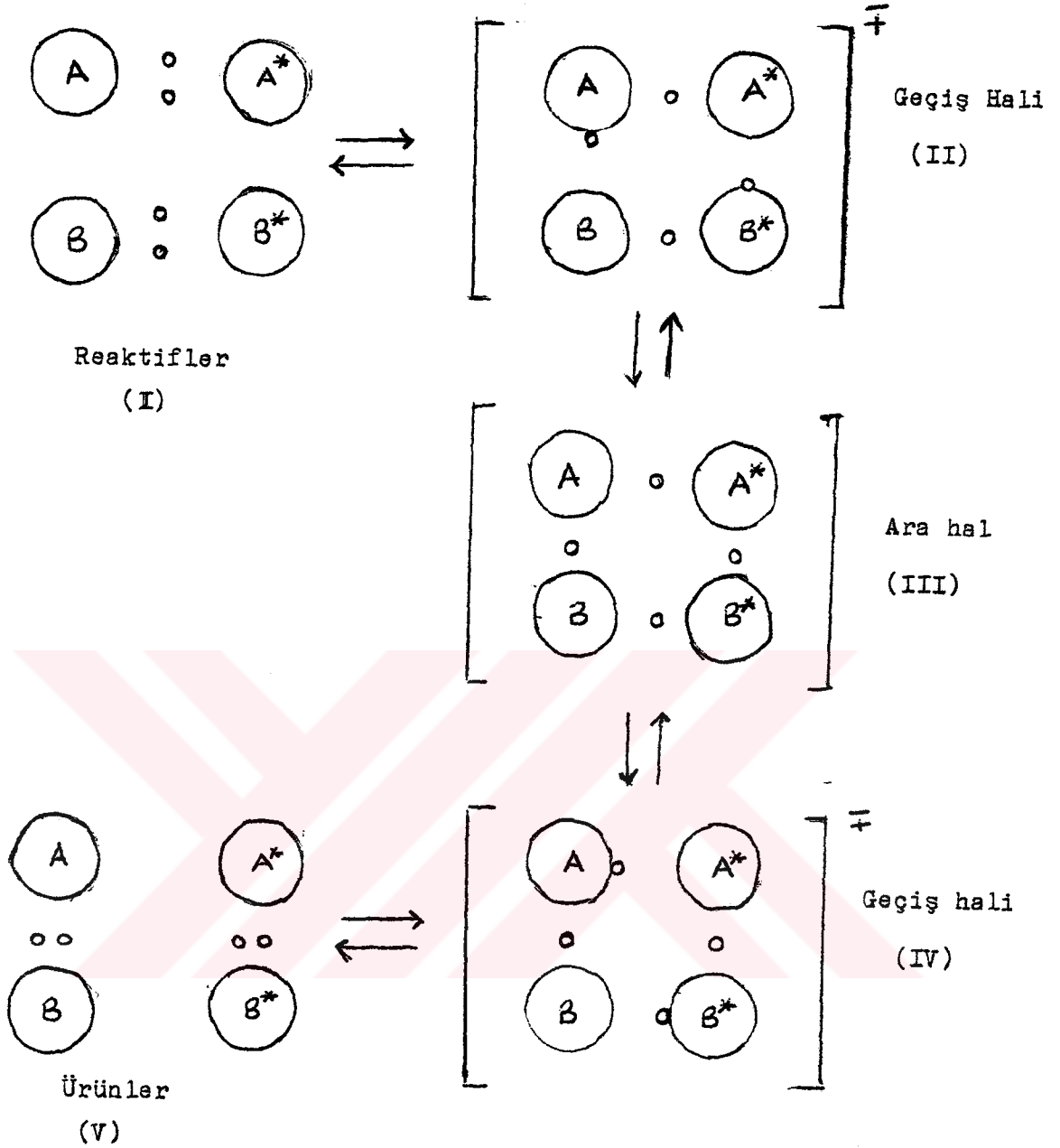
Dört merkezli reaksiyonun geçiş konumlarının polar bir özellik taşıdığı deneysel olarak ispatlanmıştır. (4) Bu da bize aktivasyon prosesinin elektrostatik bir analizle kantitatif olarak incelenebileceğini göstermektedir. Benson ve Bose (4) iki yarı iyon çiftini geçiş konumu için kullanarak; bu tür bir analizi hidrojen halojenürlerin olefinlere katılma reaksiyonlarına yapmışlardır.

Benson ve Haugen (5) ise yarı iyon çifti modelini genel olarak dört merkezli reaksiyonlara uygulamışlar ve geçiş konumundaki parametreleri bulmak için basit yöntemler geliştirmişlerdir. Bu yöntemi şöyle açıklayabiliriz; Moleküller arası büyük yük ayrımlarıyla ilgilenirken en basit yaklaşım, molekülü nokta dipollerin bir topluluğu veya polarize olabilecek maddelerin kümeleri olarak düşünmektir. Bu yaklaşım; kuvvet serileri cinsinden yük dağılımının elektrostatik potansiyelinin açılımı sonucunda meydana gelebilecek olan yüksek mertebeli etkileşim problemini ortadan kaldırır.

2.2. Fiziksel Model

İncelenen reaksiyon dört merkezli çevrimsel bir geçiş konumundan geçiyorsa prosesin elektronik gelişimi Şekil 2.1. de olduğu gibi gösterilir.





Şekil 2.1. Dört merkezli reaksiyonun fiziksel modeli.

Burada reaktifler $A - A^*$ ve $B - B^*$ arasında elektroniksel olarak tek bağ olduğu fakat $A - B$ arasında hiç bir bağın bulunmadığı görülmektedir. Ürünlere ise $A-B$ arasında bir tek bağ mevcuttur, $A - A^*$ ve $B - B^*$ arasında ise bağ yoktur. Ürünlerin elektroniksel olarak normal hale geçebilmesi için $A - A^*$ ve $B - B^*$ bağlarında birbirine zıt yönde polarisasyon olması gerekir. (II) nolu hal iki yarı iyon çiftinin ol-

duğunu göstermektedir. Atomlardaki elektrik yükü elektronun elektrik yükünün 1/2 si kadardır. Yarı iyon çiftlerini meydana getiren tek bağlarda polarisasyon olabilmesi için enerji gereklidir, fakat bu elektrostatik enerjinin bir kısmı geçiş konumunda yarı iyon çiftlerinin etkileşimleri sonucu geri kazanılır. Yük transferi sürekli olarak tüm reaksiyon koordinatlarında tek elektronlu bağların bulunduğu (III.) simetrik hal boyunca devam eder. Bu hal gerçek geçiş konumu değildir. (II.) geçiş hali ise gerçek geçiş konumudur. (V) hal, ürünlerin özelliklerini taşıyan bir geçiş konumudur. (II) numaralı hal ile gösterilen polar bir geçiş konumunu, oluşturmak için gerekli olan enerji, E, aşağıdaki eşitlikle hesaplanır.

$$E = \frac{\varepsilon^2 S^2}{2} \left(\frac{r_{AA}^{*2}}{AA^*} + \frac{r_{BB}^{*2}}{BB^*} - \frac{3}{2} \frac{r_{AA}^* r_{BB}^*}{r_e^3} \right) - \frac{2}{2} \left(\left(\frac{\mu_{AA}^{*0}}{AA^*} \right)^2 + \left(\frac{\mu_{BB}^{*0}}{BB^*} \right)^2 \right) \quad (2-2)$$

Burada;

r_{AA}^* : Geçiş konumundaki A- $\tilde{A}^*$ bağlarının uzunlukları

r_{BB}^* : Geçiş konumundaki B- $\tilde{B}^*$ bağlarının uzunlukları

r_e : A-B ve $\tilde{A}^* - \tilde{B}^*$ denge uzunluklarının ortalama değeri

μ_{AA}^{*0} ve μ_{BB}^{*0} : Normal haldeki dikey molar polarizasyon

μ_{AA}^{*} ve μ_{BB}^{*} : Normal hal ile geçiş konumundaki dikey molar polarizasyonların bir ortalaması

μ_{AA}^{*0} ve μ_{BB}^{*0} : Bunlara karşı gelen normal hal dipol momentleri

S : Kısmi yük

tür.

Eşitlik (2-2) deki birinci ve ikinci terim AA^* ve BB^* moleküllerin-

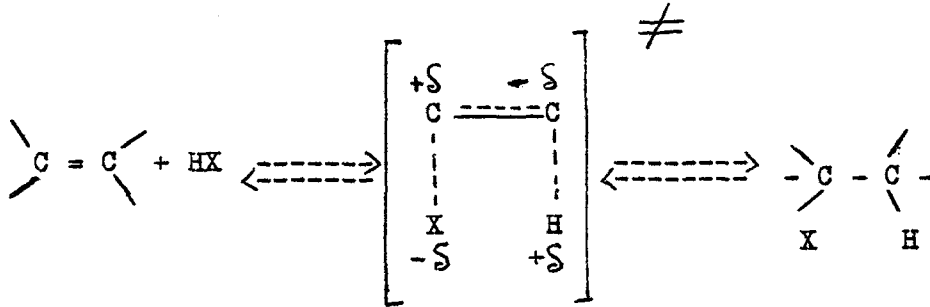
deki reaksiyona giren bağların, polarize olabilmeleri için gerekli olan enerjiyi ifade eder. Üçüncü terim ise dipol-dipol çekme enerjisiyle moleküller arası itme enerjisi farkını gösterir. Son iki terim ise $A-A^*$ ve $B-B^*$ moleküllerinin normal halinde bulunabilen polarisasyon enerjisini göstermektedir.

Dipol-dipol etkileşimlerinin açısal bağımlılığı ihmal edilebilir, fakat reaksiyona giren bağlarla dipol merkezleri arasındaki uzaklık (r_e) arasında bulunan geometrik bağıntı nedeni ile birkaç kcal/mol'luk fark meydana gelebilir. Bu açıklamalara göre r_e uzaklığının düzeltilmiş hali eşitlik (2-3) ile ifade edilir.

$$r_e = \frac{1}{2} \left\{ r_{AB} \sqrt{1 - \frac{1}{4} \left(\frac{r_{AA^*} - r_{BB^*}}{r_{AB}} \right)^2} - r_{A^*B^*} \sqrt{1 - \frac{1}{4} \left(\frac{r_{AA^*} - r_{BB^*}}{r_{A^*} r_{B^*}} \right)^2} \right\} \quad (2-3)$$

Geçiş konumundaki uzaklık ve polarisasyon değerleri, moleküllerin normal haldeki özellikleri yardımı ile bulunabilir.

2.3. Polar Bir Geçiş Konumu İçin Kantitatif Model



Yukarıda olduğu gibi dört merkezli reaksiyon için en uygun geçiş konumu modeli reaksiyonun dört merkezinin oldukça rigid, düzlemsel ve konveks dörtgenin köşelerinde yer aldığı durumdur. Reaksiyonun dört

bağın aynı anda değişmesi ile gerçekleşir. C-X ve C-H bağları oluşurken H-X ve C = C bağları kırılmakta ve polarize olmaktadır. (6). Dört merkezli geçiş konumunda H üzerinde +S X üzerinde -S kadar birer yük olduğu ve aynı zamanda olefinin bu atomlarına, yakın olan karbonlar üzerinde de aynı değerlerde yük ayırımı varlığı düşünülebilir. Bu yük dağılımında önce HX molekülünde $\mu_{HX} = \epsilon \delta_1 r_{HX}$ kadar bir dipol meydana gelir ve daha sonra bu dipol olefine etki ederek orada da bir dipol oluşturur. α_{HX} HX molekülünün ortalama polarisasyonudur, dipolün meydana gelişinde harcanan enerji, E_μ , ile gösterilir. (4)

$$E_\mu = -\frac{1}{2} (\mu_{HX}^2 / \alpha_{HX}) = \epsilon^2 \delta_1^2 r_{HX}^2 / 2 \alpha_{HX} \quad (2-4)$$

Meydana gelen dipol r_a kadar uzaklıkta bulunan çiftte bağa etki ederse olefindeki polarisasyon, α_c , μ_c momentini oluşturur. Bunun sonucunda meydana gelen enerji etkileşim enerjisi E_p 'dir.

$$E_p = -\frac{1}{2} \alpha_c \mu_{HX}^2 / r_a^6 f(\Theta) \quad (2-5)$$

Bu eşitlikte açığa bağlı olan $f(\Theta)$ fonksiyonunun 1'e çok yakın olduğu kabul edilmiştir. μ_c momenti μ_{HX} momenti zıt yöndedir ve yaklaşık olarak aşağıdaki eşitlikle gösterilir.

$$\mu_c \approx \alpha_c \mu_{HX} / r_a^3 \quad (2-6)$$

Bu durumda katılma reaksiyonunun aktivasyon enerjisi dipol enerjisi etkileşim enerjisi ve itme enerjisinin toplamından oluşur.

$$E = E_\mu - E_p + E_R = -\frac{1}{2} \left[(\mu_{HX}^2 / \alpha_{HX}) (1 - \alpha_c \alpha_{HX} / r_a^6) \right] + E_R \quad (2-7)$$

itme enerjisi E_R Lennard - Jones'a göre $E_R = B/r^{12}$ dir. Sonuç olarak aktivasyon enerjisi aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$E = -\frac{1}{2} \frac{\xi^2 s_1^2 r_{HX}^2}{\alpha_{HX}} \left[1 - \frac{\alpha_c \alpha_{HX}}{r_a^6} \right] + \frac{B}{r_a} I_2 \quad (2-8)$$

Aktivasyon enerjisinin r_a 'ye göre bir maksimum değeri vardır. Bundan yararlanarak itme enerjisinin dipol-dipol teriminin yarısına eşit olduğu bulunur. Bu uç nokta için aktivasyon enerjisi aşağıdaki eşitlikle gösterilir.

$$E_{uç} = -\frac{1}{2} \left(\xi^2 s_1^2 r_{HX}^2 / \alpha_{HX} \right) \left[1 - (\alpha_c \alpha_{HX} / 2r_a^6) \right] \quad (2-9)$$

2.4. Geçiş Konumundaki Parametrelerin Bulunması

2.4.1. Polarizasyon

Eşitlik (2-2) deki AA^* ve BB^* polarizasyonlar sabittirler. Bu nedenle değerleri normal haldeki polarizasyon yarı-iyon çiftine ait olan polarizasyon arasında ortalama bir değer olur. Bu ortalama değer bütün moleküller için normal haldeki polarizasyonun % 10'u kadar olduğu bilinmektedir.

2.4.2. Bağ Uzunlukları

Eşitlik (2-2) de bulunan terimler atomlar arası uzaklıkların karesine bağlıdır. Bundan dolayı uzaklık seçiminin değerler üzerinde büyük bir etkisi vardır. Fakat atomlar arası uzaklıkların değerleri çok dar bir aralıkta değişim gösterir. Bu nedenle model zannedildiği kadar esnek değildir.

2.4.2.1. Karbon-karbon Bağ Uzunluğu

Olefinlere katılma reaksiyonları karbon-karbon, bağ uzunluğu üç elektronlu bir bağ uzunluğuna eşdeğerdir. Bunun sonucu olarak geçiş konumundaki bağ uzunluğu olarak benzen'deki C-C bağ uzunluğu kullanılır.

2.4.2.2. $A-\tilde{A}$ ve $B-\tilde{B}$ Bağ Uzunlukları

Benson ve Bosa'a (4) göre bu bağ uzunlukları yarı iyon çiftini normal hali ile tam-iyon çifti uzaklıklarının orta noktasında olduğu düşünölerek hesaplanır. Atomların bilinmeyen iyonik yarıçapları ayrıca bulunur.

2.4.3. Geçiş Konumu Asimetrisi

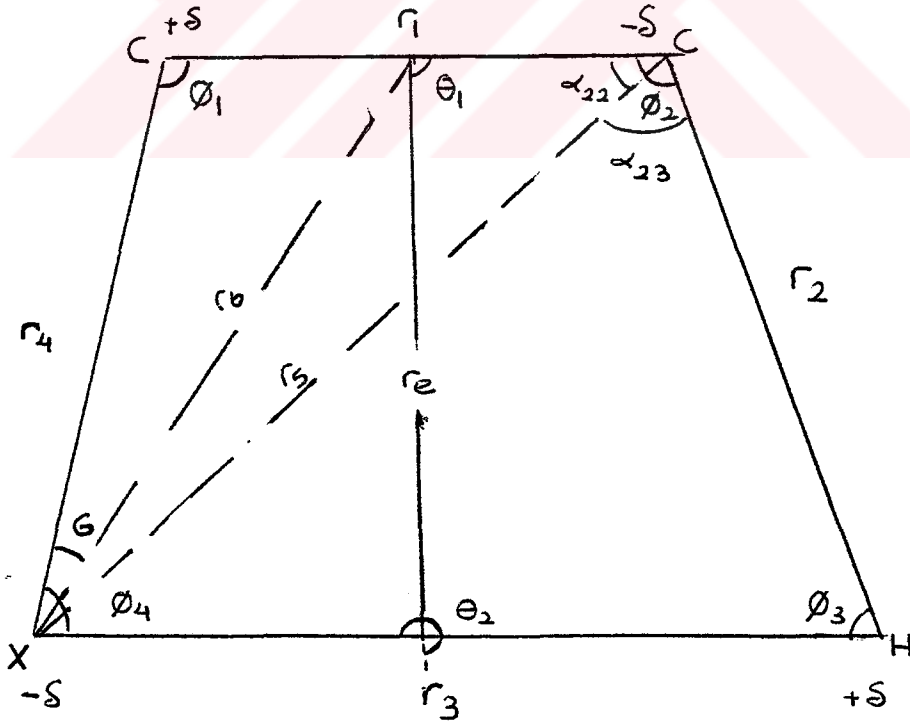
Kırılan ve oluşan bağların özelliklerinin birbirine eşdeğer olması, geçiş konumunda asimetrenin oluşumu ile açıklanır. Geçiş konumunun özellikleri reaktiflere benzer. Reaksiyon ısısı sıfır olan sistemler için bu asimetri ortadan kalkar. Çünkü iki ve dört numaralı geçiş konumunun enerjileri birbirlerinin aynıdır. Reaksiyonun ekzotermikliği arttıkça geçiş konumunun Şekil (2.1) deki (V) halinin enerjisi (II) nolu halinden az olur. Bunlardan çıkarılan reaksiyon ısısı sıfır olan bir reaksiyonun geçiş konumu için çizilmiş olan potansiyel enerji eğrisi geniş ve oldukça düze yakındır. Ekzotermiklik arttıkça reaksiyon daha yüksek enerjili reaktiflere doğru dönmüş olan bir pik oluşturur.(4)

III.YARI-İYON ÇİFTİ TEORİSİ

3.1. Teorinin Gelişimi

Pek çok araştırmacı daha önceleri dört merkezli reaksiyonların aktivasyon enerjilerini yarı amprik yöntemlerle hesaplamaya çalışmışlardır. Bu hesaplamaların hepsi esas olarak iki değişik geçiş konumu modeline dayanmaktadır. Bu modellerden ilki, Noyes (6) tarafından kullanılmıştır. Bu modelde reaksiyonda yer alan dört merkez arasında bulunan bağların bağ mertebelerinin korunduğu kabul edilmiştir.

Aktivasyon prosesi sırasında elektrik yüklerinin ayırımı söz konusu değildir. Noyes (6) tarafından geliştirilen bu modelde gerçek hesaplama yöntemi sadece $AB+CD = AC+AD$ şeklindeki eşitlikler için geçerlidir ve pek de iyi sonuç vermemektedir.



Şekil.3.1 Dört Merkezli Reaksiyonun Geçiş Konumu Modeli

Geçiş konumu için kullanılan ikinci model Benson ve Bose (4) tarafından önerilmiştir. Bu modelde geçiş konumu durumunda kırılan bağlar polarize olmakta oluşan bağların merkezleri arasında hiç bir bağ etkileşimi bulunmamaktadır. Birbirine etki eden dört merkezin aynı düzlem üzerinde olduğu ve sonuçta meydana gelen dörtgeninde rigid olduğu kabul edilmiştir. Geçiş konumunun polar karakteri oldukça mantıklıdır. Oluşmakta olan bağlar arasında Vander Waals etkileşimlerinden başka etkileşimler vardır. Haugen ve Benson (5) oluşmakta olan bağların bağ mertebelerinin 0,18 civarında olduğu saptamışlardır. Tschuikow - Roux (6,7) ve arkadaşları yöntemin polar olefinlere de uygulanabileceğini saptamışlar ve yöntemi geliştirmişlerdir.

Yapılan tüm çalışmaların amacı; Benson, Bose (4) ve Haugen'ın (5) detaylı modelini geliştirmektir. Modelin ana özellikleri korunarak aktivasyon işleminde reaktif ve ürünlerin normal haldeki özelliklerine bağlı olan enerji katkılarının hesaplanmasına çalışılmıştır.

3.2. Geçiş Konumu Modeli

Dört merkezli reaksiyonlar için en uygun geçiş konumu modelinin dört atomik merkezli, rigid, düzlemsel ve konveks bir dörtgenin köşelerinde olduğu ispatlanmıştır. İncelenen dört bağın halini ve aynı zamanda bağların birbirlerine göre konumunu belirlemek için altı parametreye ihtiyaç vardır. Bunlardan dördü reaksiyona katılan dört bağın bağ mertebeleri n_i ($i = 1, 2, 3, 4$), beşincisi kırılmakta olan bağlar boyunca meydana gelen kısmi yük ayrımı değeri, (δ), al-

tıncısı ise bağlar tarafından meydana gelen dörtgenin iç açılarından biri (ϕ_1) dir.

Benson ve Bose'nin (4) önerisine uygun olarak reaksiyon sırasında kırılan bağların polarize oldukları düşünülür. Oluşan bağların geçiş konumunda belirli bir ölçüde bağ meydana getirdikleri saptanmıştır. Kırılmakta olan iki bağın birbirlerine göre konumları ve dörtgenin (ϕ_1) iç açı değeri şu şekilde hesaplanmıştır. Bazı yaklaşımlarla bağımsız değişkenlerin sayılarının azaltılması mümkündür.

Birinci yaklaşım: Eğer reaktiflerin moleküller arası etkileşimleri engellenmiyorsa; aralarındaki etkileşim doğrusal çekirdek sistemi için tanımlanmış olan Kihara Potansiyeli ile gösterilebilir. İncelenmekte olan reaksiyonlarda geçiş konumundaki bağlar oldukça küçüktür. Bundan dolayı çekirdekler arası uzaklık potansiyel enerjisi etkileşiminin sıfır olduğu, q_0 uzaklığından daha küçük olacaktır. Bu da kırılmakta olan bağlar arasındaki etkileşimin daima itici bir karakter taşıdığını gösterir. Bu sebeple, geçiş konumu için en dayanıklı hal, kırılmakta olan iki bağ arasındaki en kısa mesafenin maksimum olduğu haldir. Maltman ve Tschuikow - Roux (6,7) gelişi güzel yerleştirilmiş doğru parçaları arasındaki en kısa uzaklığın hesaplanması için gerekli analitik ifadeyi elde etmişlerdir. Bu analitik ifadeyi kullanarak iç açı değeri nümerik olarak sürekli değiştirilip, çekirdekler arası uzaklığın olduğun değere karşı gelen açı hesaplanmıştır. Böylece sayısal olarak ϕ_1 değeri belirlenebilir. Kısmi yük ayırımı (δ) 'nın değeri Benson ve Bose'nin

(4) Öne sürdükleri gibi kırılmakta olan iki bağ için aynıdır, fakat değiştirilebilir.

İkinci yaklaşım: Bir kez kısmi yük ayırım değeri (δ) bulunduktan sonra oluşmakta olan bağların bağ mertebeleri hesaplanır. Bu bağların bağ mertebeleri eşit kabul edilir. Hesaplamada genel bağ mertebesi korunumu prensipleri kullanılır. Bu prensibe göre; geçiş konumundaki bağ mertebelerinin toplama ve kısmi yük ayırımının toplamı başlangıçtaki bağ mertebelerinin toplamına eşittir.

$$n_1^0 + n_3^0 = \sum_{i=1}^4 n_i + 2\delta \quad (3-1)$$

Burada; n_1 ve n_i^0 bağının geçiş konumundaki ve reaktifteki bağ mertebesini göstermektedir.

Geçiş konumunun geometrisi Pauling Kuralı (8) ile bulunur. Bu kural kısmi mertebeli bağların bağ uzunlukları hesaplanmasında kullanılır ve aşağıdaki eşitlikle gösterilir.

$$r_i(n_i) = r_i^s - 0,26 \ln(n_i) \quad (3-2)$$

Bu eşitlikte;

$r_i(n_i)$: n_i mertebesindeki i bağının bağ uzunluğu

r_i^s : İki atom arasındaki tek bağın uzunluğudur.

Benson ve arkadaşlarının (4,5) önerisine uygun olarak geçiş konumunda kırılan bağ mertebeleri, reaktifteki mertebelerinden 0,5 daha az, oluşan bağların bağ mertebelerinin ise birbirine eşit olduğu kabul edilmiştir. Bu yaklaşımlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

$$n_1 = n_1^0 - 0,5 = 1,5 \quad (3-3)$$

$$n_3 = n_3^0 - 0,5 = 0,5 \quad (3-4)$$

Eşitlik (3-1) deki korunum eşitliği kullanılarak;

$$n_f = n_2 = n_4 = (1-28)/2 \quad (3-5)$$

olduğu yazılabilir.

3.3. Aktivasyon Prosesine Enerji Katkıları

Reaksiyon sırasında merkezlere bağlı olan gruptaki bağların enerjilerinin değişmediği kabul edilerek verilen reaksiyonun aktivasyon enerjisi hesabı basitleştirilebilir.

Haugen ve Benson (5) tarafından geliştirilmiş ve ispatlanmış bu kabul, reaksiyonda yer alan dört merkez arasındaki etkileşimlerin aktivasyon enerjisine bir katkısıdır. Dört bağın herbirinin reaktifteki halinden aktiflenmiş kompleksteki haline gelmesi için gerekli olan enerji, iki dipol arasındaki etkileşimden elde edilebilir. Bu sonuçtan enerji katkılarını hesaplamak için kullanılabilecek ifadeler çıkarılabilir. Şekil (3-1) de görüldüğü gibi kırılmakta olan bağlar 1 ve 3 altlıkları ile, oluşmakta olanlar ise 2,4 altlıkları ile gösterilmiştir. Johnston (9) kısmi bağ enerjilerini hesaplamak için geliştirdiği yöntemle oluşan ve kırılan bağların enerjilerini hesaplamak mümkündür. Özetle mertebesi n kadar olan bir bağın enerjisi aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$D(n) = D(1)n^P \quad (3-6)$$

Burada;

D(1) : İki atom arasındaki tek bağın enerjisi

P : Amprik bir faktör

dür.

İki atom arasındaki uzaklık sonsuz olduğu zaman enerjinin sıfır

olduğu kabul edilir. Mertebesi $n < 1$ ise P parametresi aşağıdaki eşitlikle hesaplanır.

$$P = \frac{0,26 \ln [D(1)/\epsilon_x]}{R_x - r_s} \quad (3-7)$$

Bu eşitlikte;

r_s : İlgilenilen iki atom arasındaki tek bağın uzunluğu

ϵ_x : İncelenen atomla periyodik tablonun aynı sırasındaki asal gazlardan meydana gelen iki atomlu asalgaz kütlelerinin Lennard-Jones potansiyel çukur derinliği.

R_x : Aynı asalgaz kütlelerine karşı gelen bağ uzunluğudur.

Eşitlik (3-6) gıfte bağlar için geçerli olduğuna göre buradan P değeri aşağıdaki eşitlikle gösterilebilir.

$$P = \ln (D(2)/D(1)) / \ln 2 \quad (3-8)$$

Burada;

$D(2)$: Reaktifteki C=C gıfte bağının enerjisi

$D(1)$: Ürün olan moleküldeki C-C tek bağının enerjisidir.

Dört bağın oluşumundan kaynaklanan aktivasyon enerjisi toplanırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$E(\text{bağlar}) = \sum E_i = \sum_{i=1}^4 D_i(1) (n_i^{P_i} - n_i^{0 P_i}) \quad (3-9)$$

Eşitlik (3-3) ve (3-5) in kullanılması ile,

$$E_1 = D_1(1) (1,5^{P_1} - 2^{P_1}) \quad (3-10)$$

$$E_2 = D_2(1) n_2^{P_2} \quad (3-11)$$

$$E_3 = D_3(1) (0,5^{P_3} - 1) \quad (3-12)$$

$$E_4 = D_4(1) n_4^{P_4} \quad (3-13)$$

olduğu yazılabilir ve burada $n_2 = n_4$ tür. Eşitlik (3-5) ile gösterilmiştir.

P_1 ($i=2,3,4$) eşitlik (3-7), P_1 diğerleri den farklı olarak eşitlik (3-8) den hesaplanmıştır.

İki dipol arasındaki etkileşim; aynı büyüklükte kırılmakta olan bağların merkezinde bulunan iki nokta halindeki dipolün etkileşimi olarak düşünülebilir. Kısmi yük ayırımı değeri S elektronik birimler cinsinden, uzaklıklarda A° cinsinden olursa dipol-dipol etkileşimi kcal/mol olarak aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$E_d: 332 r_1 r_3 S^2 (\cos (\theta_1 - \theta_2) - 3 \cos \theta_1 \cos \theta_2) / r_e^3 \quad (3-14)$$

Burada;

θ_2 : Merkezler arası doğru ile uç bağ arasındaki açı.

r_e : Merkezler arası uzaklıktır.

$$\theta_1 = 1/2 (\pi - \phi_2 + \phi_1) \quad (3-15)$$

$$\theta_2 = 1/2 (3\pi + \phi_3 - \phi_4) \quad (3-16)$$

ϕ_1 ($i \neq 1$) ϕ_1 cinsinden yazmak mümkündür.

$$r_5 = (r_1^2 + r_4^2 - 2r_1 r_4 \cos \phi_1)^{1/2} = (r_2^2 + r_3^2 - 2r_2 r_3 \cos \phi_3)^{1/2} \quad (3-17)$$

$$\phi_3 = \cos^{-1} [(r_2^2 + r_3^2 - r_1^2 - r_4^2 + 2r_1 r_4 \cos \phi_1) / 2r_2 r_3] \quad (3-18)$$

$$\alpha_{22} = \cos^{-1} (r_1^2 + r_5^2 - r_4^2) / 2 r_1 r_5 \quad (3-19)$$

$$\alpha_{23} = \cos^{-1} (r_2^2 + r_5^2 - r_3^2) / 2 r_2 r_5 \quad (3-20)$$

$$\phi_2 = \alpha_{22} + \alpha_{23} \quad (3-21)$$

$$\phi_4 = 2\pi - \phi_1 - \phi_2 - \phi_3 \quad (3-22)$$

r_e dörtgenin kenar uzunlukları ve iç açıları cinsinden yazılabilir.

$$r_e = [r_6^2 + 1/4 r_3^2 - r_3 r_6 \cos (\theta_4 - G)]^{1/2} \quad (3-23)$$

$$G = \cos^{-1} (r_4^2 - r_3 r_6 \cos (\theta_4 - G))^{1/2} \quad (3-24)$$

$$r_6 = (r_4^2 + 1/4 r_1^2 - r_1 r_4 \cos \phi_1)^{1/2} \quad (3-25)$$

(3-15) ve (3-16) eşitlik (3-14) nolu eşitliğe konulur ise;

$$E_d = 332 r_1 r_3 S^2 \left\{ 3 \sin [1/2 (\phi_2 - \phi_1)] \sin [1/2 (\phi_4 - \phi_3)] - \cos [1/2 (\phi_1 + \phi_4 - \phi_3 - \phi_2)] r e^3 \right\} \quad (3-26)$$

elde edilir.

r_i ($i = 1, \dots, 4$) ve ϕ_1 cinsinden bilinmektedir.

Dört bağın oluşumundan kaynaklanan enerji ve dipol-dipol etkileşiminden elde edilen enerji toplanarak aktivasyon enerjisi hesaplanır.

$$E_a = E_{\text{(bağlar)}} + E_d \quad (3-27)$$

3.4. Kısmi Yük Ayırım Değerinin Hesaplanması.

Daha önce belirtildiği gibi bu yöntemde, kısmi yük ayırımı tek bağımsız değişkendir. Değerinin belirlenmesinin arkasındaki gerçek bir dengelenme düşüncesidir. Böylelikle kırılmakta olan bağların polarisasyonu için gerekli olan enerji oluşmakta olan bağlar tarafından verilen enerjiye eşittir. Bu durumda aktivasyon enerjisi en düşük enerjili yola karşı gelen enerji olur. Optimum enerji bakımından oluşmakta olan bağlarda, belirli bir bağlanmanın meydana geldiği düşünülür. Diğer bir deyişle bu bağların bağ mertebeleri, enerjinin düşük olabilmesi için daha yüksek olurlar. Eşitlik (3-1) de bağ mertebelerindeki artış S 'de azalmaya neden olur. Bundan başka karbon-karbon bağını polarize etmek için gerekli olan E_1 enerjisi arttıkça buna karşı gelen P ve P_x^{ol} parametrelerinde artar.(5) Tüm bu düşünceler uygulandığında oluşmakta olan bağların mertebeleri, P_x^{ol} bağılı olarak artması ve böylece değerinin azalması beklenir. Belirli bir x için $n_3 = 0,5$ haline ulaşması için gereken enerji homolog seride sabittir. Bundan dolayı S sadece olefinik bağın özelliğine bağlıdır. Bu bağın polarisasyonu için gerekli

ifade eşitlik(3-9) da birinci terimle verilmiştir. Böylece $n_1=1,5$
 $n_1^0=2$ olarak hesaplanır.

$$E_1 = D_1(1) [1,5^{P_1} - 2^{P_1}] = D_d(2) - D_d(1) (1,5)^{P_1} \quad (3-28)$$

yazılabilir. Rahatlık olması için burada termodinamik bağ dissosiasyon enerjileri kullanılmıştır. Tek bağlar için $D_d(1) = -D(1)$ çift bağlar için $D_d(2) = -D(2) = -D(1) (2^{P_1})$ bu tanımları ve eşitlik (3-8) den P_1 değerini eşitlik (3-28) e konularak aşağıdaki ifade elde edilebilir.

$$E_1 = D_d(2) - D_d(1) \exp \left[\left\{ \ln(1,5) \ln [D_d(2)/D_d(1)] / \ln 2 \right\} \right] \quad (3-29)$$

E_1 'in $D_d(1)$ göre türevi,

$$dE_1 / dD_d(1) = f [(\ln 1,5 / \ln 2) - 1] < 0 \quad (3-30)$$

dır ve bu eşitlikte

$$f = \exp \left\{ \left[\ln(1,5) \ln [D_d(2) / D_d(1)] \right] / \ln 2 \right\} \quad (3-31)$$

dır.

Eşitlik (3-30)'a göre $D_d(1)$ arttıkça E_1 azalmaktadır. Ve böylece artmaktadır, fakat eşitlik (3-6)'ya göre sabit gıfte bağ dissosiasyon enerjisi için $D_d(1)$ arttıkça buna karşı gelen P faktörünün azalması gerekir.

Olefin + HX $\rightarrow$ RX reaksiyonu için bir karbon-karbon bağının P faktörü sistemin bir iç indikatörü şeklinde rol oynar ve geçiş durumundaki polarisasyonun ne derece kolay olup olmadığını gösterir. Bu nedenle aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$\Delta_x^{ol} = \Delta_x^e - \beta (P_x^{ol} - P_x^e) \quad (3-32)$$

Bu eşitlikte Δ_x^e , P_x^e $C_2H_4 + HX \rightarrow C_2H_5X$ reaksiyonuna ait kısmi yük ayırımı ve bu reaksiyondaki karbon-karbon bağı için P faktörüdür. Δ_x^e değeri deneme ve yanılma yöntemiyle deneysel değerlere uya-
 cak şekilde hesaplanmıştır. β faktörü ise

Propen + HX $\rightarrow$ C_3H_7X reaksiyonun aktivasyon enerjisi kullanı-

olarak eşitlik (3-32) deki çözümlere bulunur. faktörü reaksiyonun özelliğine bağlıdır. X polar olmayan bir olefinin uçlarında bulunan karbonlara bağlandığında $\beta = 0,415$ dir. Uçta olmayan karbonla bağlandığında ise sterik engelleri hesaba katabilmek için β_s değeri kullanılır. Halojenlenmiş bir olefin için halojenin indüktüf etkisini hesaba katabilmek içinde β_i değeri kullanılır.

$$\beta_s = - 0,2160 + 0,9204 r_x^e \quad (3-33)$$

$$\beta_i = 0,5807 - 0,07889 (en)_x \quad (3-34)$$

Burada;

r_x^e : x atomunun A°birimleri cinsinden kovalent yarıçapı

$(en)_x$: x atomunun elektronegativitesi

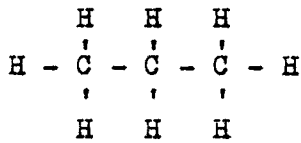
IV. TERMOKİMYASAL YÖNTEMLER

4.1. Termokimyasal Büyüklüklerin Hesaplanması.

Termokimyasal yöntemler, kimyasal ve kinetik prensiblerin bir arada kullanılması ile açıklanır. Olefinlere hidrojen-sülfür katılması reaksiyonlarında geçiş konumu kompleksinin bazı özelliklerinin belirlenmesi için termokimyasal büyüklüklerinin hesaplanması gerekir. Bu büyüklükler istatistik, mekanik prensiblerinin kullanılmasıyla hesaplanır. Buzı yaklaşımlar getirilerek bu büyüklükler hesaplamaya çalışılmıştır.

4.1.1. Grup Toplanabilirliği

Çözeltilerdeki moleküller arası etkileşimlerin değerlendirilmesi sonucu ortaya atılmıştır. Bütün gerçek çözeltilerde çözücü ve çözünen molekül arasında bu maddelerin yapılarına bağlı olarak bazı çekme kuvvetleri vardır. Bu kuvvetler çözeltiliye ait tüm özellikleri etkiler. Çözelti seyreltildikçe çözünen moleküller arasında uzaklık giderek artar. Bu uzaklık sonsuz seyreltmede maksimum değere erişir. Bu durumda çözünen moleküllerin birbirlerine hiçbir etkisi kalmamıştır. Etkileri kalmadığı için bu moleküllerin çözelti özelliklerinin etkileri birbirinden bağımsız olur ve sonuçta her birinin katkıları toplanarak çözeltinin özellikleri bulunur. Kimyasal reaksiyonlarda da aynen çözeltilerde olduğu gibi atomlar arasındaki uzaklıklar artar. Her bir atom ve grupların katkıları toplanarak herhangi bir molekülün termokimyasal büyüklükleri hesaplanır. Hidrokarbon moleküllerinden herhangi biri alındığında;



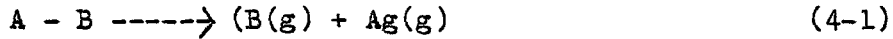
$$\left[2 [\text{C} - (\text{H})_3\text{C}] + [\text{C} - (\text{H}_2)(\text{C})_2] \right] \quad \text{hesaplanır.}$$

Tablo 4.1 Bazı Grupların 298° K'deki ΔH_f Değeri (kcal/mol)

Grup	ΔH_f	Kaynak
C-(H) ₃ C	-10,1	(10)
C-(H) ₂ (C) ₂	- 4,95	(10)
C-(H)(C) ₃	- 1,9	(11)
C-(C) ₄	- 0,5	(11)
C-(C)(H) ₂ (S)	- 5,65	(11)
C-(C) ₂ (H)(S)	- 2,64	(11)
C-(C) ₃ (S)	- 0,55	(11)
S-(C) (H)	4,62	(11)

4.1.2. Dissosiasyon Enerjisi

Her kimyasal bağın kendisine ait belirli bir enerji değeri vardır. Bu enerji değeri dissosiasyon enerjisi olarak isimlendirilir. "Dissosiasyon enerjisi iki atom arasındaki bir mol kimyasal bağın 25°C'de kırılması sırasında meydana gelen entalpi değişimidir." Bağ kırıldıktan sonra meydana gelen saf haldeki maddelerin gaz halinde oldukları kabul edilmiştir. Bileşim yardımıyla göstermek istersek;



Bu değişim için reaksiyon ısısı (entalpi) değişimi H_{AB} bağının bağ enerjisidir. Bağ enerjileri bilimsel değer olduğu için $H = DH (A-B)$ gösterilir. A-B bağının bağ enerjisi;

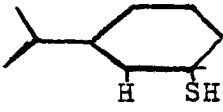
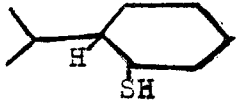
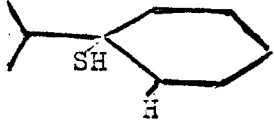
$$\Delta H_{(A-B)} = \Delta H_{f298} (A,g) + \Delta H_{f298} (B,g) - \Delta H_{f298} (AB,g)$$

fakat doğrudan doğruya hesaplanamaz. Bu nedenle bağlarındissosiasyon enerjileri kimyasal bağların değişime uğrayan kimyasal reaksiyonlar seçilerek bazı kinetik ve termokimyasal spektrofotometrik yöntemlerle hesaplanır.

Tablo 4.2 Bazı Radikallerin ΔH_f Değeri (kcal/mol)

Radikaller	ΔH_f	Kaynak
$\cdot\text{CH}_3$	34	(12)
$\cdot\text{CH}_2$	34	(12)
$\cdot\text{CH}$	34	(12)
$\cdot\text{C}$	33	(12)
$\cdot\text{H}$	52,1	(12)
$\cdot\text{SH}$	$34,6 \pm 4$	(13)

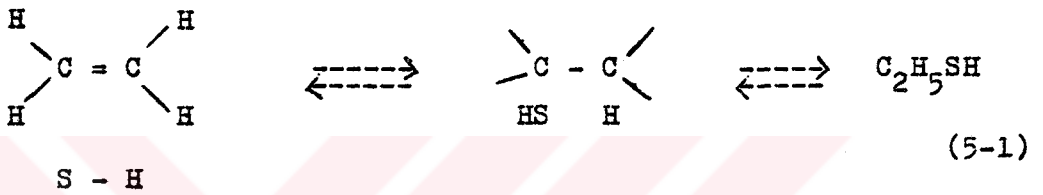
Tablo 4.3. Olefinlere H-SH Katılmasındaki Ürünlerin ΔH_f° Değerleri

Formül	İsim	ΔH_f° (Kcal/mol)	Kaynak
C_2H_5S	Ethantiol	-11,0	(14)
C_3H_8S	2-Propantiol	-18,14	(14)
C_3H_8S	1-Propantiol	-16,03	(15)
$C_4H_{10}S$	1-Butantiol	-23,09	(14)
$C_4H_{10}S$	2-Butantiol	-20,98	(14)
$C_4H_{10}S$	2-Metil, 1-propantiol	-26,14	(15)
$C_4H_{10}S$	2-Metil, 2-propantiol	-23,13	(Bu çalışma)
$C_5H_{12}S$	2-Metil, 2-butantiol	-30,34 ± 0,22	(15)
$C_5H_{12}S$	2-Metil, 1-butantiol	-27,42	(14)
$C_5H_{12}S$	3-Metil, 2-butantiol	-30,22	(Bu çalışma)
$C_5H_{14}S$	2,3 di Metil 2-butantiol	-38,23	(" ")
$C_6H_{14}S$	2,3 di Metil 1-butantiol	-35,13	(" ")
$C_5H_{12}S$	1-Pentantiol	-28,14	(14)
$C_5H_{12}S$	2-Pentantiol	-28,12	(Bu çalışma)
$C_5H_{12}S$	3-Pentantiol	-28,12	(" ")
$C_5H_{10}S$	Siklo pentantiol	-17,82	(" ")
$C_6H_{12}S$	siklo pentantiol	-27,77	(" ")
	2-Me, propan çiklo hekzil-7-tiol	-41,82	(" ")
	2-Me, propan çiklohekzil-8-tiol	-41,82	(" ")
	2-Me Propan Çiklohekzil-3-tiol	-42,78	(" ")

V. OLEFİNLERE H-SH KATILMASI REAKSİYONLARININ YARI İYON ÇİFTİ TEORİSİ İLE AKTİVASYON ENERJİLERİNİN HESABI

5.1. Eten + H-SH Katılması Reaksiyonu

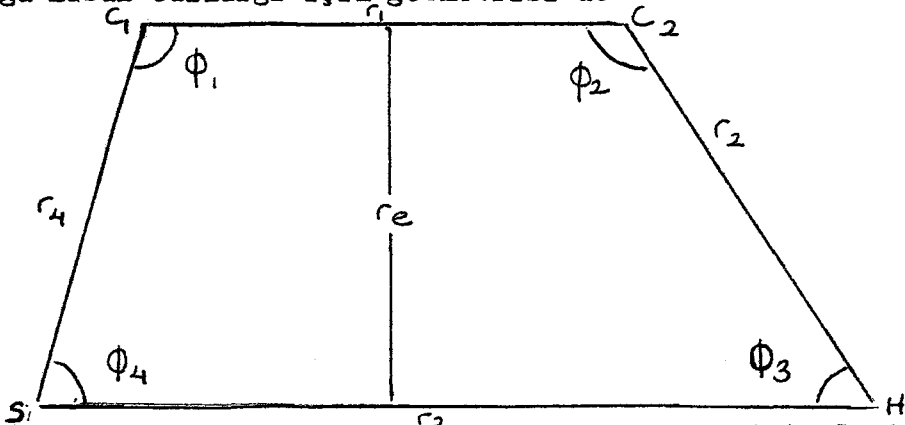
C_2H_4 molekülüne H-SH katılması ile meydana gelen geçiş konumu kompleksi "dört merkezli aktifleşmiş kompleks"tir. Reaksiyon sırasında dört bağ aynı zamanda değişmektedir. H-S ve C=C bağları kırılırken, C - S ve C - H bağları oluşmaktadır.



Bu dört merkezli aktifleşmiş kompleksin geometrisini tam olarak belirleyebilmek için incelenmekte olan reaksiyona "yarı-iyon çifti" teorisi uygulanmıştır.



Dört merkezli bir reaksiyonun geçiş konumu için en uygun modelin reaksiyonun dört merkezinin düzlemsel konveks, rigid bir dörtgenin köşelerinde yer aldığı konum olduğu Bölüm 3'de açıklanmıştır. Reaksiyonda değişime uğrayan bağlar tarafından meydana getirilen dörtgenin düzlemsel olduğu kabul edildiği için geometrisi de



Şekil 5.1. Olefinlere + HSH Katılma Reaksiyonu için Geçiş Konumu

bu dört bağı geçiş konumundaki uzunluklarının ve iç açılarından birinin tam olarak hesaplanması ile belirlenebilir.

Teoriye göre reaksiyon sırasında kırılan bağların polarize oldukları kabul edilir. Reaksiyon sırasında oluşan bağlarda, geçiş konumunda önemli bir bağ mertebesine erişmiş olurlar. Reaksiyon bağ mertebesinin korunumu ile karakterize edilir. Geçiş konumundaki bağ mertebeleri ile kısmi yük ayırım değeri (δ) nın toplamı, başlangıçtaki bağ mertebeleri toplamına eşittir. Kısmi yük ayırım değeri δ 'nın değerinin kırılmakta olan iki bağ içinde aynı olduğu kabul edilir. Fakat değeri değiştirilebilir. Ayrıca Benson ve arkadaşlarının (4,5) önerisine uygun olarak geçiş konumunda kırılan bağların bağ mertebeleri, reaktiflerdeki mertebelerinden 0,5 daha az, oluşan bağların bağ mertebelerinin ise, birbirine eşit olduğu kabul edilmiştir.

5.1.1. Dissosiasyon Enerjisi Hesabı

Eşitlik (5-2)'deki reaksiyonun bağ dissosiasyon enerjisi Johnstons'un (9) geliştirdiği yöntemle bulunmuştur.

5.1.1.1. Karbon-Karbon Çifte Bağının Dissosiasyon Enerjisi

Termokimyasal yöntemler kullanılarak C=C bağının dissosiasyon enerjisi, $D(2)$, hesaplanmıştır.

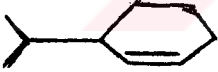


$$D(2) = 2 \Delta H_f (:CH_2) - \Delta H_f (H_2C=CH_2) \quad (5-4)$$

Eşitlik (5-4) deki $D(C=C) = 171$, kcal/mol

olarak alınmıştır.(7). Hesaplamalarda Tablo (5.1) deki dissosiasyon enerjilerinden yararlanılmıştır.

Tablo 5.1 Bazı Olefinlerin C=C çifte bağ dissosiasyon enerjisi

Olefin	$D_d(\text{C}=\text{C})$ (kcal/mol)	Kaynak
C_2H_4	171,1	(7)
C_3H_8	164,0	
1- C_4H_8	164,0	
2- C_4H_8	168,4	
1- C_4H_8	159,2	
i- C_5H_{10}	164,0	
2- C_5H_{10}	168,4	
2-Me, 2-Buten	158,3	
2-Me, 1-buten	159,2	
2,3 di Me, 2-buten	147,9	
2,3 di Me, 1-buten	159,2	
Cyclo penten	168,4	
Cyclo hekzen	168,4	
	168,4	
	158,3	

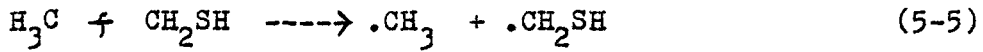
Tablo 5.2 Eten+HSH Katılma Reaksiyonuna Ait Radikallerin Oluşum Isıları

Radikal	ΔH_{f298}^0 (kcal/mol)	Kaynak
. CH ₃	34	(12)
. $\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \end{array}$	34	(12)
. $\begin{array}{c} \\ \text{CH} \\ \end{array}$	34	(12)
. C $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	33	(12)
. H	52,1	(12)
. SH	34,6 ±4	(13)
. CH ₂ SH	38,62	(Bu çalışma)
. CH ₂ CHSH	32,97	(" ")

Bu tablodaki radikallerin oluşum ısıları Tablo 4.1 ve 4.2 deki grupların oluşum ısılarından hesaplanmıştır.

5.1.1.2. Karbon-Karbon Tek Bağının Dissosiasyon Enerjisi

Dört merkezli geçiş konumu kompleksindeki C - C tek bağının dissosiasyon enerjisi; D(1), termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(1) = \Delta H_f(\cdot\text{CH}_3) + \Delta H_f(\cdot\text{CH}_2\text{SH}) - \Delta H_f(\text{H}_3\text{CCH}_2\text{SH}) \quad (5-6)$$

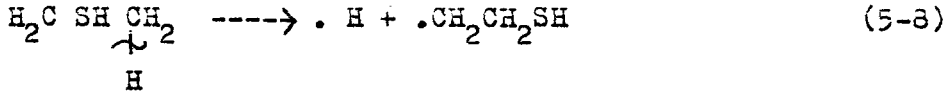
Eşitlik (5-6) deki, D(1) : 83,62 kcal/mol olarak bulunmuştur. Radikallerin oluşum ısıları $\Delta H_f(\cdot\text{CH}_3)$ ve $\Delta H_f(\cdot\text{CH}_2\text{SH})$ sırasıyla 34 ve 38,62 kcal/mol olarak grup toplanabilirliği ile hesaplanmıştır. Bu hesaplamalardaki sonuçlar ise Tablo 5.2 den alınmıştır. $\Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_5\text{SH})$ ise Tablo 4.3 den alınmıştır. Hesaplanan karbon-karbon tek bağ ve gıfte bağ dissosiasyon enerjileri eşitlik (3-8) de yerine konularak P parametresi;

$$P = \ln (171,1 / 83,62) / \ln 2 = 1,0329 \quad (5-7)$$

olarak bulunmuştur.

5.1.1.3. Karbon-Hidrojen Bağının Dissosiasyon Enerjisi

Bu defa dört merkezli geçiş konumu kompleksindeki C - H bağının dissosiasyon enerjisi, D(2); termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(2) = \Delta H_f(\cdot \text{H}) + \Delta H_f(\cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}) - \Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}) \quad (5-9)$$

Eşitlik (5-9) daki D(2) = 96,07 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Radikallerin oluşum ısıları, $\Delta H_f(\cdot \text{H})$, $\Delta H_f(\cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH})$ sırasıyla 52,1, -32,97 kcal/mol olarak bulunmuştur. Bu radikallerin oluşum ısıları Tablo 5.2 den alınmıştır. Grup toplanabilirliği yöntemi ile hesaplanmıştır. Grupların oluşum ısıları Tablo 4.1 de listelenmiştir.

$\Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_5\text{SH})$: oluşum ısısı Tablo 4.3 den alınmıştır. Bulunan bu dissosiasyon enerjisi eşitlik (3-7) de yerine konularak;

$$P = \frac{0,26 \ln (96,07 / 0,038)}{2,99-1,09} = 1,0721 \quad (5-10)$$

bulunmuştur. Eşitlik (3-7) mertebesi (n) ($n < 1$)'den küçük olan C-S, C-H, H-S bağlarının parametrelerin hesabında kullanılır (5). ξ_x , R_x , r_s değerleri Tablo 5.3 ve 5.4'den alınmıştır.

Tablo 5.3 İki Atom Arasındaki Tek Bağ Uzunlukları

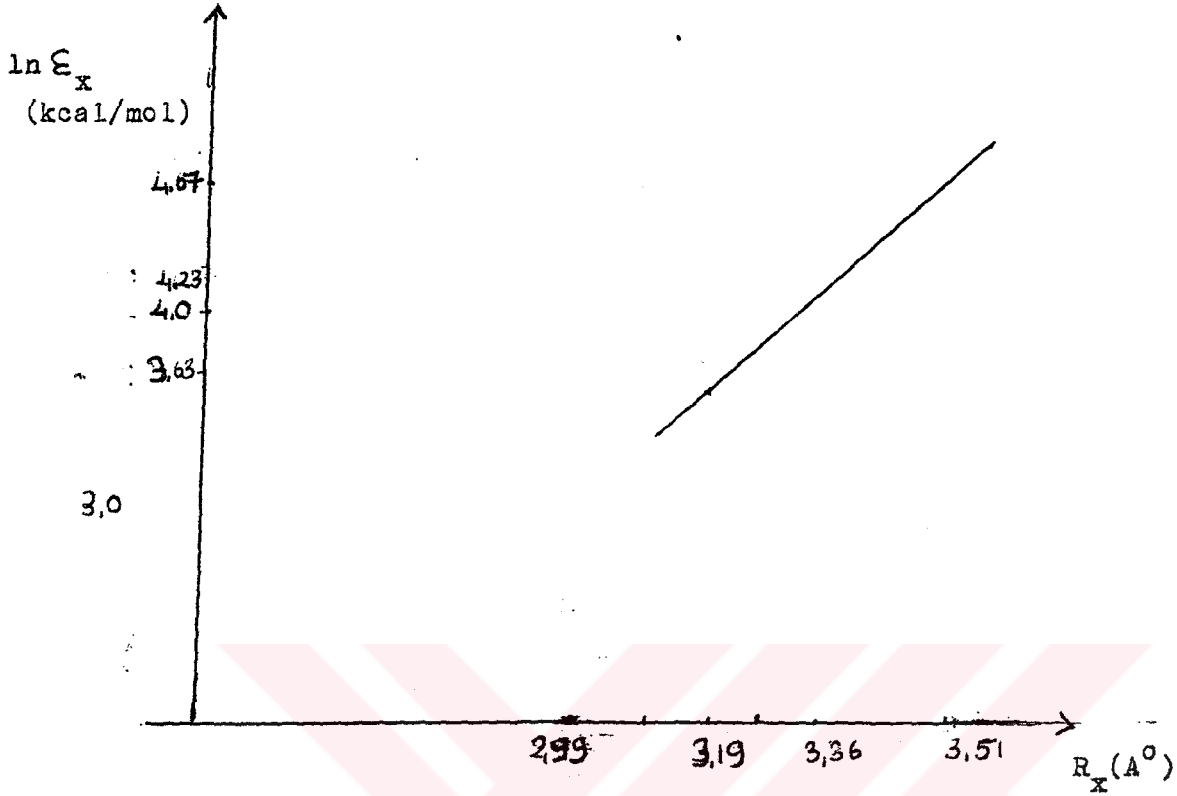
Bağ	Bağ uzunluğu (Å)
C-H	1,09
C-S	1,81
H-S	1,33

Tablo 5.2 de görülen bağlara karşı gelen asalgaz benzerleri C-H için He-Ne, C-S'nün ise Ne-Ar ve H-S için He-Ar'dur. Bulunan bu değerler sabit olup tüm reaksiyonlarda kullanılmıştır.

Tablo 5.4. Asalgaz Kütlelerinin ξ_x ve R_x Değerleri

Bağ	ξ_x (kcal/mol)	R_x (A°)	Kaynak
He-He	0,020	2,89	(17)
He-Ne	0,038	2,99	(17)
Ar-He	0,069	3,36	(17)
Ne-Ne	0,071	3,19	(17)
Ne-Ar	0,087	3,51	(Bu çalışma)

Neon-Neon asalgaz kümesi için $R_{\text{Ne-Ne}} = 3.19 \text{ A}^\circ$ olduğundan $R_{\text{Ne}} = 1.595 \text{ A}^\circ$ dır. Helyum-Helyum asal gaz kütleleri için ise $R_{\text{He-He}} = 2.89 \text{ A}^\circ$ dur. Buradan da $R_{\text{He}} = 1.445 \text{ A}^\circ$ olarak bulunmuştur. Tablo 5.4 deki $R_{\text{He-Ar}}$ ve yukarıdaki değerlerden yararlanılarak hesaplarda kullanılan $R_{\text{Ne-Ar}} = 3,51 \text{ A}^\circ$ olduğu saptanmıştır. Aynı asal gaz kümesi için değeri ise $R_x - \ln \xi_x$ grafiğinden $\text{Ne-Ar} = 0,087 \text{ kcal/mol}$ olarak bulunmuştur.



Grafik 5.1. Asal gaz kümelerinin $R_x - \ln E_x$ grafiği

5.1.1.4 Hidrojen-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi

Dört merkezli geçiş konumu kompleksindeki H-S bağının dissosiasyon enerjisi termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



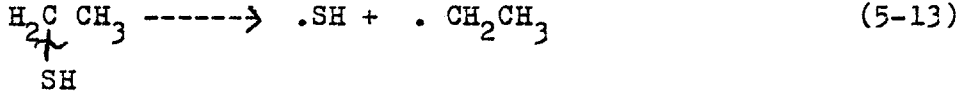
Eşitlik (5-11) deki $D(3) = 92 \pm 1 \text{ kcal/mol}$ dur. (19) ve sabit bir değerdir, tüm çalışma yapılan olefinler için kullanılmıştır. Eşitlik (3-7) den P parametresi;

$$P = \frac{0,26 \ln(92)/0,069}{3,36 - 1,33} = 0,9215 \quad (5-12)$$

olarak bulunmuştur. E_x , R_x , r_s değerleri Tablo 5.3 ve 5.4 den alınmıştır.

5.1.1.5. Karbon-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi

Dört merkezli geçiş konumu kompleksindeki C-S bağının dissosiasyon enerjisi termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(4) = \Delta H_f (\cdot \text{SH}) + \Delta H_f (\cdot \text{CH}_2\text{CH}_3) - \Delta H_f (\text{H}_2\text{CSHCH}_3) \quad (5-14)$$

$$\text{Eşitlik (5-13) deki } D(4) = 71 \text{ kcal/mol} \quad (13)$$

literatürden alınmıştır. P parametresi ise eşitlik (3-7) kullanılarak hesaplanmıştır;

$$P = \frac{0,26 \ln (71/0,087)}{3,51 - 1,81} = 1,0253 \quad (5-15)$$

E_x , R_x , r_s değerleri Tablo 5.3 ve 5.4 den alınmıştır.

5.1.2. δ 'nın Hesaplanması

δ 'nın değeri Bölüm 3.4 deki dengeleme düşüncesine göre hesaplanmıştır.

Eşitlik (5-2)'deki reaksiyonun aktivasyon enerjisi zıt yöndeki E_{el} (18) eliminasyon reaksiyonunun literatürde mevcut olan aktivasyon enerjisi $E_{el} = 55 \text{ kcal/mol}$ dür. Bu reaksiyonun zıt yönündeki dışarılama reaksiyonu için, ΔH_{e1} reaktif ve ürünlerin oluşum ısılarından yararlanarak, $\Delta H_f(\text{H}_2\text{S})$; $\Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_4)$ ve $\Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_5\text{SH})$ sırasıyla -4,9, 12,52 ve -11,0 kcal/mol olarak (19) alınmıştır. Buradan ΔH_{e1} : 18,62 kcal/mol katılma reaksiyonunun aktivasyon enerjisi, E_{ad} , 36,38 kcal/mol bulunmuştur.

Benson ve arkadaşlarının (4,5) önerilerine uygun olarak geçiş konumunda kırılan bağların bağ mertebeleri, reaktiflerdeki mertebelerinden 0,5 daha az oluşan bağ mertebelerinin ise birbirine eşit olduğu kabul edilmiştir. Şekil 5.1'e göre bu yaklaşımlar aşağıda olduğu gibi

özetlenmiştir.

$$n_1 = n_1^0 - 0,5 = 2 - 0,5 = 1,5 \quad (5-16)$$

$$n_3 = n_3^0 - 0,5 = 1 - 0,5 = 0,5 \quad (5-17)$$

δ 'nın değeri Bölüm 3. de açıklandığı gibi deneme ve yanılma yöntemi ile bulunmuştur. $E_{ad} : 36,38 \text{ kcal/mol}$, $E_d : -5,9450 \text{ kcal/mol}$ ise buradan $\delta_{SH}^e : 0,2122$ olarak bulunur. Eşitlik (3-5) bu değer yerine konularak;

$$n_f = n_2 = n_4 = (1 - 2 \times 0,2122) / 2 = 0,2878 \quad (5-18)$$

bulunur.

Geçiş konumundaki bağ uzunlukları ile bağ mertebeleri arasındaki ilişki Bölüm 3.1 de açıklandığı gibi Pauling kuralı ile hesaplanmıştır.

C-H, H-S ve C-S bağlarının tek bağ uzunlukları, C-C bağının geçiş konumundaki bağ uzunluğu ve kısmi yük ayırım değeri δ 'dan oluşan bilgisayar giriş bilgileri Tablo 5.5 de gösterilmiştir.

Tablo 5.5 Etan + HSH Katılma Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi İçin Bilgisayar Giriş Bilgileri

r_1	1,439
r_2	1,09
r_3	1,336
r_4	1,83
δ	0,2122

"r" ler $\text{\AA}$ cinsinden bağ uzunluklarını göstermektedir. δ elektrik yük birimleri cinsindendir.

CC bağının geçiş konumundaki uzunluğu C_2H_4 ve $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ deki değerleri arasında $1,439 \text{ \AA}$ olarak kabul edilmiştir. Bilgisayar bu giriş bilgilerini kullanarak diğer bağların geçiş konumundaki uzunluklarını, dört-

genin iç açılarını, kırılmakta olan bağlar arasındaki maksimum uzaklığı ve dipol enerjisini hesaplamıştır. Bilgisayardan elde edilen sonuçlar Tablo 5.6 da gösterilmiştir.

Tablo 5.6 Eten + HSH Katılma Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi İçin Bilgisayar Sonuçları

R_1^*	1,439	$\emptyset_1$	81,13
R_2^*	1,413	$\emptyset_2$	99,00
R_3^*	1,516	$\emptyset_3$	109,85
R_4^*	2,1538	$\emptyset_4$	70,01
r_e	1,7838	E_D	-5,9450

R^* : Geçiş konumundaki bağ uzunlukları Å

$\emptyset$: Dörtgenin iç açıları, derece

r_e : Kırılmakta olan iki bağ arasındaki maksimum uzaklık

E_D : Dipol enerjisi.

5.1.3. Aktivasyon Enerji Hesabı

Reaksiyonun aktivasyon, enerjisi Yarı-iyon çifti teorisine göre hesaplanmıştır. Teoriye göre;

$$E_a = \sum_{i=1}^4 E_i + E_{dip} \quad (5-19)$$

dır. Bu eşitlikte E_a aktivasyon enerjisini, E_{dip} ise dipol enerjisini göstermektedir. Dört bağın enerji katkıları olan E_i 'ler eşitlik(3-9) un kullanılması ile hesaplanmıştır. Hesap yapılırken daha önce bulunmuş olan bağ mertebeleri ve p parametreleri kullanılmıştır. Bağ disosiasyon enerjileri literatürden alınmış veya termokimyasal yöntemlerle kullanılarak bulunmuştur. Tek bağların p parametreleri eşitlik (3-7)

kullanılması ile hesaplanmıştır. H-S asalgaz benzeri He-Ar C-H'nın He-Ne ve C-S'nın ise Ne-Ar dur. Bu ikili gaz kümelerinin bağ uzunlukları, Lennörd-Jones çukur derinlikleri (17) elde edilmiştir. Eşitlik (3-27) yardımı ile de reaksiyonun aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Eşitlik (3-9) kullanılarak dört bağın enerjiye katkısı hesaplanmıştır.

$$E_{CC} = -83,62 (1,5^{1,0329} - 2^{1,0329}) = 43,98 \quad (5-20)$$

$$E_{CH} = -96,07 (0,28781^{1,0721}) = -25,27 \quad (5-21)$$

$$E_{HS} = -92 (0,5^{0,9215} - 1) = 43,42 \quad (5-22)$$

$$E_{CS} = -71 (0,2878^{1,0253}) = -19,80 \quad (5-23)$$

Hesaplanan değerler Tablo 5.7 de özetlenmiştir.

Tablo 5.7 Eten + HSH Katılma Reaksiyonu İçin Enerji Katkılarının Sonucu

Bağ i	Pi	-Di	Ei
C-C	1,0329	83,62	43,98
C-H	1,0721	96,07	25,27
H-S	0,9215	92	43,42
C-S	1,0253	71	-19,80

Bütün enerji değerleri kcal/mol dur.

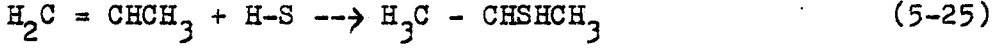
Eşitlik (3-27) kullanılması ile Etene Hidrojensülfür katılma reaksiyonunun aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

$$E_{ad} = 42,33 - 5,9450 = 36,38 \quad \text{kcal/mol} \quad (5-24)$$

olarak bulunmuştur.

5.2. Propen^d + H-SH Katılması

Bölüm 5.1 de açıklandığı gibi propene hidrojen sülfür katılması ile meydana gelen geçiş konumu kompleksi "dört merkezli aktifleşmiş komplekstir".



Bu dört merkezli aktifleşmiş kompleks geometrisini açıklamak için reaksiyona Bölüm 3.de verilmiş olan "yarı -iyon çifti" teorisi uygulanmıştır.(d: Markovnikov Katılması.)

Tablo 5.8 Propen^d +HSH Katılma Reaksiyonuna Ait Radikallerin Oluşum Isıları

Radikal	$\Delta H_f_{298}^\circ$ (kcal/mol)	Kaynak
. CH ₃	34	(12)
. CHSHCH ₃	28,52	(Bu çalışma)
. H	52,1	(12)
. CH ₂ CHSHCH ₃	25,88	(Bu çalışma)
. SH	34,6 ± 4	(13)
CH ₃ CHCH ₃	13,8	(Bu çalışma)

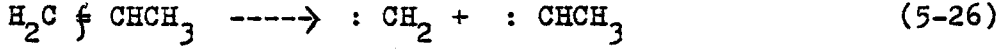
Bu tablodaki radikallerin oluşum ısıları tablo 4.1 ve 4.2 deki grupların oluşum ısılarından hesaplanmıştır.

5.2.1. Dissosiasyon Enerjisi Hesabı

Eşitlik (5-25)'deki reaksiyonun bağ dissosiasyon enerjileri eşitlik (3-6)'dan hesaplanmıştır.

5.2.1.1. Karbon-Karbon Çifte Bağı Dissosiasyon Enerjisi

Termokimyasal yöntemler kullanılarak C = C bağının dissosiasyon enerjisi, D(2), hesaplanmıştır.

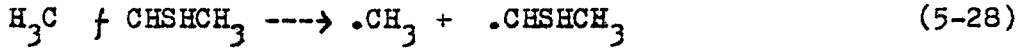


$$D(2): \Delta H_f(\text{:CH}_2) + \Delta H_f(\text{:CHCH}_3) - \Delta H_f(\text{H}_2\text{C} = \text{CHCH}_3) \quad (5-27)$$

Eşitlik (5-27) deki dissosiasyon enerjisi, D(2): 164,0 kcal/mol olarak Tablo 5.1'den alınmıştır.

5.2.1.2. Karbon-Karbon Tek Bağının Dissosiasyon Enerjisi

Dört merkezli geçiş konumu kompleksindeki C-C tek bağının dissosiasyon enerjisi, D(1), Bölüm 4.de açıklanan termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(2) = \Delta H_f(\cdot\text{CH}_3) + \Delta H_f(\cdot\text{CHSHCH}_3) - \Delta H_f(\text{H}_3\text{CCHSHCH}_3) \quad (5-29)$$

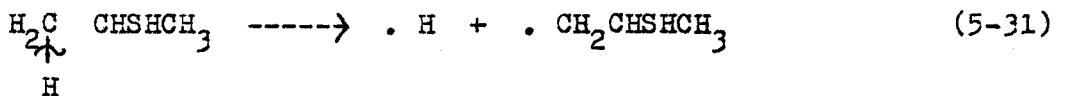
Eşitlik (5-29) daki D(1): 80,66 kcal/mol olarak bulunmuştur. Radikallerin oluşum ısıları $\Delta H_f(\cdot\text{CH}_3)$, $\Delta H_f(\cdot\text{CHSHCH}_3)$ sırasıyla 34 ve 28,52 kcal/mol olarak grup toplanabilirliği ile hesaplanmıştır. Bu hesaplamalardaki sonuçlar ise Tablo 5.7 den alınmıştır. $\Delta H_f(\text{CH}_3\text{CHSHCH}_3)$ tablo 4.3 den alınmıştır. Hesaplanan karbon-karbon tek bağ ve çifte bağ dissosiasyon enerjileri eşitlik (3-8) de yerine konularak P parametresi;

$$P_1 = \ln(164/80,66) / \ln 2 = 1,0237 \quad (5-30)$$

olarak bulunmuştur.

5.2.1.3. Karbon-Hidrojen Bağının Dissosiasyon Enerjisi

C-H bağının dissosiasyon enerjisi, D(2)', Bölüm 4.de açıklanan termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(2) = \Delta H_f(\cdot\text{H}) + \Delta H_f(\cdot\text{CH}_2\text{CHSHCH}_3) - \Delta H_f(\text{H}_3(\text{CHSHCH}_3)) \quad (5-32)$$

Eşitlik (5-32) deki $D(2')$: 96,12 kcal/ mol olarak bulunmuştur. Radikallerin oluşum ısıları $\Delta H_f(.H)$ $\Delta H_f(.CH_2CHSHCH_3)$ sırasıyla (52,11),(25,88) kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Bu radikallerin oluşum ısıları Tablo 5.8 den alınmıştır. Grup toplanabilirliği ile hesaplanmıştır. Grupların oluşum ısıları Tablo 4.1 de listelenmiştir. $\Delta H_f (CH_3CHSHCH_3)$ ise Tablo 4.3'den alınmıştır. Bulunan bu dissosiasyon enerjisi eşitlik (3-7) de yerine konularak;

$$P = \frac{0,26 \ln (96,12/0,038)}{2,99 - 1,09} = 1,0722 \quad (5-33)$$

bulunmuştur.

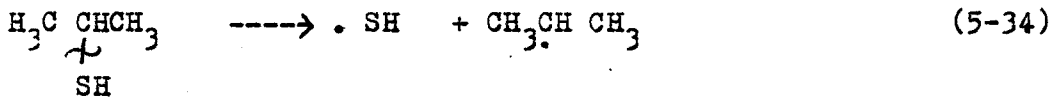
ξ_x , R_x , r_s değerleri Tablo 5.3 ve 5.4 den alınmıştır.

5.1.2.4. Hidrojen-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi

H-S bağının dissosiasyon enerjisi $D(3)$ Bölüm 5.1.1.4. de hesaplanmıştır. $D(3)$ 92 kcal/mol P : 0,9215 dir.

5.1.2.5. Karbon-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi

C-S bağının dissosiasyon enerjisi $D(4)$ termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(4) = \Delta H_f (.SH) + \Delta H_f (CH_3\dot{C}HCH_3) - \Delta H_f (H_3CCHSHCH_3) \quad (5-35)$$

Eşitlik (5-35) deki $D(4)$: 67,94 kcal/mol olarak bulunmuştur. Radikallerin oluşum ısıları Tablo 5.8 den alınmıştır. Grup toplanabilirliği ile hesaplanmıştır. Grupların oluşum ısıları değeri Tablo 4.1 de verilmiştir. $\Delta H_f (H_3CCHSHCH_3)$ değeri ise Tablo 4.3'den alınmıştır. P parametresi ise eşitlik (3-7) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$P = 0,26 \frac{\ln (67,94/0,087)}{3,51 - 1,81} = 1,0186 \quad (5-36)$$

ϵ_x , R_x , r_s değerleri Tablo 5.3 ve 5.4'den alınmıştır.

5.2.1. S 'nın Hesaplanması

S_e 'nin değeri Bölüm 3.4 deki dengeleme düşüncesine göre hesaplanmıştır. Eşitlik (5-25)'deki, S^{ol} , nin değeri ise; aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır.

$$S_x^{ol} = S_x^e - \beta(P_x^{ol} - P_x^e) \quad (5-37)$$

Burada;

S_x^{ol} ve P_x^{ol} reaksiyon eşitlik (5-25)'e S_x^e ve P_x^e eşitlik (5-2) reaksiyonuna aittir. S_x^e ve P_x^e değeri 0,2122 ve 1,0329 olarak Bölüm 5.1 de hesaplanmıştır. Bu reaksiyondaki eşitlik (5-25) deki reaksiyonun özelliklerine ait çok az çalışma yapıldığı için literatürde bu reaksiyon için aktivasyon enerjisi bulunamamıştır. Bu nedenle β değerinin hesabı basit bir yaklaşımla hesaplanmıştır. Reaksiyon (5-25)'de SH grubu uçta olmayan karbonlara bağlandığından sterik engelleri hesaba katabilmek için β_s değeri kullanılmıştır. Eşitlik (3-33)'den hesaplanmıştır.

$$\beta_s = -0,2160 + 0,9204 r_x^e \quad (5-38)$$

Birinci yaklaşım;

$x = SH$ olduğu durum için r_{Cl}^e ile metilmercaptandaki C-S bağının uzunluğu metilklorürdeki C-Cl bağı uzunluğundan olan fazlalığının toplanmasıyla elde edilmiştir. r_{Cl}^e , $0,99 \text{ \AA}$ (16) C-S ve C-Cl bağının uzunluğu sırasıyla 1,815 , 1,782 dir. (16) Buradan r_{SH}^e : 1,023 bulunmuştur. Eşitlik (5-38) de yerine konulmuştur. β_s : 0,725 olarak hesaplanmıştır.

İkinci yaklaşım;

Kükürt ve klor atomların, atom ağırlıkları sırasıyla (32,064), (35,453) atom g/mol dur. Elektronegativiteleri ise sırasıyla 2,5 ve 3,0 dür. (20)

Bu değerler kükürt için diğer halojenlere nazaran birbirine en yakın değerdir. Bundan dolayı olefinlere hidrojen klor reaksiyonları için kullanılan β_s : 0,695 değeri olefinlere hidrojen sülfür katılmasında SH grubu uçda olmayan karbona bağlanan tüm reaksiyonlar için kullanılmıştır. Ayrıca β_s 'nin aktivasyon enerji hesaplarında pek etkisi yoktur. Bunu gösterebilmek için çalışmada birinci yaklaşımdan elde edilen 0,725 değeri ve ikinci yaklaşımla bulunan 0,695[±] 1 alınarak dört ayrı değer için ayrı ayrı hesap yapılmıştır.

Eşitlik (5-25) deki P_x^{ol} : 1,0237 dir. Eşitlik (5-2) deki S_x^e ve P_x^e değeri 0,2122 ve 1,0329 dir. β değerleri 0,695, 0,795, 0,595, 0,725 ise S_x^{ol} değerleri sırasıyla 0,2185, 0,2195, 0,2176, 0,2188 olarak hesaplanmıştır. Bulunan bu değer, eşitlik (3-5)' de yerine konularak;

$$n_f = n_2 = n_4 = (1 - 2 \times 0,2185) / 2 = 0,2815 \quad (5-39)$$

$$n_f = n_2 = n_4 = (1 - 2 \times 0,2195) / 2 = 0,2805 \quad (5-40)$$

$$n_f = n_2 = n_4 = (1 - 2 \times 0,2176) / 2 = 0,2824 \quad (5-41)$$

$$n_f = n_2 = n_4 = (1 - 2 \times 0,2188) / 2 = 0,2812 \quad (5-42)$$

Geçiş konumundaki bağ uzunlukları ile bağ mertebeleri arasındaki ilişki Bölüm 3.1 de açıklandığı gibi Pauling kuralı ile hesaplanmıştır.

C-H bağının, H-S ve C-S bağlarının tek bağ uzunlukları C-C bağının ge-(16,21) çiş konumundaki bağ uzunluğu ve dört ayrı $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$ değerlerinden elde edilen kısmi yük ayırım değerleri S 'dan oluşan bilgisayar giriş bilgileri ortak olan Tablo 5.9 da gösterilmiştir.

Tablo 5.9 Propen^d + HSH Katılma Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi
İçin Bilgisayar Giriş Bilgileri

	β_1	β_2	β_3	β_4
r_1	1,438	1,438	1,438	1,438
r_2	1,09	1,09	1,09	1,09
r_3	1,336	1,336	1,336	1,336
r_4	1,815	1,815	1,815	1,815
S	0,2185	0,2195	0,2176	0,2188

"r" ler A^o cinsinden bağ uzunluklarını göstermektedir. elektrik yük birim cinsindendir.

C-C bağının geçiş konumundaki uzunluğu C₃H₆ C₃H₇SH deki değerleri (16,21) sında 1,438 A^o olarak alınmıştır. Bilgisayar bu giriş bilgileri kullanarak diğer bağların geçiş konumundaki uzunluklarını dörtgenin iç açılarını kırılmakta olan bağlar arasındaki maksimum uzaklığı ve dipol enerjisini hesaplamıştır. Bilgisayardan elde edilen sonuçlar Tablo 5.10 da özetlenmiştir.

β_1^* : 0,69 değeri için

β_2^* : 0,795 değeri için

β_3^* : 0,595 değeri için

β_4^* : 0,725 değeri için

Tablo 5.10 Propen^d +HSH Katılma Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi İçin Bilgisayar Sonuçları

	β_1	β_2	β_3	β_4
R_1^*	1,439	1,439	1,439	1,439
R_2^*	1,419	1,420	1,418	1,419
R_3^*	1,516	1,516	1,516	1,516
R_4^*	2,144	2,145	2,143	2,144
r_e	1,782	1,783	1,781	1,782
ϕ_1	81,93	81,53	81,93	81,93
ϕ_2	98,00	98,00	98,00	98,00
ϕ_3	110,25	110,25	110,25	110,25
ϕ_4	69,81	69,81	69,81	69,81
E_D	-6,2678	-6,3155	-6,2250	-6,2821

R , A° ϕ_1 derece R_e , A° ve E_D kcal/mol cinsindendir.

5.2.3. Aktivasyon Enerji Hesabı

Bölüm 5.1.3. de aktivasyon enerji hesabı açıklanmıştır. Eşitlik (5-19) dan hesaplanmıştır. Eşitlik (3-9) kullanılarak dört bağın enerjiye katkısı hesaplanmıştır. Dört ayrı değerinden $E_{i\beta_1}$, $E_{i\beta_2}$, $E_{i\beta_3}$, $E_{i\beta_4}$ değerleri hesaplanmış ve ortak Tablo 5.11 de sonuçlar özetlenmiştir. Dissosiasyon enerjileri ve P parametreleri Bölüm 5.2.1'den alınmıştır. Bağ mertebeleri (5-16), (5-17), (5-39), (5-40), (5-41), (5-42) bulunmuştur.

Tablo 5.11 Propen^d +HSH Katılma Reaksiyonu İçin Enerji Katkılarının
Sonucu

Bag i	P _i	-D _i	E _{iβ₁}	E _{iβ₂}	E _{iβ₃}	E _{iβ₄}
C-C	1,0237	80,66	41,94	41,94	41,94	41,94
C-H	1,0721	96,12	-24,69	-24,59	-24,77	-24,66
H-S	1,9215	92,0	43,42	43,42	43,42	43,42
C-S	1,0186	67,94	-18,97	-18,61	-18,74	-18,65

Eşitlik (3-27) kullanılması ile Propene hidrojen-sülfür katılma reaksiyonunun aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

$$E_{ad\beta_1} = 42,0 - 6,2678 = 35,73 \quad (5-43)$$

$$E_{ad\beta_2} = 42,16 - 6,3155 = 35,84 \quad (5-44)$$

$$E_{ad\beta_3} = 41,85 - 6,2250 = 35,62 \quad (5-45)$$

$$E_{ad\beta_4} = 42,04 - 6,2821 = 35,75 \quad (5-46)$$

olarak bulunmuştur.

$E_{i\beta_1}$: 0,695 değerine karşılık gelen enerji katkıları

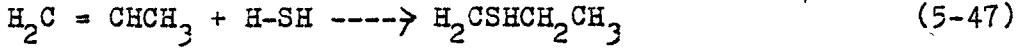
$E_{i\beta_2}$: 0,795 değerine karşılık gelen enerji katkıları

$E_{i\beta_3}$: 0,595 değerine karşılık gelen enerji katkıları

$E_{i\beta_4}$: 0,725 değerine karşılık gelen enerji katkıları

5.3. Propen^e + H-SH Katılması

Bölüm 5.1'de açıklanmış olan bilgilere dayanılarak propene hidro-jensülfür katılması ile meydana gelen geçiş konumu kompleksi "dört merkezli aktifleşmiş" komplekstir.



Bu dört merkezli aktifleşmiş kompleksin geometrisi şekil 5.1 de gösterilmiştir. Eşitlik (5-47)deki reaksiyonun geometrisinin belirlenmesi için Bölüm 3.de açıklanmış olan "yarı-iyon çifti" teorisi uygulanmıştır.

(e: Anti-Markovnikov katılması.)

5.3.1. Dissosiasyon Enerji Hesabı

Eşitlik (5-47) deki reaksiyonun bağ dissosiasyon enerjileri eşitlik (3-6) dan hesaplanmıştır.

Tablo 5.12 Propen^e + HSH Katılma Reaksiyonuna Ait Radikallerin Oluşum Isıları

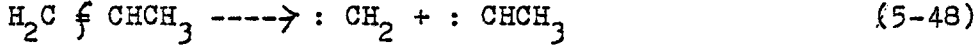
Radikal	$\Delta H_f^o_{298}$ (kcal/mol)	Kaynak
. CH ₂ SH	38,62	(Bu çalışma)
. CH ₂ CH ₃	23,9	(Bu çalışma)
. H	52,1	(12)
H ₂ CSH .CHCH ₃	22,87	(Bu çalışma)
. SH	34,6 + 4	(13)
. CH ₂ CH ₂ CH ₃	18,95	(Bu çalışma)

Bu tablodaki radikallerin oluşum ısıları, Tablo 4.1 ve 4.2 deki grup ve radikallerin oluşum ısılarından hesaplanmıştır.

5.3.1.1. Karbon-Karbon Çifte Bağı Dissosiasyon Enerjisi

Termokimyasal yöntemler kullanılarak C = C bağının dissosiasyon

enerjisi, D(2), hesaplanmıştır.

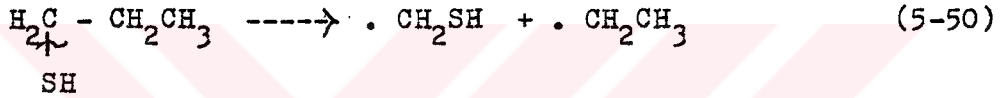


$$D(2) = \Delta H_f (: \text{CH}_2) + \Delta H_f (: \text{CHCH}_3) - \Delta H_f (\text{H}_2\text{C} = \text{CHCH}_3) \quad (5-49)$$

Eşitlik (5-49) daki dissosiasyon enerjisi D(2): 164 kcal/mol olarak Tablo 5.1 den alınmıştır.

5.3.1.2. Karbon-Karbon Tek Bağının Dissosiasyon Enerjisi

Dört merkezli geçiş konumu kompleksindeki C-C tek bağının dissosiasyon enerjisi, D(1), Bölüm 4.de açıklanan termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(1) = \Delta H_f (\cdot \text{CH}_2\text{SH}) + \Delta H_f (\cdot \text{CH}_2\text{CH}_3) - \Delta H_f (\text{H}_2\text{CSHCH}_2\text{CH}_3) \quad (5-51)$$

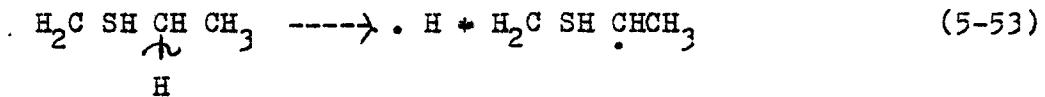
Eşitlik (5-51) daki D(1): 78,55 kcal/mol olarak bulunmuştur. Radikallerin oluşum ısıları $\Delta H_f(\cdot \text{CH}_2\text{CH}_3)$ ve $\Delta H_f(\cdot \text{CH}_2\text{SH})$ Tablo 5.12 den, $\Delta H_f(\text{H}_2\text{CSHCH}_2\text{CH}_3)$ değeri ise Tablo 4.3'den alınmıştır. Karbon tek bağ ve çifte bağ dissosiasyon enerjileri p parametresi;

$$P = \ln (164/78,55) / \ln 2 = 1,0620 \quad (5-52)$$

olarak bulunmuştur.

5.3.1.3. Karbon-Hidrojen Bağının Dissosiasyon Enerjisi

C-H bağının dissosiasyon enerjisi, D(2), Bölüm 4.de açıklanan termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(2) = \Delta H_f (\cdot \text{H}) + \Delta H_f (\text{H}_2\text{CSH}\dot{\text{C}}\text{HCH}_3) - \Delta H_f (\text{H}_2\text{C} \text{ SH } \text{CH}_2\text{CH}_3) \quad (5-54)$$

Eşitlik (5-54) daki D(2): 91 kcal/mol bulunmuştur. Radikallerin oluşum

ısıları $\Delta H_f(.H)$ ve $H_f(H_2C \cdot SH \cdot CHCH_3)$ Tablo 5.12 den, $H_f(H_2CSHCH_2CH_3)$ ise Tablo 4.3'den alınmıştır.

Bulunan bu dissosiasyon enerjisi eşitlik (3-7) de yerine konularak;

$$P = \frac{0,26 \ln (91/0,037)}{2,99 - 1,09} = 1,0647 \quad (5-55)$$

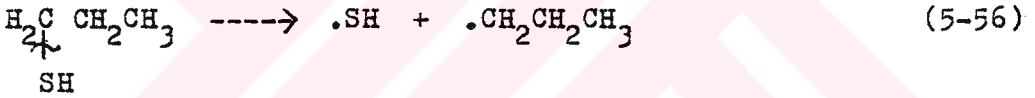
hesaplanmıştır. $\mathcal{E}_x$, R_x , r_s değerleri Tablo 5.3 ve 5.4 den alınmıştır.

5.3.1.4. Hidrojen-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi

H-S bağının dissosiasyon enerjisi, D(3), Bölüm 5.1.1.4. hesaplanmıştır. D(3): 92 kcal/mol P: 0,9215 dir.

5.3.1.5. Karbon-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi

C-S bağının dissosiasyon enerjisi, D(4), termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(4) = \Delta H_f(.SH) + \Delta H_f(.CH_2CH_2CH_3) - \Delta H_f(H_2CSHCH_2CH_3) \quad (5-57)$$

Eşitlik (5-57) deki D(4): 70,98 kcal/mol olarak bulunmuştur. Radikallerin oluşum ısıları $\Delta H_f(.SH)$ ve $\Delta H_f(.CH_2CH_2CH_3)$ Tablo 5.12 den, $\Delta H_f(H_2CSHCH_2CH_3)$ Tablo 4.3 den alınmıştır. P parametresi ise Eşitlik (3-7) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$P = \frac{0,26 \ln (70,98/0,087)}{3,51 - 1,81} = 1,0253 \quad (5-58)$$

$\mathcal{E}_x$, R_x , r_s değerleri Tablo 5.3 ve 5.4 den alınmıştır.

5.3.2. δ 'nın Hesaplanması

δ 'nin değeri Bölüm 3.4'deki dengeleme düşüncesine göre hesaplanmıştır. Eşitlik (5-47) deki δ_x^{ol} 'nin değeri ise eşitlik (5-37) ile he-

saplanmıştır. S_x^e ve P_x^e değeri sırasıyla, 0,2122, 1,0329 olarak Bölüm 5.1 de hesaplanmıştır. Eşitlik (5-47) deki P_x^{ol} 1,0620 bulunmuştur. Bu reaksiyonda uç karbon atomuna katılan x grubu polar olmadığı için $\beta = 0,415$ dir. (7). Bu değerlerin eşitlik (5-37) de kullanılması ile S_x^{ol} : 0,2001 hesaplanmıştır. Bu değeri eşitlik (3-5) de yerine konularak;

$$n_f = n_2 = n_4 = (1 - 2 \times 0,2001)/2 = 0,2999 \quad (5-59)$$

olarak bulunmuştur. Bölüm 5.1.2. de açıklanan geçiş konumu özelliklerine bağlı olarak hazırlanmış bilgisayar giriş bilgileri Tablo 5.1.3 de gösterilmiştir.

Tablo 5.1.3: $\text{Propen}^e + \text{HSH}$ Katılma Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi İçin Bilgisayar Giriş Bilgileri

r_1	1,438
r_2	1,09
r_3	1,336
r_4	1,815
δ	0,2001

"r" ler A^0 cinsinden bağ uzunluklarını göstermektedir. elektrik yük birim cinsindendir.

Bağ uzunlukları (22) alınmıştır. CC bağının geçiş konumundaki uzunluğu C_3H_6 ve C_3H_7SH daki değerleri arasında 1,438 olarak kabul edilmiştir. Bilgisayar bu bilgileri kullanarak diğer bağların geçiş konumundaki uzunluklarını, dörtgenin iç açılarını, kırılmakta olan bağlar arasındaki maksimum uzaklığı ve dipol enerjisini hesaplamıştır.

Tablo 5.14 Propen^e + HSH Katılma Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi İçin Bilgisayar Sonuçları

R ₁	1,439	Ø ₁	81,93
R ₂	1,403	Ø ₂	98,00
R ₃	1,516	Ø ₃	110,25
R ₄	2,128	Ø ₄	69,81
r _e	1,765	E _d	-5,4051

R: A° Ø : derece r_e: A° E_d kcal/mol cinsindendir.

5.3.3. Aktivasyon Enerji Hesabı

Bölüm 5.1.3 de aktivasyon enerji hesabı açıklanmıştır. Eşitlik (5-19) dan hesaplanmıştır. Eşitlik (3-9) kullanılarak dört bağın enerjiye katkısı hesaplanmıştır.

$$E_{CC} = - 78,55 (1,5^{1,0620} - 2^{1,0620}) = 43,20 \quad (5-60)$$

$$E_{CH} = -91 (0,2999)^{1,0647} = -25,24 \quad (5-61)$$

$$E_{HS} = -92 (0,5^{0,9215} - 1) = 43,42 \quad (5-62)$$

$$E_{CS} = - 70,98(0,2999)^{1,0253} = -20,64 \quad (5-63)$$

Tablo 5.15 Pröpen^e + HSH Katılma Reaksiyonu İçin Enerji Katkılarının Sonucu

Bag i	P _i	-D _i	E _i
C-C	1,0620	78,55	43,20
C-H	1,0647	91,0	-25,24
H-S	0,9215	92,0	43,42
C-S	1,0253	70,98	-20,64

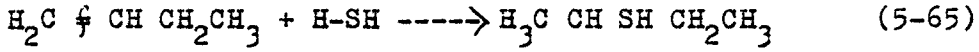
Eşitlik (3-27) kullanılması ile Propen'e hidrojen-sülfür katılma reaksiyonu aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

$$E_{ad} = 40,74 - 5,4051 = 35,33 \text{ kcal/mol} \quad (5-64)$$

olarak bulunmuştur.

5.4. 1-Buten^d + H-SH Katılması

Bölüm 5.1'de açıklandığı üzere 1-buten'e hidrojen-sülfür katılması ile meydana gelen geçiş konumu kompleksi "dört merkezli aktifleşmiş" komplekstir.



Bu dört merkezli aktifleşmiş kompleksin geometrisi şekil 5.1'de gösterilmiştir. Eşitlik (5-65) reaksiyonunun geometrisinin belirlenmesi için Bölüm 3'de açıklanmış olan "yarı-iyon çifti" teorisi uygulanmıştır.

(d: Markovnikov Katılması.)

5.4.1. Dissosiasyon Enerji Hesabı

Eşitlik (5-65) deki reaksiyonun bağ dissosiasyon enerjileri eşitlik (3-6) dan hesaplanmıştır.

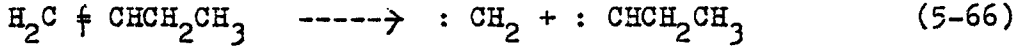
Tablo 5.16 1-Buten^d +HSH Katılma Reaksiyonuna Ait Radikallerin Oluşum Isıları

Radikal	$\Delta H_f^{\circ}_{298}$ (kcal/mol/	Kaynak
• CH ₃	34	(12)
• CHSHCH ₂ CH ₃	23,68	(Bu çalışma)
• H	5	(12)
• CH ₂ CH SHCH ₂ CH ₃	20.93	(Bu çalışma)
• SH	34,674	(Bu çalışma)
CH ₃ CH•CH ₂ CH ₃	8,85	(13) (Bu çalışma)

Bu tablodaki radikallerin oluşum ısıları Tablo 4.1 ve 4.2 deki grup ve radikallerin oluşum ısılarından hesaplanmıştır.

5.4.1.1. Karbon-Karbon Çifte Bağın Dissosiasyon Enerjisi

Termokimyasal yöntemler kullanılarak C=C bağının dissosiasyon enerjisi, D(2), hesaplanmıştır.

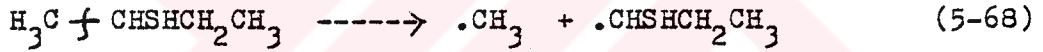


$$D(2) = \Delta H_f(:\text{CH}_2) + \Delta H_f(:\text{CHCH}_2\text{CH}_3) - \Delta H_f(\text{H}_2\text{C} = \text{CHCH}_2\text{CH}_3) \quad (5-67)$$

Eşitlik (5-67) deki D(2): 164 kcal/mol olarak Tablo 5.1 den alınmıştır.

5.4.1.2. Karbon-Karbon Tek Bağının Dissosiasyon Enerjisi

Dört merkezli geçiş konumu kompleksindeki C-C tek bağının dissosiasyon enerjisi, D(1), Bölüm 4'de açıklanan termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(1) = \Delta H_f(\cdot\text{CH}_3) + \Delta H_f(\cdot\text{CHSHCH}_2\text{CH}_3) - \Delta H_f(\text{H}_3\text{C} \text{ CHSHCH}_2\text{CH}_3) \quad (5-69)$$

Eşitlik (5-69) daki D(1): 80,66 kcal/mol olarak bulunmuştur. Radikallerin oluşum ısıları $\Delta H_f(\cdot\text{CH}_3)$ ve $\Delta H_f(\cdot\text{CHSHCH}_2\text{CH}_3)$ Tablo 5.16 dan, $\Delta H_f(\text{H}_3\text{C} \text{ CHSHCH}_2\text{CH}_3)$ değeri Tablo 4.3 den alınarak yerine konulmuştur.

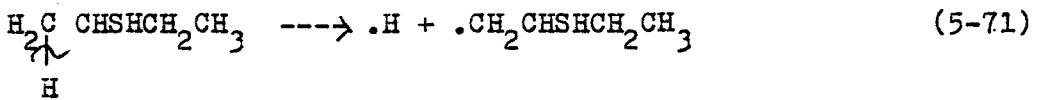
Karbon tek bağ ve çifte ba dissosiasyon enerjileri P parametresi;

$$P = \ln(164/80,66) / \ln 2 = 1,0237 \quad (5-70)$$

olarak bulunmuştur.

5.4.1.3. Karbon-Hidrojen Bağının Dissosiasyon Enerjisi

C-H bağının dissosiasyon enerjisi, D(2), Bölüm 4'de açıklanan termokimyasal yöntemle hesaplanmıştır.



$$D(2) = \Delta H_f(.H) + \Delta H_f(.CH_2CHSHCH_2CH_3) - \Delta H_f(H_3CCHSHCH_2CH_3) \quad (5-72)$$

Eşitlik (5-72) deki D(2): 96,12 kcal/mol olarak bulunmuştur. Radikallerin oluşum ısıları $\Delta H_f(.H)$ ve $\Delta H_f(.CH_2CHSHCH_2CH_3)$ Tablo 5.16 dan $\Delta H_f(H_3CCHSHCH_2CH_3)$ değeri ise Tablo 4.3 den alınarak yerine konulmuştur. Bulunan bu dissosiasyon enerjisi eşitlik (3-7) de yerine konularak;

$$P = \frac{0,26 \ln (96,12/0,038)}{2,99 - 1,09} = 1,0722 \quad (5-73)$$

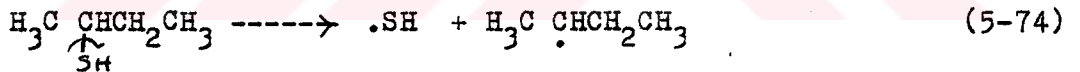
bulunmuştur. ϵ_x , R_x , r_s değerleri Tablo 5.3 ve 5.4 den alınmıştır.

5.4.1.4. Hidrojen Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi

H-S bağının dissosiasyon enerjisi, D(3), Bölüm 5.1.4 de bulunmuştur. D(3) = kcal/mol P = 0,9215 dur.

5.4.1.5. Karbon-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi

C-S bağının dissosiasyon enerjisi, D(4), termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(4) = \Delta H_f(.SH) + \Delta H_f(H_3C \dot{C}HCH_2CH_3) - \Delta H_f(H_3CCHSHCH_2CH_3) \quad (5-75)$$

Eşitlik (5-75) deki D(4): 67,94 kcal/mol dur. Radikallerin oluşum ısıları $\Delta H_f(.SH)$ ve $\Delta H_f(H_3C \dot{C}HCH_2CH_3)$ Tablo 5.16 dan bulunmuştur. $\Delta H_f(H_3CCHSHCH_2CH_3)$ değeri ise Tablo 4.3 den alınmıştır. P parametresi ise Eşitlik (3-7) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$P = \frac{0,26 \ln (67,94 / 0,0873)}{3,51 - 1,81} = 1,0186 \quad (5-76)$$

dır. ϵ_x , R_x , r_s değerleri Tablo 5.3 ve 5.4 den alınmıştır.

5.4.2. S'nin Hesaplanması

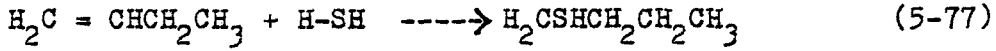
Bölüm 5.2.2. deki tüm hesaplamalar, Bu reaksiyon için geçerlidir.

5.4.3. Aktivasyon Enerji Hesabı

Bölüm 5.2.3. de yapılan aktivasyon enerji hesapları bu reaksiyon için geçerlidir.

5.5. 1-Buten^e + H-SH Katılması

Bölüm 5.1 de açıklanmış olan bilgilere dayanılarak 1-butene hidrojen sülfür katılması ile meydana gelen geçiş konumu kompleksi "dört merkezli aktifleşmiş" komplekstir.



Bu dört merkezli aktifleşmiş kompleksin geometrisi şekil 5.1 de gösterilmiştir. Eşitlik (5-77) deki reaksiyonun geometrisinin belirlenmesi için Bölüm 3'de açıklanmış olan "yarı iyon çifti" teorisi uygulanmıştır.

(e: Anti-Markovnikov Katılması)

5.5.1. Dissosiasyon Enerji Hesabı

Eşitlik (5-77) deki reaksiyonun bağ dissosiasyon enerjileri eşitlik (3-7) dan hesaplanmıştır.

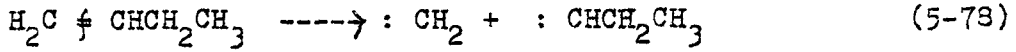
Tablo 5.17 1-Buten^e +HSH Katılma Reaksiyonuna Ait Radikallerin Oluşum Isıları

Radikal	$\Delta H_f^{\circ}_{298}$ (kcal/mol)	Kaynak
$\cdot \text{CH}_2\text{SH}$	38,62	(Bu çalışma)
$\cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	18,95	"
$\cdot \text{H}$	52,1	(12)
$\text{CH}_2\text{SHCHCH}_2\text{CH}_3$	17,92	(Bu çalışma)
$\cdot \text{SH}$	34,6 + 4	(13)
$\cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	14	(Bu çalışma)

Bu tablodaki radikallerin oluşum ısıları, Tablo 4.1 ve 4.2 deki grup ve radikallerin oluşum ısılarından hesaplanmıştır.

5.5.1.1. Karbon-Karbon Çifte Bağın Dissosiasyon Enerjisi

Termokimyasal yöntemler kullanılarak C = C bağının dissosiasyon enerjisi, D(2), hesaplanmıştır.

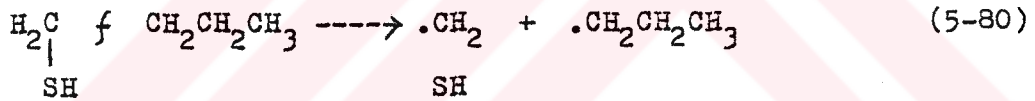


$$D(2) = \Delta\text{Hf}(:\text{CH}_2) + \Delta\text{Hf}(:\text{CHCH}_2\text{CH}_3) - \Delta\text{Hf}(\text{H}_2\text{C} = \text{CHCH}_2\text{CH}_3) \quad (5-79)$$

Eşitlik (5-79) daki dissosiasyon enerjisi D(2): 164 kcal/mol olarak Tablo 5.1 den alınmıştır.

5.5.1.2. Karbon-Karbon Tek Bağının Dissosiasyon Enerjisi

Dört merkezli geçiş konumu kompleksindeki C-C tek bağının dissosiasyon enerjisi, D(1), Bölüm 4'de açıklanan termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(1) = \Delta\text{Hf}(\begin{array}{c} \cdot\text{CH}_2 \\ | \\ \text{SH} \end{array}) + \Delta\text{Hf}(\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3) - \Delta\text{Hf}(\text{H}_2\text{C} \text{ SH } \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3) \quad (5-81)$$

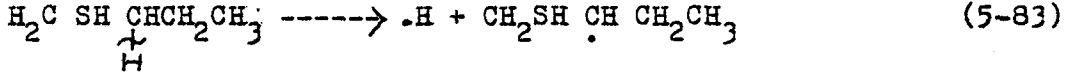
Eşitlik (5-81) daki dissosiasyon enerjisi D(1): 78,55 kcal/mol bulunmuştur. Radikallerin oluşum ısıları, $\Delta\text{Hf}(\cdot\text{CH}_2)$ ve $\Delta\text{Hf}(\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ Tablo 5.17 den alınmıştır. $\Delta\text{Hf}(\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \text{ SH } \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{SH} \end{array})$ değeri Tablo 4.3 den bulunmuştur. Karbon tek bağ ve çifte bağ dissosiasyon enerjileri eşitlik (3-8) de yerine konularak P parametresi;

$$P = \ln(164/78,55) / \ln 2 = 1,0620 \quad (5-82)$$

bulunmuştur.

5.5.1.3. Karbon-Hidrojen Bağıının Dissosiasyon Enerjisi

C-H bağıının dissosiasyon enerjisi, D(2), Bölüm 4'de açıklanan termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(2) = \Delta H_f(\cdot\text{H}) + \Delta H_f(\text{CH}_2\text{SHCHCH}_2\text{CH}_3) - \Delta H_f(\text{H}_2\text{CSHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3) \quad (5-84)$$

Eşitlik (5-84) deki D(2): 91 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Radikallerin oluşum ısıları $\Delta H_f(\cdot\text{H})$ ve $\Delta H_f(\text{CH}_2\text{SHCHCH}_2\text{CH}_3)$ Tablo 5.12 den alınmıştır. $\Delta H_f(\text{H}_2\text{CSHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ ise Tablo 4.3 den bulunmuştur. Bulunan bu dissosiasyon enerjisi eşitlik (3-7) de yerine konularak;

$$P = \frac{0,26 \ln (91/0,038)}{2,99 - 1,09} = 1,0647 \quad (5-85)$$

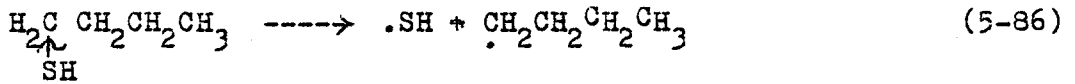
P parametresi bulunmuştur. ϵ_x , R_x , r_s değerleri Tablo 5.3 ve 5.4 den alınmıştır.

5.5.1.4. Hidrojen-Kükürt Bağıının Dissosiasyon Enerjisi

H-S bağıının dissosiasyon enerjisi, D(3), Bölüm 5.1.1.4. hesaplanmıştır. D(3): 92 kcal/mol P : 0,9215 dir.

5.5.1.5. Karbon-Kükürt Bağıının Dissosiasyon Enerjisi

C-S bağıının dissosiasyon enerjisi, D(4), termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(4) : \Delta H_f(\cdot\text{SH}) + \Delta H_f(\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3) - \Delta H_f(\text{H}_2\text{CSHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3) \quad (5-87)$$

Eşitlik (5-87) deki D(4): 70,98 kcal/mol hesaplanmıştır. Radikallerin oluşum ısıları $\Delta H_f(\cdot\text{SH})$ ve $\Delta H_f(\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ Tablo 5.17 de verilmiştir. $\Delta H_f(\text{H}_2\text{CSHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ değeri ise Tablo 4.3 den alınmıştır. P parametresi ise eşitlik (3-7) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$P = \frac{0,26 \ln (70,98/0,087)}{3,51 - 1,81} = 1,0253 \quad (5-88)$$

ε_x , R_x , r_s değerleri Tablo 5.3 ve 5.4 den alınmıştır.

5.5.2. δ 'nın Hesaplanması

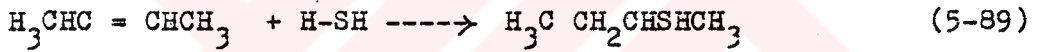
Bölüm 5.3.2 deki tüm hesaplamalar bu reaksiyon için de geçerlidir.

5.5.3 Aktivasyon Enerji Hesabı

Bölüm 5.3.3 de yapılan aktivasyon enerji hesapları bu reaksiyon için geçerlidir.

5.6. 2-Buten + H-SH Katılması

Bölüm 5.1 de açıklanmış olan bilgilere dayanılarak 2-butene hidrojen sülfür katılması ile meydana gelen geçiş konumu kompleksi "dört merkezli aktifleşmiş" komplektir.



Bu dört merkezli aktifleşmiş kompleksin geometrisi şekil 5.1. de gösterilmiştir. Eşitlik (5-89) daki reaksiyonun geometrisinin belirlenmesi için Bölüm 3'de açıklanmış olan "yarı-iyon çifti" teorisi uygulanmıştır.

5.3.1. Dissosiasyon Enerji Hesabı

Eşitlik (5-89) daki reaksiyonun bağ dissosiasyon enerjileri eşitlik (3-6) dan hesaplanmıştır.

Tablo 5.18 2-Buten + HSH Katılma Reaksiyonuna Ait Radikallerin Oluşum Isıları

Radikal	$\Delta H_f^{\circ}_{298}$ (kcal/mol)	Kaynak
$\cdot\text{CHSHCH}_3$	28,52	(Bu çalışma)
$\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$	23,9	(Bu çalışma)
$\cdot\text{H}$	52,1	(12)
$\text{H}_3\text{C} \cdot\text{CHCHSHCH}_3$	15,78	(Bu çalışma)
$\cdot\text{SH}$	34,6 $\pm$ 4	(13)
$\text{H}_3\text{C} \cdot\text{CH}_2\text{CHCH}_3$	8,85	(Bu çalışma)

Bu tablodaki radikallerin oluşum ısıları, Tablo 4.1 ve 4.2 deki grup ve radikallerin oluşum ısılarından grup toplanabilirliği ile hesaplanmıştır.

5.6.1.1. Karbon-Karbon Çifte Bağın Dissosiasyon Enerjisi

Termokimyasal yöntemler kullanılarak C=C bağının dissosiasyon enerjisi, D(2), hesaplanmıştır.

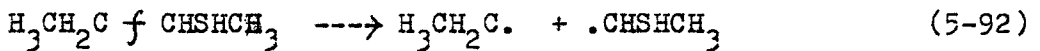


$$D(2) = \Delta H_f(\text{H}_3\text{C} \cdot) + \Delta H_f(\cdot\text{CHCH}_3) - \Delta H_f(\text{H}_3\text{C}=\text{HC}=\text{CHCH}_3) \quad (5-91)$$

Eşitlik (5-91) daki dissosiasyon enerjisi, D(2): 168,4 kcal/mol olarak Tablo 5.1 den alınmıştır.

5.6.1.2. Karbon-Karbon Tek Bağının Dissosiasyon Enerjisi

Dört merkezli geçiş konumu kompleksindeki C-C bağının dissosiasyon enerjisi, D(1), Bölüm 4'de açıklanan termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(1) = \Delta H_f(\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3) + \Delta H_f(\cdot\text{CHSHCH}_3) - \Delta H_f(\text{H}_3\text{C} \text{ CH}_2\text{CHSHCH}_3) \quad (5-93)$$

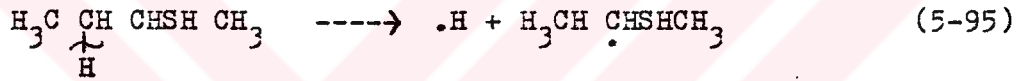
Eşitlik (5-93) deki dissosiasyon enerjisi $D(1)$: 75,51 kcal/mol hesaplanmıştır. Radikallerin oluşum ısıları $\Delta H_f(.CH_2CH_3)$ ve $\Delta H_f(.CHSHCH_3)$ tablo 5.18 den, $\Delta H_f(H_3C \cdot CH_2CHSHCH_3)$ ise tablo 4.3 den alınarak yerine konulmuştur. Karbon tek bağ ve çifte bağ dissosiasyon enerjileri eşitlik (3-8) de yerine konularak P parametresi;

$$P = \ln(168,4/75,51) / \ln 2 = 1,1571 \quad (5-94)$$

bulunmuştur.

5.6.1.3. Karbon-Hidrojen Bağının Dissosiasyon Enerjisi

C-H bağının dissosiasyon enerjisi, $D(2)$, Bölüm 4'de açıklanan termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(2) = \Delta H_f(.H) + \Delta H_f(H_3C \quad \dot{C}HCHSHCH_3) - \Delta H_f(H_3C \quad CH_2CHSHCH_3) \quad (5-96)$$

Eşitlik (5-96) daki dissosiasyon enerjisi $D(2)$: 90,97 kcal/mol hesaplanmıştır. Radikallerin oluşum ısıları $\Delta H_f(.H)$, $\Delta H_f(H_3C \quad \dot{C}HCHSHCH_3)$ Tablo 5.18 den, $\Delta H_f(H_3C \quad CH_2CHSHCH_3)$ ise Tablo 4.3 den alınmıştır. Bulunan bu dissosiasyon enerjisi eşitli (3-7) de yerine konularak;

$$P = \frac{0,26 \ln(90,97/0,038)}{2,99 - 1,09} = 1,0647 \quad (5-97)$$

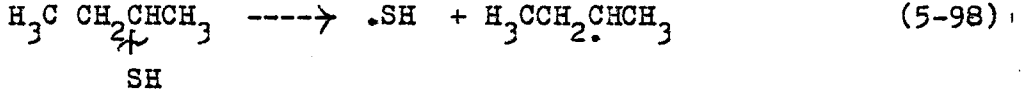
hesaplanmıştır. ϵ_x , R_x , r_s değerleri Tablo 5.3 ve 5.4 den alınmıştır.

5.6.1.4. Hidrojen-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi

H-S bağının dissosiasyon enerjisi, $D(3)$, Bölüm 5.1.1.4 de hesaplanmıştır. $D(3)$: 92 kcal/mol P: 0,9215 dir.

5.6.1.5. Karbon-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi

C-S bağının dissosiasyon enerjisi, $D(4)$, termakimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(4) = \Delta H_f(\cdot\text{SH}) + \Delta H_f(\text{H}_3\text{CCH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_3) - \Delta H_f(\text{H}_3\text{CCH}_2\text{CHSHCH}_3) \quad (5-99)$$

Eşitlik (5-99) daki dissosiasyon enerjisi D(4): 67,94 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Radikallerin oluşum ısıları $\Delta H_f(\cdot\text{SH})$ ve $\Delta H_f(\text{H}_3\text{CCH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_3)$ Tablo 5.18 den alınmıştır. $H_f(\text{H}_3\text{CCH}_2\text{CHSHCH}_3)$ Tablo 4.3 den alınmıştır. P parametresi ise eşitlik (3-7) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$P = \frac{0,26 \ln (67,94/0,087)}{3,51 - 1,81} = 1,0186 \quad (5-100)$$

ξ_x , R_x , r_s değerleri Tablo 5.3 ve 5.4 den alınmıştır.

5.6.2. S 'nin Hesaplanması

S_x^e 'nin değeri Bölüm 3.4 deki dengelenme düşüncesine göre hesaplanmıştır. Eşitlik (5-89) daki S_x^{ol} nin değeri ise eşitlik (5-37) ile hesaplanmıştır. S_x^e ve P_x^e sırasıyla 0,2122 ve 1,0329 olarak Bölüm 5.1 de hesaplanmıştır. Eşitlik (5-89) daki reaksiyonun P_x^{ol} değeri ise 1,1571 bulunmuştur. Bu reaksiyon için β değeri Bölüm 5.2.2 de açıklanan yaklaşımlardan dolayı, dört farklı kısmi yük ayırım değeri hesaplanmıştır. β değerleri sırasıyla 0,695, 0,795, 0,595 ve 0,725 alınmıştır. Bu değerler eşitlik (5-37) de kullanılarak S_x^{ol} değerleri sırasıyla 0,1258, 0,1134, 0,1383, 0,1221 dir. Bu değerler eşitlik (3-5) de yerine konularak;

$$n_f = n_2 = n_4 = (1 - 2 \times 0,1258)/2 = 0,3742 \quad (5-101)$$

$$n_f = n_2 = n_4 = (1 - 2 \times 0,1134)/2 = 0,3866 \quad (5-102)$$

$$n_f = n_2 = n_4 = (1 - 2 \times 0,1383)/2 = 0,3617 \quad (5-103)$$

$$n_f = n_2 = n_4 = (1 - 2 \times 0,1221)/2 = 0,3779 \quad (5-104)$$

olarak bulunmuştur.

Bölüm 5.1.2 de açıklanan geçiş konumu özelliklerine bağlı olarak hazırlanmış bilgisayar giriş bilgileri Tablo 5.19 da özetlenmiştir.

Tablo 5.19 2-Buten +HSH Katılma Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi İçin Bilgisayar Giriş Bilgileri

	β_1	β_2	β_3	β_4
r_1	1,438	1,438	1,438	1,438
r_2	1,09	1,09	1,09	1,09
r_3	1,336	1,336	1,336	1,336
r_4	1,815	1,815	1,815	1,815
δ	0,1258	0,1134	0,1383	0,1221

CC bağının geçiş konumundaki uzunluğu C_4H_8 ve C_4H_9 sı değerleri arasında 1,438 Å olarak kabul edilmiştir. Diğer bağ uzunlukları (23) alınmıştır. Bilgisayar bu bilgileri kullanarak diğer bağların geçiş konumundaki uzunluklarını, dörtgenin iç açılarını kırılmakta olan bağlar arasındaki maksimum uzaklığı ve dipol enerjisini hesaplamıştır.

Tablo 5.20 2-Buten +HSH Katılma Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi İçin Bilgisayar Sonuçları

	β_1	β_2	β_3	β_4
$R_1 :$	1,439	1,439	1,439	1,439
$R_2 :$	1,345	1,337	1,354	1,343
$R_3 :$	1,516	1,516	1,516	1,516
$R_4 :$	2,070	2,062	2,079	2,068
$r_e :$	1,708	1,699	1,716	1,705
$\theta_1 :$	81,93	81,93	81,93	81,93
$\theta_2 :$	98,00	98,00	98,00	98,00
$\theta_3 :$	110,25	110,25	110,25	110,25
$\theta_4 :$	69,82	69,82	69,82	69,82
$E_d :$	-2,3596	-1,9462	-2,8080	-2,2329

R: A° Ø : derece r_e: A° E_Di kcal/mol cinsindendir.

5.6.3. Aktivasyon Enerji Hesabı

Bölüm 5.1.3 de aktivasyon enerji hesabı açıklanmıştır. Eşitlik (5-19) dan hesaplanmıştır. Eşitlik (3-9) kullanılarak Bölüm 5.1.2 de açıklanan değerleri için, dört bağın enerjiye katkısı bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.21 de özetlenmiştir.

Tablo 5.21 (5.6) 2-Buten +HSH Katılma Reaksiyonu İçin Enerji Katkıları

Bag. i	P _i	-D _i	E _{iβ₁}	E _{iβ₂}	E _{iβ₃}	E _{iβ₄}
C-C	1,1571	75,51	48,32	48,32	48,32	48,32
C-H	1,0647	90,97	-31,94	-33,07	-30,80	-32,27
H-S	0,9215	92	43,42	43,42	43,42	43,42
C-S	1,0186	67,94	-24,96	-25,80	-24,11	-25,21

Eşitlik (3-27) kullanılarak 2-butene hidrojen sülfür katılma reaksiyonu aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

$$E_{ad\beta_1} = 34,84 - 2,3506 = 32,48 \text{ kcal/mol} \quad (5-105)$$

$$E_{ad\beta_2} = 32,87 - 1,9462 = 30,92 \text{ kcal/mol} \quad (5-106)$$

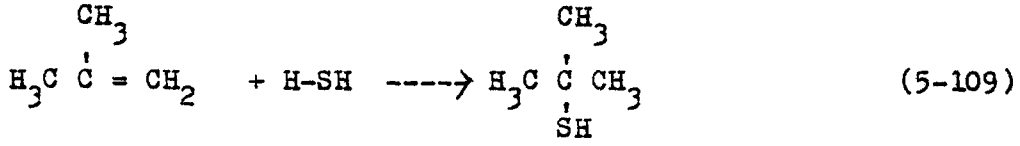
$$E_{ad\beta_3} = 36,83 - 2,8080 = 34,02 \text{ kcal/mol} \quad (5-107)$$

$$E_{ad\beta_4} = 34,26 - 2,2329 = 32,02 \text{ kcal/mol} \quad (5-108)$$

olarak bulunmuştur.

5.7. İzo-buten^d + H-SH Katılması

Bölüm 5.1 de açıklanmış olan bilgilere dayanılarak izo-butene hidrojen sülfür katılması ile meydana gelen geçiş konumu kompleksi "dört merkezli aktifleşmiş" komplekstir.



Bu dört merkezli aktifleşmiş kompleksin geometrisi şekil 5.1 de gösterilmiştir. Eşitlik (5-109) daki reaksiyonun geometrisinin belirlenmesi için Bölüm 3'de açıklanmış olan "yarı-iyon çifti" teorisi uygulanmıştır.

(d: Markovnikov katılması.)

5.7.1. Dissosiasyon Enerji Hesabı

Eşitlik (5-109) daki reaksiyonun bağ dissosiasyon enerjileri eşitlik (3-6) dan hesaplanmıştır.

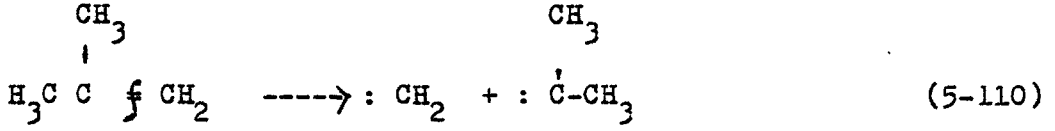
Tablo 5.22 İzo-Buten^d + HSH Katılma Reaksiyonuna Ait Radikallerin Oluşum Isıları

Radikal	$\Delta H_f^{\circ}_{298}$ (kcal/mol)	Kaynak
$\cdot\text{CH}_3$	34	(12)
$\text{H}_3\text{C}\dot{\text{C}}\text{SHCH}_3$	17,42	(Bu çalışma)
$\cdot\text{H}$	52,1	(12)
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}\dot{\text{C}}\text{SHCH}_2$	17,87	(Bu çalışma)
$\cdot\text{SH}$	34,6 $\pm$ 4	(13)
$\text{H}_3\text{C}-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$	2,7	(Bu çalışma)

Bu tablodaki radikallerin oluşum ısıları, Tablo 4.1 ve 4.2 deki grup ve radikallerin oluşum ısılarından grup toplanabilirliği ile hesaplanmıştır.

5.7.1.1. Karbon-Karbon Çifte Bağı Dissosiasyon Enerjisi

Termokimyasal yöntemler kullanılarak C=C bağının dissosiasyon enerjisi, D(2), hesaplanmıştır.

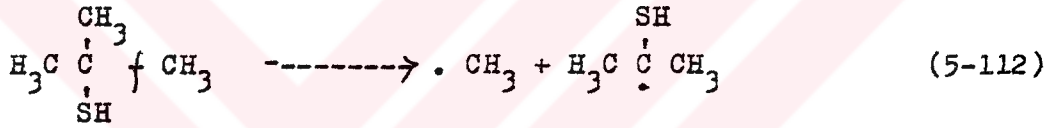


$$D(2) = \Delta H_f(:\text{CH}_2) + \Delta H_f(\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_3) - \Delta H_f(\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}_3) \quad (5-111)$$

Eşitlik (5-111) deki dissosiasyon enerjisi, D(2): 159,2 kcal/mol olarak Tablo 5.1 den alınmıştır.

5.7.1.2. Karbon-Karbon Tek Bağının Dissosiasyon Enerjisi

Dört merkezli geçiş konumu kompleksindeki C-C tek bağının dissosiasyon enerjisi, D(1), Bölüm 4'de açıklanan termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(1) = \Delta H_f(\cdot \text{CH}_3) + \Delta H_f(\begin{array}{c} \text{SH} \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \cdot \end{array}) - \Delta H_f(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{SH} \end{array}) \quad (5-113)$$

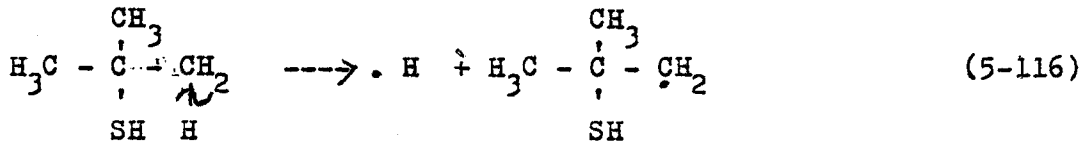
Eşitlik (5-113) deki dissosiasyon enerjisi D(1): 77,56 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Radikallerin oluşum ısıları $\Delta H_f(\cdot \text{CH}_3)$, $\Delta H_f(\begin{array}{c} \text{SH} \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \cdot \end{array})$ Tablo 5.22 den alınmıştır. $\Delta H_f(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{SH} \end{array})$ değeri Tablo 4.3 den alınarak yerine konulmuştur. Karbon tek bağ ve çifte bağ dissosiasyon enerjileri eşitlik (3-8) de yerine konularak P parametresi;

$$P = \ln(159,2 / 77,56) / \ln 2 = 1,0374 \quad (5-114)$$

bulunmuştur.

5.7.1.3. Karbon-Hidrojen Bağının Dissosiasyon Enerjisi

C-H bağının dissosiasyon enerjisi, D(2), Bölüm 4'de açıklanan termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(2) = \Delta H_f(\cdot \text{H}) + \Delta H_f((\text{H}_3\text{C})_2\text{C} \cdot \text{SH} \text{CH}_2) - \Delta H_f((\text{H}_3\text{C})_2\text{C} \text{SH} \text{CH}_3) \quad (5-116)$$

Eşitlik (5-116) daki dissosiasyon enerjisi D(2): 96,1 kcal/mol hesaplanmıştır. Radikallerin oluşum ısıları $\Delta H_f(\cdot \text{H})$ ve $\Delta H_f((\text{H}_3\text{C})_2\text{C} \cdot \text{SH} \text{CH}_2)$ Tablo 5.22 den alınmıştır. $\Delta H_f((\text{H}_3\text{C})_2\text{C} \text{SH} \text{CH}_3)$ ise Tablo 4.3 den alınmıştır. Bunun bu dissosiasyon enerjisi eşitlik (3-7) de yerine konularak ;

$$P = \frac{0,26 \ln (96,11/0,038)}{2,99 - 1,09} = 1,0722 \quad (5-117)$$

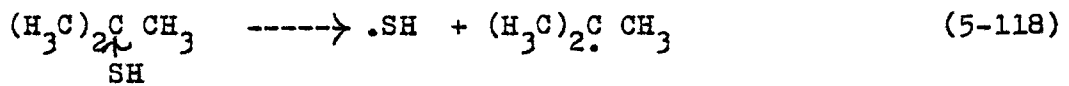
hesaplanmıştır. ϵ_x , R_x , r_s değerleri Tablo 6.3 ve 5.4 den alınmıştır.

5.7.1.4. Hidrojen-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi

H-S bağının dissosiasyon enerjisi, D(3), Bölüm 5.1.1.4 de hesaplanmıştır. D(3): 92 kcal/mol P_3 : 0,9215 dir.

5.7.1.5. Karbon-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi

C-S bağının dissosiasyon enerjisi, D(4), termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(4) = \Delta H_f(\cdot \text{SH}) + \Delta H_f((\text{H}_3\text{C})_2\text{C} \cdot \text{CH}_3) - \Delta H_f((\text{H}_3\text{C})_2\text{C} \text{SH} \text{CH}_3) \quad (5-119)$$

Eşitlik (5-119) daki dissosiasyon enerjisi D(4): 64,84 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Radikallerin oluşum ısıları $\Delta H_f(\cdot \text{SH})$ ve $\Delta H_f((\text{H}_3\text{C})_2\text{C} \cdot \text{CH}_3)$ Tablo 5.22 den alınmıştır. $\Delta H_f((\text{H}_3\text{C})_2\text{C} \text{SH} \text{CH}_3)$ ise Tablo 4.3 den alınmıştır. P parametresi ise eşitlik(3-7) kullanılarak

$$p = \frac{0,26 \ln (64,84/0,087)}{3,51 - 1,81} = 1,0115 \quad (5-120)$$

hesaplanmıştır. ε_x , R_x , r_s değerleri Tablo 5.4 ve 5.3 den alınmıştır.

5.7.2. δ 'nın Hesaplanması

e 'nin değeri Bölüm 3. 4deki dengelenme düşüncesine göre hesaplanmıştır. Eşitlik (5-109) daki x^{ol} 'nin değeri ise eşitlik (5-37) ile hesaplanmıştır. x^e ve P_x^e sırasıyla 0,2122 ve 1,0329 olarak Bölüm 5.1 de hesaplanmıştır. Eşitlik (5-109) daki reaksiyonun P_x^{ol} değeri ise 1,0374 hesaplanmıştır. Bu reaksiyondaki β değeri için Bölüm 5.2.2. de açıklanan yaklaşımlardan dolayı, dört farklı kısmi yük ayırım değeri hesaplanmıştır. β değerleri sırasıyla 0,695, 0,795, 0,595 ve 0,725 alınmıştır. Bu değerler eşitlik (5-37) de kullanılarak δ_x^{ol} değerleri sırasıyla 0,2090, 0,2086, 0,2095, 0,2089 dur. Bu değerler eşitlik (3-5) de yerine konularak;

$$n_f = n_2 = n_4 = (1 - 2 \times 0,2090)/2 = 0,2910 \quad (5-121)$$

$$n_f = n_2 = n_4 = (1 - 2 \times 0,2086)/2 = 0,2914 \quad (5-122)$$

$$n_f = n_2 = n_4 = (1 - 2 \times 0,2095)/2 = 2,2905 \quad (5-123)$$

$$n_f = n_2 = n_4 = (1 - 2 \times 0,2089)/2 = 0,2911 \quad (5-124)$$

olarak bulunmuştur.

Bölüm 5.1.2 de açıklanan geçiş konumu özelliklerine bağlı olarak hazırlanmış bilgisayar giriş bilgileri Tablo 5.23 de özetlenmiştir.

Tablo 5.23 İzo-Buten^d +HSH Katılma Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi İçin Bilgisayar Giriş Bilgileri

	β_1	β_2	β_3	β_4
r_1	1,44	1,44	1,44	1,44
r_2	1,09	1,09	1,09	1,09
r_3	1,336	1,336	1,336	1,336
r_4	1,818	1,818	1,818	1,818
	0,2090	0,2086	0,2095	0,2089

CC bağının geçiş konumundaki uzunluğu $\text{CH}_3\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{r}}{\text{C}}}=\text{CH}_2$ ve $\text{HSC}(\text{CH})_3$ değerleri arasında 1,44 Å olarak alınmıştır. Bağ uzunlukları (24) dan alınmıştır. Bilgisayar bu bilgileri kullanarak diğer bağların, geçiş konumundaki uzunluklarını, dörtgenin iç açılarını kırılmakta olan bağlar arasındaki maksimum uzaklığı ve dipol enerjisini hesaplamıştır.

Tablo 5.24 İzo-Buten^d +HSH Katılma Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi İçin Bilgisayar Sonuçları

	β_1	β_2	β_3	β_4
R_1	1,439	1,439	1,439	1,439
R_2	1,410	1,410	1,411	1,410
R_3	1,516	1,516	1,516	1,516
R_4	2,138	2,138	2,139	2,138
r_e	1,774	1,774	1,774	1,774
$\emptyset_1$	81,90	81,90	81,90	81,90
$\emptyset_2$	98,00	98,00	98,00	98,00
$\emptyset_3$	110,37	110,37	110,37	110,37
$\emptyset_4$	69,72	69,72	69,72	69,72
E_D	-5,8040	-5,7853	-5,8274	-5,7993

R: Å $\emptyset$: derece

r_e : Å kcal/mol cinsindendir.

5.7.3. Aktivasyon Enerji Hesabı

Bölüm 3.1.3. de aktivasyon enerji hesabı açıklanmıştır. Eşitlik (5-19) dan hesaplanmıştır. Eşitlik (3-9) kullanılarak Bölüm 5.1.2 de açıklanan değerleri için, dört bağın enerjiye katkısı bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.25 de özetlenmiştir.

Tablo 5.25 İzo-Buten^d + HSH Katılma Reaksiyonu İçin Enerji Katkılarının Sonucu

Bag i	P _i	-D _i	E _{iβ₁}	E _{iβ₂}	E _{iβ₃}	E _{iβ₄}
C-C	1,0374	-77,56	39,55	39,55	39,55	39,55
C-H	1,0722	-96,11	-25,58	-25,62	-25,53	-25,59
H-S	0,9215	92,00	43,42	43,42	43,42	43,42
C-S	1,0115	-64,84	-18,60	-18,62	-18,57	-18,60

Eşitlik (3-27) kullanılarak izo-butene^d hidrojen sülfür katılma reaksiyonu aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

$$E_{ad\beta_1} = 38,79 - 5,8040 = 32,98 \quad (5-125)$$

$$E_{ad\beta_2} = 38,73 - 5,7853 = 32,94 \quad (5-126)$$

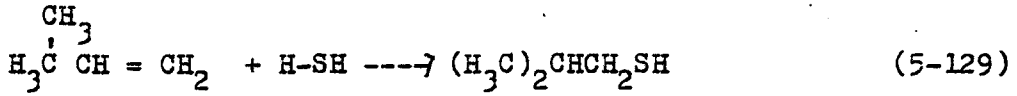
$$E_{ad\beta_3} = 38,87 - 5,8274 = 33,04 \quad (5-127)$$

$$E_{ad\beta_4} = 38,77 - 5,7993 = 32,97 \quad (5-128)$$

olarak bulunmuştur.

5.8. izo-buten^e + H-SH Katılması

Bölüm 5.1 de açıklanmış olan bilgilere dayanılarak izo-butene hidrojen sülfür katılması ile meydana gelen geçiş konumu kompleksi "dört merkezli aktifleşmiş" komplekstir.



Bu dört merkezli aktifleşmiş kompleksin geometrisi şekil 5.1 de gösterilmiştir. Eşitlik (5-129) daki reaksiyonun geometrisinin belirlenmesi için Bölüm 3'de açıklanmış olan "yarı iyon çifti" teorisi uygulanmıştır.

(e: Anti Markovnikov Katılması.)

5.3.1. Dissosiasyon Enerji Hesabı

Eşitlik (5-89) daki reaksiyonun bağ dissosiasyon enerjileri eşitlik (3-6) dan hesaplanmıştır.

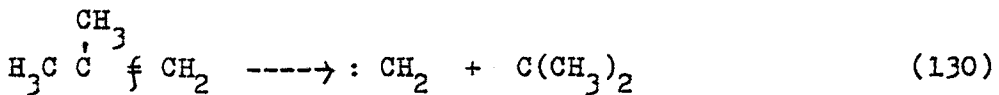
Tablo 5.26 İzo-Buten⁹ + HSH Katılma Reaksiyonuna Ait Radikallerin Oluşum Isıları

Radikal	$\Delta H_f^{\circ}_{298}$ (kcal/mol)	Kaynak
$\cdot\text{CH}_2\text{SH}$	38,62	(Bu çalışma)
$\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	18,8	(Bu çalışma)
$\cdot\text{H}$	52,1	(12)
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{SH}$	11,77	(Bu çalışma)
$\cdot\text{SH}$	$34,6 \pm 4$	(13)
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{CHCH}_2\cdot$	11,9	(Bu çalışma)

Bu tablodaki radikallerin oluşum ısıları, Tablo 4.1 ve 4.2 deki grup ve radikallerin oluşum ısılarından grup toplanabilirliği ile hesaplanmıştır.

5.8.1.1. Karbon-Karbon Çifte Bağı Dissosiasyon Enerjisi

Termokimyasal yöntemler kullanılarak C=C bağının dissosiasyon enerjisi, D(2), hesaplanmıştır.

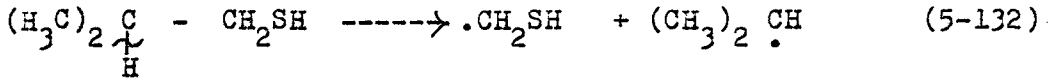


$$D(2) = \Delta H_f(:CH_2) + \Delta H_f(C(CH_3)_2) - \Delta H_f((H_3C)_2CCH_2) \quad (5-131)$$

Eşitlik (5-131) deki dissosiasyon enerjisi D(2): 159,2 kcal/mol olarak Tablo 5.1 den alınmıştır.

5.8.1.2. Karbon-Karbon Tek Bağın Dissosiasyon Enerjisi

Dört merkezli geçiş konumu kompleksindeki C-C tek bağının dissosiasyon enerjisi, D(1), Bölüm 4'de açıklanan termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(1) = H_f((CH_3)_2\dot{C}H) + H_f(\cdot CH_2SH) - H_f(H_3C)_2CHCH_2SH \quad (5-133)$$

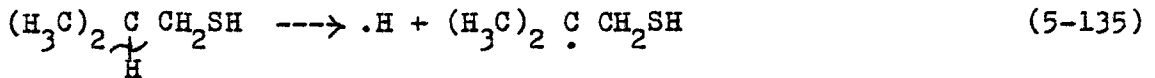
Eşitlik (5-133) deki dissosiasyon enerjisi D(1):75,55 kcal/mol olarak bulunmuştur. Radikallerin oluşum ısıları $\Delta H_f(\cdot CH_2SH)$ ve $\Delta H_f((CH_3)_2\dot{C}H)$ Tablo 5.26 dan, $\Delta H_f((H_3C)_2CHCH_2SH)$ Tablo 4.3 den alınmıştır. Karbon tek bağ ve çifte bağ dissosiasyon enerjileri eşitlik (3-8) de yerine konularak P parametresi;

$$P = \ln(159,2/75,55) \ln 2 = 1,0753 \quad (5-134)$$

bulunmuştur.

5.8.1.3. Karbon-Hidrojen Bağının Dissosiasyon Enerjisi

C-H bağının dissosiasyon enerjisi, D(2), Bölüm 4'de açıklanan termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(2) = \Delta H_f(\cdot H) = \Delta H_f(H_3C)_2\dot{C} CH_2SH - \Delta H_f((H_3C)_2CHCH_2SH) \quad (5-136)$$

Eşitlik (5-136) deki dissosiasyon enerjisi D(2): 87 kcal/mol.

Radikallerin oluşum ısıları $\Delta H_f(\cdot H)$ ve $\Delta H_f((H_3C)_2\dot{C} CH_2SH)$ Tablo 5.26

dan, $\Delta H_f((H_3C)_2 CHCH_2SH)$ ise Tablo 4.3 den alınmıştır. Bulunan bu dissosiasyon enerjisi eşitlik (3-7) yerine konularak, P parametresi;

$$P = \frac{0,26 \ln (87/0,037)}{2,99 - 1,09} = 1,0586 \quad (5-137)$$

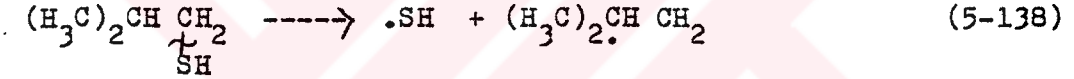
bulunmuştur. $\sum_x$, R_x , r_s değerleri Tablo 4.3 ve 5.4 den alınmıştır.

5.8.1.4. Hidrojen-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi

H-S bağının dissosiasyon enerjisi, D(3), Bölüm 5.1.1.4 de hesaplanmıştır. D(3): 92 kcal/mol P:0,9215 dir.

5.8.1.5. Karbon-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi

C-S bağının dissosiasyon enerjisi D(4), termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(4) = \Delta H_f(.SH) + \Delta H_f((H_3C)_2CH \cdot CH_2) - \Delta H_f((H_3C)_2CHCH_2SH) \quad (5-139)$$

Eşitlik (5-139) daki dissosiasyon enerjisi D(4): 71,03 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Radikallerin oluşum ısıları $\Delta H_f(.SH)$ ve $\Delta H_f((CH_3)_2CH \cdot CH_2)$ Tablo 5.26 dan, $\Delta H_f((H_3C)_2CHCH_2SH)$ Tablo 4.3 den alınmıştır. P parametresi ise eşitlik (3-7) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$P = \frac{0,26 \ln (7103/0,087)}{3,51 - 1,81} = 1,0254 \quad (5-140)$$

$\sum_x$, R_x , r_s değerleri Tablo 5.3 ve 5.4 den alınmıştır.

5.8.2 δ 'nın Hesaplanması

δ 'nin değeri Bölüm 3.4 deki dengelenme düşüncesine göre hesaplanmıştır. Eşitlik (5-129) daki $\sum_x^{ol}$ 'nin değeri ise eşitlik (5-37)

ile hesaplanmıştır. ρ_x^e ve P_x^e sırasıyla 0,2122 ve 1,0329 olarak Bölüm 5.1 de hesaplanmıştır. Eşitlik (5-129) reaksiyonun P_x^{ol} değeri ise 1,0753 bulunmuştur. Bu reaksiyon için x uçta olan karbona bağlandığı için β : 0,415 dir. Bu değer eşitlik (5-37) de kullanılarak ρ_x^{ol} değeri 0,1946 dir. Bu değer eşitlik (3-5) de yerine konularak;

$$n_f = n_2 = n_4 = (1 - 2 \times 0,1946) / 2 = 0,3054 \quad (5-141)$$

bulunmuştur.

Bölüm 5.1.2 de açıklanan geçiş konumu özelliklerine bağlı olarak hazırlanmış bilgisayar bilgileri Tablo 5.27 de gösterilmiştir.

Tablo 5.27 İzo-Buten^e + HSH Katılma Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi İçin Bilgisayar Giriş Bilgileri

r_1	1,44
r_2	1,09
r_3	1,336
r_4	1,818
δ	0,1946

CC bağının geçiş konumundaki uzunluğu $(CH_3)_2C-CH_2$ ile $(CH_3)_2CH-CH_2SH$ değerleri arasında 1,44 Å kabul edilmiştir. Diğer bağ uzunlukları (24) alınmıştır. Bilgisayar bu bilgileri kullanarak diğer bağların geçiş konumundaki uzunluklarını, dörtgenin iç açılarını, kırılmakta olan bağlar arasındaki maksimum uzaklığı ve dipol enerjisini hesaplanmıştır.

Tablo 5.28 İzo-Buten^e + HSH Katılma Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi İçin Bilgisayar Sonuçları

R ₁ :	1,439	Ø ₁ :	81,90
R ₂ :	1,398	Ø ₂ :	98,00
R ₃ :	1,516	Ø ₃ :	110,37
R ₄ :	2,126	Ø ₄ :	69,72
r _e :	1,762	E _D :	-5,1401

R : A° Ø : derece r_e : A° E_D : kcal/mol cinsindendir.

5.8.3. Aktivasyon Enerji Hesabı

Bölüm 5.1.3. de aktivasyon enerji hesabı açıklanmıştır. Eşitlik (5-19) dan hesaplanmıştır. Eşitlik (3-9) kullanılarak dört bağın enerjiye katkısı hesaplanmıştır.

$$E_{CC} = -75,5 (1,5^{1,0753} - 2^{1,0753}) = 42,30 \quad (5-142)$$

$$E_{CH} = -87 (0,3054)^{1,0586} = -24,78 \quad (5-143)$$

$$E_{HS} = 92 (0,5^{0,9215} - 1) = 43,42 \quad (5-144)$$

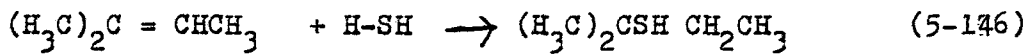
$$E_{CS} = -71,03 (0,3054)^{1,0254} = -21,04 \quad (5-145)$$

Eşitlik (3-27) kullanılarak izo-butene hidrojen sülfür katılma reaksiyonu aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

$$E_{ad} = 39,9 - 5,1401 = 34,75 \text{ kcal/mol olarak bulunmuştur.}$$

5.9. 2-Metil, 2 buten^d + H-S Katılması

Bölüm 5.1 de açıklanmış olan bilgilere dayanılarak 2-Metil, 2-butene hidrojen sülfür katılması ile meydana gelen geçiş konumu kompleksi "dört merkezli aktifleşmiş komplekstir.



Bu dört merkezli aktifleşmiş kompleksin geometrisi şekil 5.1 de gösterilmiştir. Eşitlik (5-146) daki reaksiyonun geometrisinin belirlenmesi Bölüm 3'de açıklanmış olan "yarı-iyon çifti" teorisi uygulanmıştır.

(d: Morkovnikov katılması.)

5.9.1. Dissosiasyon Enerji Hesabı

Eşitlik (5-146) nın bağ dissosiasyon enerjileri eşitlik (3-6) dan hesaplanmıştır.

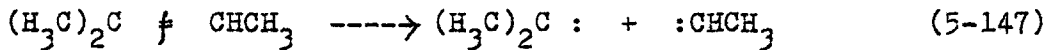
Tablo 5.29 2-Metil, 2-buten^d+HSH Katılma Reaksiyonuna Ait Radikallerin Oluşum Isıları

Radikal	ΔH_f (kcal/mol)	Kaynak
$(H_3C)_2 \dot{C} SH$	17,42	(Bu çalışma)
$\cdot CH_2CH_3$	23,9	(" ")
$\cdot SH$	$34,6 \pm 4$	(1)
$(H_3C)_2 \dot{C} CH_2CH_3$	-2,25	(Bu çalışma)
$\cdot H$	52,1	()
$(H_3C)_2 \dot{C} SH CHCH_3$	7,7	(Bu çalışma)

Bu tablodaki radikallerin oluşum ısıları, Tablo 4.1 ve 4.2 deki grup ve radikallerin oluşum ısılarından grup toplanabilirliği ile hesaplanmıştır.

5.9.1.1. Karbon-Karbon Çifte Bağın Dissosiasyon Enerjisi

Termokimyasal yöntemler kullanılarak $C = C$ bağının dissosiasyon enerjisi, D(2) hesaplanmıştır.

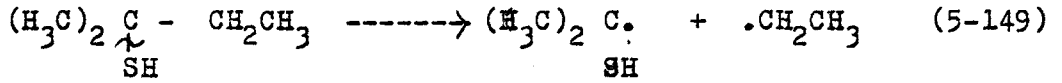


$$D(2) = \Delta H_f((H_3C)_2 C :) + \Delta H_f (:CHCH_3) - \Delta H_f((H_3C)_2 \dot{C} CHCH_3) \quad (5-148)$$

Eşitlik (5-148) deki dissosiasyon enerjisi, $D(2) : 158,3 \text{ kcal/mol}$ olarak Tablo 5.1 den alınmıştır.

5.9.1.2. Karbon-Karbon Tek Bağının Dissosiasyon Enerjisi

Dört merkezli geçiş konumu kompleksindeki C-C tek bağının dissosiasyon enerjisi, $D(1)$, Bölüm 4'de açıklanan termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(1) = \Delta\text{Hf}(\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3) + \Delta\text{Hf}(\cdot\text{CSH}(\text{CH}_3)_2) - \Delta\text{Hf}((\text{H}_3\text{C})_2\text{C SH CH}_2\text{CH}_3) \quad (5-150)$$

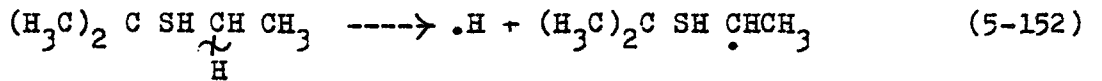
Eşitlik (5-150) deki dissosiasyon enerjisi $D(1)$ 'e $71,88 \text{ kcal/mol}$ hesaplanmıştır. Radikallerin oluşum ısıları $\Delta\text{Hf}(\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3)$ ve $\Delta\text{Hf}(\cdot\text{CSH}(\text{CH}_3)_2)$ Tablo 5.29, $\Delta\text{Hf}((\text{H}_3\text{C})_2\text{CSHCH}_2\text{CH}_3)$ ise Tablo 4.3 den alınmıştır. Karbon tek bağ ve çifte bağ dissosiasyon enerjileri eşitlik (3-8) de yerine konularak P parametresi;

$$P = \ln(158,3/71,88) = 1,1389 \quad (5-151)$$

bulunmuştur.

5.9.1.3. Karbon-Hidrojen Bağının Dissosiasyon Enerjisi

C-H bağının dissosiasyon enerjisi, $D(2)$, Bölüm 4'de açıklanan termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(2) = \Delta\text{Hf}(\cdot\text{H}) + \Delta\text{Hf}((\text{H}_3\text{C})_2\text{C SH } \cdot\text{CHCH}_3) - \Delta\text{Hf}((\text{H}_3\text{C})_2\text{C SH CH}_2\text{CH}_3) \quad (5-153)$$

Eşitlik (5-153) deki dissosiasyon enerjisi $D(2)$: $90,36 \text{ kcal/mol}$ hesaplanmıştır. Radikallerin oluşum ısıları $\Delta\text{Hf}(\cdot\text{H})$ $\Delta\text{Hf}(((\text{H}_3\text{C})_2\text{C SH } \cdot\text{CHCH}_3))$ Tablo 5.29 dan, $\Delta\text{Hf}((\text{H}_3\text{C})_2\text{C SHCH}_2\text{CH}_3)$ değeri ise Tablo 4.3 den alınmıştır. Bulunan bu dissosiasyon enerjisi eşitlik (3-7) de yerine konularak

P parametresi hesaplanmıştır.

$$P = \frac{0,26 \ln (90,36/0,038)}{2,99 - 1,09} = 1,0634 \quad (5-154)$$

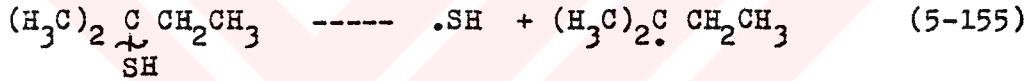
ϵ_x , R_x , r_s değerleri Tablo 5.3 ve 5.4 den alınmıştır.

5.9.1.4. Hidrojen-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi

H-S bağının dissosiasyon enerjisi, D(3), Bölüm 5.1.1.4 de hesaplanmıştır. D(3): 92 kcal/mol P: 0,9215 dir.

5.9.1.5. Karbon-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi

C-S bağının dissosiasyon enerjisi D(4), termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(4): \Delta H_f(.SH) + \Delta H_f((H_3C)_2 \underset{\cdot}{C} CH_2CH_3) - \Delta H_f((H_3C)_2 CSHCH_2CH_3) \quad (5-156)$$

Eşitlik (5-156) deki dissosiasyon enerjisi D(4): 64,31 kcal/mol hesaplanmıştır. Bu reaksiyondaki radikallerin oluşum ısıları Tablo 5.29 dan reaktif molekülün ise Tablo 4.3 den alınmıştır. P parametresi eşitlik (3-7) ile hesaplanmıştır.

$$P = \frac{0,26 \ln (64,31/0,087)}{3,51 - 1,81} = 1,0102 \quad (5-157)$$

dir, ϵ_x , R_x , r_s değerleri Tablo 5.3 ve 5.4 den alınmıştır.

5.9.2. S 'nın Hesaplanması

Eşitlik (5-146)daki reaksiyonun S_x^{ol} değeri eşitlik (5-37) ile hesaplanmıştır. S_x^e ve P_x^e değerleri sırasıyla 0,2122 ve 1,0329 olarak Bölüm 5.1 de hesaplanmıştır. Eşitlik (5-146) daki reaksiyonun P_x^{ol} değeri ise 1,1389 bulunmuştur. Bu reaksiyon için değeri için Bölüm

5.2.2 de açıklanan yaklaşımlardan dolayı, dört farklı kısmi yük ayırım değeri hesaplanmıştır. β değerleri sırasıyla 0,695, 0,795, 0,595, 0,725 dir. Bu değerler eşitlik (5-37) kullanılarak S_x^{ol} değerleri sırasıyla 0,1385, 0,1279, 0,1491, 0,1353 dir. Bu değerler eşitlik (3-5) de yerine konularak

$$n_f = n_2 = n_4 = (1 - 2 \times 0,1385) / 2 = 0,3615 \quad (5-158)$$

$$n_f = n_2 = n_4 = (1 - 2 \times 0,1279) / 2 = 0,3721 \quad (5-159)$$

$$n_f = n_2 = n_4 = (1 - 2 \times 0,1491) / 2 = 0,3509 \quad (5-160)$$

$$n_f = n_2 = n_4 = (1 - 2 \times 0,1353) / 2 = 0,3647 \quad (5-161)$$

bulunmuştur.

Bölüm 5.1.2 de açıklanan geçiş konumu özelliklerine bağlı olarak hazırlanmış bilgisayar giriş bilgileri Tablo 5.30 da özetlenmiştir.

Tablo 5.30 2-Metil, 2-buten^d HSH Katılma Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi İçin Bilgisayar Giriş Bilgileri

	β_1	β_2	β_3	β_4
r_1	1,44	1,44	1,44	1,44
r_2	1,09	1,09	1,09	1,09
r_3	1,336	1,336	1,336	1,336
r_4	1,818	1,818	1,818	1,818
q	0,1385	0,1279	0,1491	0,1353

CC bağının geçiş konumundaki uzunluğu $(CH_3)_2C-CHCH_3$ ve $(CH_3)_2C-SHCH_2CH_3$ değerleri arasında 1,44 Å olarak alınmıştır. Diğer bağ uzunlukları (16) alınmıştır. Bilgisayar bu bilgileri kullanarak diğer bağların geçiş konumundaki uzunluklarını, dörtgenin iç açılarını, kırılmakta olan bağlar arasındaki maksimum uzaklığı ve dipol enerjisini hesaplamıştır.

Tablo 5.31 2-Metil, 2-buten^d + HSH Katılma Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi İçin Bilgisayar Sonuçları

	β_1	β_2	β_3	β_4
R ₁	1,439	1,439	1,439	1,439
R ₂	1,354	1,347	1,362	1,352
R ₃	1,516	1,516	1,516	1,516
R ₄	2,082	2,075	2,090	2,080
r _e	1,718	1,711	1,726	1,716
ϕ_1	81,90	81,90	81,90	81,90
ϕ_2	98,00	98,00	98,00	98,00
ϕ_3	110,37	110,37	110,37	110,37
ϕ_4	69,73	69,73	69,72	69,73
E _D	-2,8081	-2,4264	-3,2108	-2-6906

R: A° ϕ : derece r_e: A° E_D: kcal/mol cinsindendir.

5.9.3. Aktivasyon Enerji Hesabı

Bölüm 5.1.3. de aktivasyon enerji hesabı açıklanmıştır. Eşitlik (5-19) dan hesaplanmıştır. Eşitlik (3-9) kullanılarak Bölüm 5.1.2 de açıklanan değerleri için dört bağın enerji katkısı bulunmuştur.

Tablo 5.32 2-Metil, 2-buten^d + HSH Katılma Reaksiyonu İçin Enerji Katkılarının Sonucu

Bag i	P _i	-D _i	E _{iβ_1}	E _{iβ_2}	E _{iβ_3}	E _{iβ_4}
C-C	1,1389	71,88	44,56	44,56	44,56	44,56
C-H	1,0638	90,36	-30,61	-31,56	-29,65	-30,90
H-S	0,9215	92	43,42	43,42	43,42	43,42
C-S	1,0102	64,31	-23,0	-23,68	-27,32	-23,21

Eşitlik (3-27) kullanılarak 2-metil, 2 Butene hidrojen sülfür katılma reaksiyonu aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

$$E_{ad\beta_1} = 34,37 - 2,8081 = 31,56 \quad (5-162)$$

$$E_{ad\beta_2} = 32,74 - 2,4264 = 30,31 \quad (5-163)$$

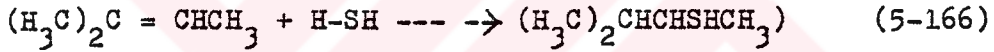
$$E_{ad\beta_3} = 36,01 - 3,2108 = 32,79 \quad (5-164)$$

$$E_{ad\beta_4} = 33,87 - 2,6906 = 31,17 \quad (5-165)$$

bulunmuştur.

5.10. 2-Metil, 2-buten^e + H-SH katılması

Bölüm 5.1 de açıklanmış olan bilgilere dayanarak, 2-metil, 2-butene hidrojen sülfür katılması ile meydana gelen geçiş konumu kompleki "dört merkezli aktifleşmiş" komplekstir.



Bu dört merkezli aktifleşmiş kompleksin geometrisi şekil 5.1 de gösterilmiştir. Eşitlik (5-166) daki reaksiyonun geometrisinin belirlenmesi için Bölüm 3'de açıklanmış olan "yarı iyon çifti", teorisi uygulanmıştır.

(^e: Anti-Markovnikov katılması.)

5.10.1. Dissosiasyon Enerji Hesabı

Eşitlik (5-166) nun bağ dissosiasyon enerjileri eşitlik (3-6) dan hesaplanmıştır.

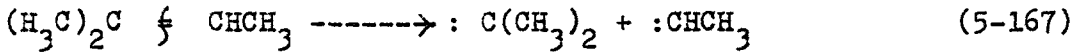
Tablo 5.33 2-Metil, 2-buten^g +HSH Katılma Reaksiyonuna Ait Radikallerin Oluşum Isıları

Radikal	ΔH_f (kcal/mol)	Kaynak
$(H_3C)_2\dot{C}H$	13,8	(Bu çalışma)
$CH_3\dot{C}HSH$	28,52	(Bu çalışma)
$\cdot H$	52,1	(12)
$(CH_3)_2\dot{C}CHSHCH_3$	4,68	(Bu çalışma)
$\cdot SH$	34,6 $\pm$ 4	(13)
$(H_3C)_2CH\dot{C}HCH_3$	1,8	(Bu çalışma)

Bu tablodaki radikallerin oluşum ısıları, Tablo 4.1 ve 4.2 de-ki grup ve radikallerin oluşum ısılarından grup toplanabilirliği ile hesaplanmıştır.

5.10.1.1. Karbon-Karbon Çifte Bağın Dissosiasyon Enerjisi

Termokimyasal yöntemler kullanılarak C=C bağının dissosiasyon enerjisi, D(2), hesaplanmıştır.

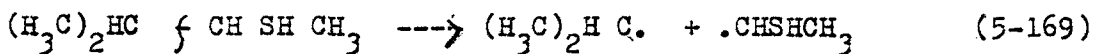


$$D(2) = \Delta H_f(:C(CH_3)_2) + \Delta H_f(:CHCH_3) - \Delta H_f((H_3C)_2\dot{C}CHCH_3) \quad (5-168)$$

Eşitlik (5-168) deki dissosiasyon enerjisi D(2): 158,3 kcal/mol olarak Tablo 5.1 den alınmıştır.

5.10.1.2. Karbon-Karbon Tek Bağının Dissosiasyon Enerjisi

Dört merkezli geçiş konumu kompleksindeki C-C tek bağının dissosiasyon enerjisi, D(1), Bölüm 4'de açıklanan termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(1) = \Delta H_f (H_3C)_2HC.) + \Delta H_f (.CHSHCH_3) - \Delta H_f ((H_3C)_2HC CHSHCH_3) \quad (5-170)$$

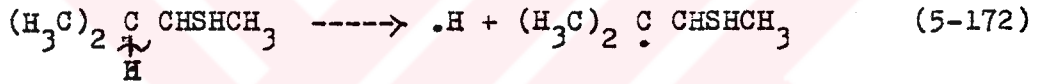
Eşitlik (5-169) deki dissosiasyon enerjisi D(1): 72,54 kcal/mol hesaplanmıştır. Radikallerin oluşum ısı değerleri Tablo 5.33 den reaktif molekülün ise Tablo 4.3 den alınmıştır. Karbon tek bağ ve çifte bağ dissosiasyon enerjileri eşitlik (3-8) de yerine konularak P parametresi;

$$P = \ln (158,3/72,54) / \ln 2 = 1,1258 \quad (5-171)$$

dır.

5.10.1.3. Karbon-Hidrojen Bağının Dissosiasyon Enerjisi

C-H bağının dissosiasyon enerjisi, D(2), termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(2) = \Delta H_f (.H) + \Delta H_f ((H_3C)_2 \dot{C} CHSHCH_3) - \Delta H_f ((H_3C)_2CHCHSHCH_3) \quad (5-173)$$

Eşitlik (5-173) deki dissosiasyon enerjisi D(2): 87 kcal/mol hesaplanmıştır. Radikallerin oluşum ısı değerleri Tablo 5.33 den reaktif molekülün ise Tablo 4.3 den alınmıştır. Bulunan bu dissosiasyon enerjisi eşitlik (3-7) de yerine konularak P parametresi hesaplanmıştır.

$$P = \frac{0,26 \ln(87/0,037)}{2,99 - 1,09} = 1,0586 \text{ dir.} \quad (5-174)$$

$$2,99 - 1,09$$

ξ_x , R_x , r_s değerleri Tablo 5.3 ve 5.4 den alınmıştır.

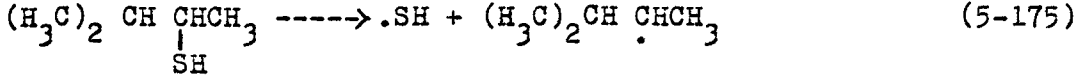
5.10.1.4. Hidrojen-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi

H-S bağının dissosiasyon enerjisi, D(3), Bölüm 5.1.1.4 de hesaplanmıştır. D(3): 92 kcal/mol P: 0,9215 dir.

5.10.1.5. Karbon-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi

C-S bağının dissosiasyon enerjisi, D(4), termokimyasal yöntemlerle

hesaplanmıştır.



$$D(4) = \Delta H_f(.SH) + \Delta H_f(H_3C)_2 \underset{\cdot}{CH} CHCH_3 - \Delta H_f((H_3C)_2 \underset{\substack{| \\ SH}}{CH} CHCH_3) \quad (5-176)$$

Eşitlik (5-175) deki dissosiasyon enerjisi D(4): 68,02 kcal/mol bulunmuştur. Bu reaksiyondaki radikallerin oluşum ısı değerleri Tablo 5.33 den reaktif molekülün ise Tablo 4.3 den alınmıştır. P parametresi eşitlik (3-7) ile hesaplanmıştır.

$$P = \frac{0,26 \ln (68,02 / 0,087)}{3,51 - 1,81} = 1,0188 \quad (5-177)$$

dır. ξ_x , R_x , r_s değerleri Tablo 5.3 ve 5.4 den alınmıştır.

5.10.2 δ 'nın Hesaplanması

Eşitlik (5-166) daki reaksiyonun δ_x^{ol} değeri eşitlik (5-37) ile hesaplanmıştır. δ_x^e ve P_x^e değerleri sırasıyla 0,2122 ve 1,0329 olarak Bölüm 5.1 de hesaplanmıştır. Eşitlik (5-166) daki reaksiyonun, P_x^{ol} değeri ise 1,1258 bulunmuştur. Bu reaksiyon için x uçta olan karbona bağlandığı için, $\beta = 0,415$ dir. Bu değer eşitlik (5-37) de kullanılarak δ_x^{ol} : 0,1736 hesaplanmıştır. Bu değer eşitlik (3-5) yerine konularak;

$$n_f = n_2 = n_4 = (1 - 2(0,1736)/2 = 0,3264 \quad (5-178)$$

bulunmuştur.

Bölüm 5.1.2 de açıklanan geçiş konumu özelliklerine bağlı olarak hazırlanmış bilgisayar giriş bilgileri Tablo 5.34 de özetlenmiştir.

Tablo 5.34 2-Metil, 2-Buten^e + HSH Katılma Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi için Bilgisayar Giriş Bilgileri

r_1	1,44
r_2	1,09
r_3	1,336
r_4	1,818
Σ	0,1736

CC bağının geçiş konumundaki uzunluğu $(CH_3)_2C-CHCH_3$ ve $(CH_3)_2CHCHSHCH_3$ değerleri arasında 1,44 Å olarak alınmıştır. Diğer bağ uzunluklar (16) bulunmuştur. Bilgisayar bu bilgileri kullanarak diğer bağların geçiş konumundaki uzunluklarını, dörtgenin iç açılarını, kırılmakta olan bağlar arasındaki maksimum uzaklığı ve dipol enerjisini hesaplamıştır.

Tablo 5.34.A 2-Me, 2- buten^e + HSH Katılma Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi için Bilgisayar Sonuçları

R_1 :	1,439	ϕ_1 :	81,90
R_2 :	1,381	ϕ_2 :	98,00
R_3 :	1,516	ϕ_3 :	110,37
R_4 :	2,109	ϕ_4 :	69,72
r_e :	1,745	E_D :	-4,2134

R: Å ϕ : derece r_e : Å E_D : kcal/mol cinsindendir.

5.10.3 Aktivasyon Enerji Hesabı

Bölüm 5.1.3 de aktivasyon enerji hesabı açıklanmıştır. Eşitlik (5-19) dan bulunmuştur. Eşitlik (3-9) kullanılarak, dört bağın enerjiye katkısı hesaplanmıştır.

$$E_{CC} = -72,54 (1,5^{1,1258} - 2^{1,1258}) = 44,24 \quad (5-179)$$

$$E_{CH} = -87 (0,3264)^{1,0586} = -2659 \quad (5-180)$$

$$E_{HS} = -92 (0,5^{0,9215} - 1) = 43,42 \quad (5-181)$$

$$E_{CS} = -68,02 (0,3264)^{1,0188} = -21,73 \quad (5-182)$$

Tablo 5.35 2-Me, 2-buten^e + HSH Katılma Reaksiyonu İçin Enerji Katkılarının Sonucu

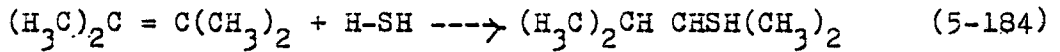
Bag i	P _i	-D _i	E _i
C-C	1,1258	72,54	44,24
C-H	1,0586	87	-26,59
H-S	0,9215	92	43,42
C-S	1,0188	68,02	-21,73

Eşitlik (3-27) kullanılarak, 2, Metil - 2-butene hidrojen sülfür katılması reaksiyonu için aktivasyon enerji hesabı yapılmıştır.

$$E_{ad} = 39,34 - 4,2134 = 35,12 \text{ kcal/mol} \quad (5-183)$$

5.11. 2,3- di Metil, 2-buten + H-SH Katılması

Bölüm 5.1 de açıklanmış olan bilgilere dayanarak 2,3-di Metil, 2-butene hidrojen sülfür katılması ile meydana gelen geçiş konumu kompleksi "dört merkezli aktifleşmiş" komplekstir.



Bu dört merkezli aktifleşmiş kompleksin geometrisi şekil 5.1 de gösterilmiştir. Eşitlik (5-184) deki reaksiyonun geometrisinin belirlenmesi için Bölüm 3'de açıklanmış olan "yarı iyon çifti" teorisi uygulanmıştır.

5.11.1 Dissosiasyon Enerji Hesabı

Eşitlik (5-184) nın bağ dissosiasyon enerjileri eşitlik (3-6) dan hesaplanmıştır.

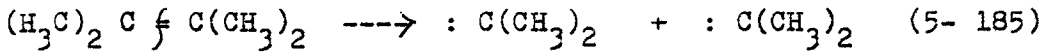
Tablo 5.36 2,3-di Me, 2-buten + H-SH Katılma Reaksiyonuna ait Radikallerin Oluşum Isıları

Radikal	ΔH_f (kcal/mol)	Kaynak
$(CH_3)_2 \dot{C}H$	13,8	(Bu çalışma)
$(CH_3)_2 \dot{C}SH$	17,42	(Bu çalışma)
$\cdot H$	52,1	(12)
$(CH_3)_2 \dot{C}C SH(CH_3)_2$	13,3	(Bu çalışma)
$\cdot SH$	$34,6 \pm 4$	(13)
$(H_3C)_2 \dot{C}H C(CH_3)_2$	-9,3	(Bu çalışma)

Bu tablodaki radikallerin oluşum ısıları, Tablo 4.1 ve 4.2 deki grup ve radikallerin oluşum ısılarından grup toplanabilirliği ile hesaplanmıştır.

5.11.1.1. Karbon-Karbon Çifte Bağı Dissosiasyon Enerjisi

Termokimyasal yöntemler kullanılarak $C = C$ bağının dissosiasyon enerjisi, D(2), hesaplanmıştır.



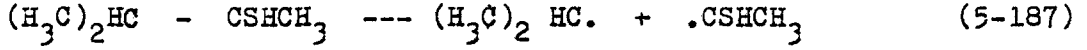
$$D(2) = \Delta H_f (: C(CH_3)_2) + \Delta H_f (: C(CH_3)_2) - \Delta H_f (CH_3C)_2 C(CH_3)_2 \quad (5-186)$$

Eşitlik (5-186)deki dissosiasyon enerjisi D(2): 147,9 kcal/mol olarak Tablo 5.1 den alınmıştır.

5.11.1.2. Karbon-Karbon Tek Bağı Dissosiasyon Enerjisi

C-C tek bağının dissosiasyon enerjisi, D(1), termokimyasal yön-

temlerle hesaplanmıştır.



$$D(1) = \Delta H_f (.CH(CH_3)_2) + \Delta H_f (.CSHCH_3) - \Delta H_f ((H_3C)_2 HCCSH(CH_3)_2) \quad (5-188)$$

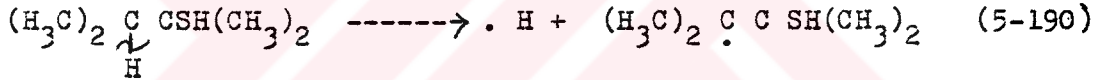
Eşitlik (5-188) deki dissosiasyon enerjisi D(1): 69,45 kcal/mol bulunmuştur. Radikallerin oluşum ısıları değeri Tablo 5.36 dan reaktif molekül ise Tablo 4.3 den alınmıştır. Karbon tek bağ ve çifte bağ dissosiasyon enerjileri eşitlik (3-8) de yerine konularak P parametresi;

$$P = \ln (147,9/69,45) / \ln 2 = 1,0905 \quad (5-189)$$

bulunmuştur.

5.11.1.3. Karbon-Hidrojen Bağının Dissosiasyon Enerjisi

C-H bağının dissosiasyon enerjisi, D(2), termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(2) = \Delta H_f (.H) + \Delta H_f ((CH_3)_2 \underset{\cdot}{C} C SH (CH_3)_2) - \Delta H_f ((H_3C)_2 HC CH(CH_3)_2) \quad (5-191)$$

Eşitlik (5-191) deki dissosiasyon enerjisi D(2): 87,03 kcal/mol bulunmuştur. Radikallerin oluşum ısıları değeri Tablo 5.36 dan reaktif molekülün ise Tablo 4.3 den alınmıştır. Bulunan bu dissosiasyon enerjisi eşitlik (3-7) de yerine konularak P parametresi hesaplanmıştır.

$$P = \frac{0,26 \ln (87,03/0,038)}{2,99 - 1,09} = 1,0586 \quad (5-192)$$

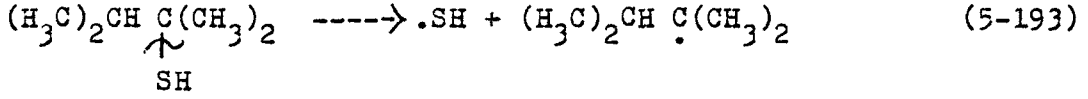
ξ_x , R_x , r_s değerleri Tablo 5.3 ve 5.4 den alınmıştır.

5.11.1.4. Hidrojen-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi

H-S bağının dissosiasyon enerjisi, D(3), Bölüm 5.1.1.4 de hesaplanmıştır. D(3): 92 kcal/mol P : 0,9215 dir.

5.11.1.5. Karbon-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi

C-S bağının dissosiasyon enerjisi, D(4), termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(4) = \Delta H_f(\cdot\text{SH}) + \Delta H_f(\text{(H}_3\text{C)}_2\text{CH} \cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2) - \Delta H_r(\text{(H}_3\text{C)}_2\text{CH CSH}(\text{CH}_3)_2) \quad (5-194)$$

Eşitlik (5-194) deki dissosiasyon enerjisi D(4): 64,93 kcal/mol bulunmuştur. Bu reaksiyondaki radikallerin oluşum ısıları değeri, Tablo 5.36 dan reaktif molekülün ise Tablo 4.3 den alınmıştır. P parametresi eşitlik (3-7) ile hesaplanmıştır.

$$P = \frac{0,26 \ln (64,93/0,087)}{3,51 - 1,81} = 1,0117 \quad (5-195)$$

ϵ_x , R_x , r_s değerleri Tablo 5.3 ve 5.4 den alınmıştır.

5.11.2. δ 'nın Hesaplanması

Eşitlik (5-183) deki reaksiyonun δ_x^{ol} değeri eşitlik (5-37) ile hesaplanmıştır. δ_x^e ve P_x^e değerleri sırasıyla 0,2122 ve 1,0329 olarak Bölüm 5.1 de hesaplanmıştır. Eşitlik (5-183) deki reaksiyonun P_x^{ol} değeri ise 1,0905 bulunmuştur. Bu reaksiyonun β değeri Bölüm 5.1.2 de açıklanmış yaklaşımlardan dolayı dört farklı değerdedir. Sırasıyla (0.695) (0.795), (0.595) ve (0.725) dir. Bu değerler eşitlik (5-37) kullanılarak δ_x^{ol} değerleri sırasıyla; 0.1721, 0.1664, 0.1779, 0.1704 dür. Bu değerler eşitlik (3-5) de yerine konularak;

$$n_f = n_2 = n_4 = (1 - 2 \times 0.1721)/2 = 0.3279 \quad (5-196)$$

$$n_f = n_2 = n_4 = (1 - 2 \times 0.1664)/2 = 0,3336 \quad (5-197)$$

$$n_f = n_2 = n_4 = (1 - 2 \times 0.1779)/2 = 0,3221 \quad (5-198)$$

$$n_f = n_2 = n_4 = (1 - 2 \times 0.1704)/2 = 0,3296 \quad (5-199)$$

bulunmuştur.

Bölüm 5.1.2 de açıklanan geçiş konumu özelliklerine bağlı olarak hazırlanmış bilgisayar giriş bilgileri Tablo 5.37 de gösterilmiştir.

Tablo 5.37 2,3 di Me, 2-buten + H-SH Katılma Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi için Bilgisayar Giriş Bilgileri

	β_1	β_2	β_3	β_4
r_1	1,44	1,44	1,44	1,44
r_2	1,09	1,09	1,09	1,09
r_3	1,336	1,336	1,336	1,336
r_4	1,818	1,818	1,818	1,818
S	0,1721	0,1664	0,1779	0,1704

CC bağının geçiş konumundaki uzunluğu $(CH_3)_2C = C(CH_3)_2$ ve $(CH_3)_2HCCSH(CH_3)_2$ değerleri arasında $1,44 \text{ Å}$ olarak alınmıştır. Bilgisayar bu bilgileri kullanarak diğer bağların geçiş konumundaki uzunluklarını, dörtgenin iç açılarını kırılmakta olan bağlar arasındaki maksimum uzaklığı ve dipol enerjisini hesaplamıştır.

Tablo 5.38 2,3 di Me, 2-Buten + H-SH Katılma Reaksiyonunun
Aktifleşmiş Kompleksi için Bilgisayar Sonuçları

	β_1	β_2	β_3	β_4
R_1	1,439	1,439	1,439	1,439
R_2	1,379	1,375	1,384	1,378
R_3	1,516	1,516	1,516	1,516
R_4	2,107	2,103	2,112	2,106
r_e	1,743	1,739	1,748	1,742
$\emptyset_1$	81,90	81,90	89,90	81,90
$\emptyset_2$	98,00	98,00	98,00	98,00
$\emptyset_3$	110,374	110,37	110,37	110,37
$\emptyset_4$	69,72	69,72	69,72	69,72
E_D	-4,1494	-3,9091	-4,3986	-4,0772

$R:A^\circ$ $\emptyset$: derece $r_e: A^\circ$ E_D : kcal/mol cinsindendir.

5.11.3. Aktivasyon Enerji Hesabı

Bölüm 5.1.3 de aktivasyon enerji hesabı açıklanmıştır. Eşitlik (5-19) dan hesaplanmıştır. Eşitlik (3-9) kullanılarak her değeri için dört bağın enerjiye katkısı hesaplanmıştır.

Tablo 5.39 2,3 di Me, 2 buten + H-SH Katılma Reaksiyonu İçin
Enerji Katkılarının Sonucu

Bağ i	D_1	$-D_1$	$E_{1\beta_1}$	$E_{1\beta_2}$	$E_{1\beta_3}$	$E_{1\beta_4}$
C-C	1,0905	69,45	-39,58	-39,58	-39,58	39,58
C-H	1,0586	87,03	-26,73	-27,22	-26,23	-26,87
H-S	0,9215	92	43,42	43,42	43,42	43,42
C-S	1,0117	64,93	-21,01	-21,38	-20,63	-21,12

Eşitlik (3-27) kullanılarak 2,3 di Metil - 2 butene hidrojen sülfür katılma reaksiyonu aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

$$E_{ad\beta_1} = 35,26 - 4,1494 = 31,11 \text{ kcal/mol} \quad (5-200)$$

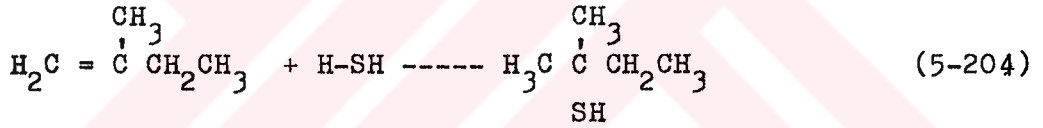
$$E_{ad\beta_2} = 34,4 - 3,9091 = 30,49 \text{ kcal/mol} \quad (5-201)$$

$$E_{ad\beta_3} = 36,14 - 4,3986 = 31,74 \text{ kcal/mol} \quad (5-202)$$

$$E_{ad\beta_4} = 35,01 - 4,0772 \hat{=} 30,93 \text{ kcal/mol} \quad (5-203)$$

5.12. 2-Metil, 1-buten^d + H-SH Katılması

Bölüm 5.1 de açıklanmış olan bilgilere dayanılarak 2-Metil, 1-butene hidrojen sülfür katılması ile meydana gelen geçiş konumu kompleksi "dört merkezli aktifleşmiş" komplekstir.



Bu dört merkezli aktifleşmiş kompleksin geometrisi şekil 5.1 de gösterilmiştir. Eşitlik (5-204) deki reaksiyonun geometrisinin belirlenmesi için Bölüm 3'de açıklanmış olan "yarı-iyon çifti" teorisi uygulanmıştır.

(d: Markovnikov katılması.)

5.12.1 Dissosiasyon Enerji Hesabı

Eşitlik (5-204) nün bağ dissosiasyon enerjileri eşitlik (3-6) dan hesaplanmıştır.

Tablo 5.40 2-Me, 1-buten^d + H-SH Katılma Reaksiyonuna Ait

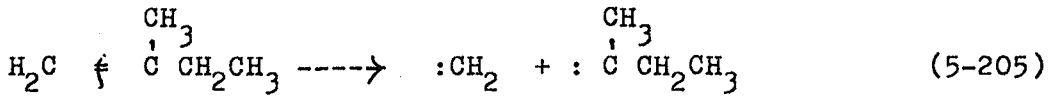
Radikallerin Oluşum Isıları

Radikal	ΔH_f (kcal/mol)	Kaynak
$\cdot\text{CH}_3$	34	(12)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \cdot\text{C} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{SH} \end{array}$	12,47	(Bu çalışma)
$\cdot\text{H}$	52,1	(12)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \cdot\text{CH}_2\text{C} \text{SH} \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	12,92	(Bu çalışma)
$\cdot\text{SH}$	34,6 ± 4	(13)
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{C} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_3$	-2,25	(Bu çalışma)

Bu tablodaki radikallerin oluşum ısıları, Tablo 4.1 ve 4.2'deki grup ve radikallerin oluşum ısılarından grup toplanabilirliği ile hesaplanmıştır.

5.12.1.1 Karbon-Karbon Çifte Bağın Dissosiasyon Enerjisi

Termokimyasal yöntemler kullanılarak C = C bağının dissosiasyon enerjisi, D(2), hesaplanmıştır.

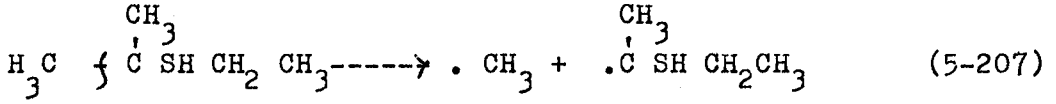


$$D(2) = \Delta H_f (\cdot\text{CH}_2) + \Delta H_f (\cdot\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}) - \Delta H_f (\text{H}_2\text{C} = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}) \quad (5-206)$$

Eşitlik (5-206)deki dissosiasyon enerjisi D(2): 159,2 kcal/mol olarak Tablo 5.1'den alınmıştır.

5.12.1.2. Karbon-Karbon Tek Bağın Dissosiasyon Enerjisi

C-C tek bağının dissosiasyon enerjisi, D(1), Bölüm 4'de açıklanan termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(1) = \Delta H_f(\cdot\text{CH}_3) + \Delta H_f(\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\text{SHCH}_2\text{CH}_3) - \Delta H_f(\text{H}_3\text{C} - \text{C}(\text{CH}_3)\text{SHCH}_2\text{CH}_3) \quad (5-208)$$

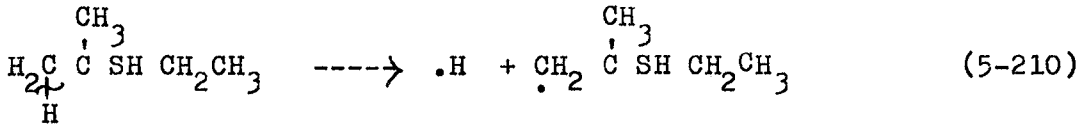
Eşitlik (5-208) deki dissosiasyon enerjisi D(1): 77,03 kcal/mol hesaplanmıştır. Bu reaksiyondaki radikallerin oluşum ısıları Tablo 5.40 dan reaktif molekülünün ise Tablo 4.3 den alınmıştır. Karbon tek bağ ve gıfte bağ dissosiasyon enerjileri eşitlik (3-8) yeri yerine konularak P parametresi;

$$P = \ln(159,2 / 77,03) = 1,0473 \quad (5-209)$$

bulunmuştur.

5.12.1.3. Karbon-Hidrojen Bağının Dissosiasyon Enerjisi

C-H bağının dissosiasyon enerjisi, D(2), termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(2) = \Delta H_f(\cdot\text{H}) + \Delta H_f(\cdot\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)\text{SHCH}_2\text{CH}_3) - \Delta H_f(\text{H}_3\text{C} - \underset{\text{H}}{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{SHCH}_2\text{CH}_3) \quad (5-211)$$

Eşitlik (5-211) deki dissosiasyon enerjisi D(2): 95,59 kcal/mol bulunmuştur. Radikallerin oluşum ısıları değeri Tablo (5-40)dan, reaktif molekülün ise Tablo 4.3 den, alınmıştır. Bulunan bu dissosiasyon enerjisi eşitlik (3-7) de yerine konularak P parametresi hesaplanmıştır.

$$P = \frac{0,26 \ln (95,58/0,038)}{2,99 - 1,09} = 1,0714 \quad (5-212)$$

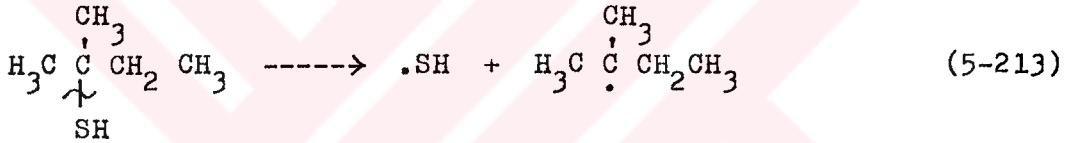
ξ_x , R_x , r_s değerleri Tablo 5.3 ve 5.4 den alınmıştır.

5.12.1.4. Hidrojen-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi

H-S bağının dissosiasyon enerjisi, $D(3)$, Bölüm 5.1.1.4 de hesaplanmıştır. $D(3)$: 92 kcal/mol P : 0,9215 dir.

5.12.1.5. Karbon-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi

C-S bağının dissosiasyon enerjisi, $D(4)$, termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



Eşitlik (5-213) deki dissosiasyon enerjisi $D(4)$: 64,31 kcal/mol bulunmuştur. Bu reaksiyondaki radikallerin oluşum ısıları Tablo 5.40 den reaktif molekülün ise Tablo 4.3 den alınmıştır. P parametresi eşitlik (3-7) ile hesaplanmıştır.

$$P = \frac{0,26 \ln (64,31/0,087)}{3,51 - 1,81} = 1,0102 \quad (5-214)$$

ξ_x , R_x , r_s değerleri Tablo 5.3 ve 5.4 den alınmıştır.

5.12.2. S 'nın Hesaplanması

Eşitlik (5-203) deki reaksiyonun S_x^{ol} değeri eşitlik (5-37) ile hesaplanmıştır. S_x^e ve P_x^e değerleri sırasıyla 0,2122 ve 1,0329 olarak Bölüm 5.1 de hesaplanmıştır. Eşitlik (5-203) deki reaksiyonun P_x^{ol} değeri ise 1,0473 bulunmuştur. Bu reaksiyonun β değeri Bölüm 5.1.2 de açıklanmış yaklaşımlardan dolayı dört farklı değerdedir. Sıra-

sayla (0,695), (0,795), (0,595), (0,725) dir. Bu değerler eşitlik (5-37) kullanılarak δ_x^{ol} değerleri sırasıyla (0,2021), (0,2007), (0,2036), (0,2017) dir. Bu değerler eşitlik (3-5) de yerine konularak;

$$n_f = n_2 = n_4 = (1 - 2 \times 0,2021)/2 = 0,2979 \quad (5-215)$$

$$n_f = n_2 = n_4 = (1 - 2 \times 0,2007)/2 = 0,2993 \quad (5-216)$$

$$n_f = n_2 = n_4 = (1 - 2 \times 0,2036)/2 = 0,2964 \quad (5-217)$$

$$n_f = n_2 = n_4 = (1 - 2 \times 0,2017)/2 = 0,2983 \quad (5-218)$$

bulunmuştur.

Bölüm 5.1.2 de açıklanan geçiş konumu özelliklerine bağlı olarak hazırlanmış bilgisayar giriş bilgileri Tablo 5.41 de gösterilmiştir.

Tablo 5.41 2,Me, 1-buten^d + H-SH Katılma Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi İçin Bilgisayar Giriş Bilgileri

	β_1	β_2	β_3	β_4
r_1	1,44	1,44	1,44	1,44
r_2	1,09	1,09	1,09	1,09
r_3	1,336	1,336	1,336	1,336
r_4	1,818	1,818	1,818	1,818
δ	0,2007	0,2036	0,2017	0,2017

CC bağının geçiş konumundaki uzunluğu $H_2C-C-CH_3$ ve $H_3C-C(CH_3)(SH)$ CH_2CH_3 değerleri arasında 1,44 Å olarak kabul edilmiştir. Bilgisayar bu bilgileri kullanarak diğer bağların geçiş konumundaki uzunluklarını, dörtgenin iç açılarını kırılmakta olan bağlar arasındaki maksimum uzaklığı ve dipol enerjisini hesaplamıştır.

Tablo 5.42 2-Me, 1-buten^d + H-SH Katılma Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi için Bilgisayar Sonuçları

	β_1	β_1	β_3	β_4
R_1 :	1,439	1,439	1,439	1,439
R_2 :	1,404	1,403	1,406	1,404
R_3 :	1,516	1,516	1,516	1,516
R_4 :	2,132	2,131	2,134	2,132
r_e :	1,768	1,767	1,770	1,768
ϕ_1 :	89,90	89,90	81,90	81,90
ϕ_2 :	98,00	98,00	98,00	98,00
ϕ_3 :	110,37	110,374	110,37	110,374
ϕ_4 :	69,72	69,72	69,72	69,72
E_D :	-5,4834	-5,4189	-5,5527	-5,4649

$R:A^\circ$ ϕ : derece $r_e:A^\circ$ E_D : kcal/mol cinsindendir.

5.12.3. Aktivasyon Enerji Hesabı

Bölüm 5.1.3 de aktivasyon enerji hesabı açıklanmıştır. Eşitlik (3-9) kullanılarak her değeri için dört bağın enerjiye katkısı hesaplanmıştır.

Tablo 5.43 2-Me, 1-buten^d + H-SH Katılma Reaksiyonu için Enerji Katkılarının Sonucu

Bag i	P_i	$-D_i$	$E_{i\beta_1}$	$E_{i\beta_2}$	$E_{i\beta_3}$	$E_{i\beta_4}$
C-C	1,0473	77,03	41,59	41,59	41,59	41,59
C-H	1,0714	95,58	-26,11	-26,24	-25,97	-26,15
H-S	0,9215	92	43,42	43,42	43,42	43,42
C-S	1,0102	64,31	-18,92	-19,01	18,82	-18,94

Eşitlik (3-27) kullanılarak 2-Metil, 1-butene hidrojen sülfür katılma reaksiyonu için aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

$$E_{ad\beta_1} = 39,98 - 5,4834 = 34,49 \text{ kcal/mol} \quad (5-219)$$

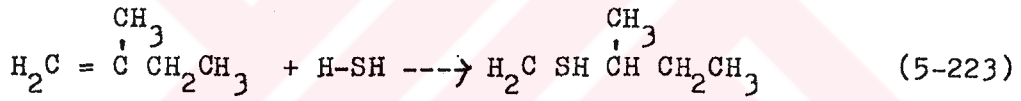
$$E_{ad\beta_2} = 39,76 - 5,4189 = 34,34 \text{ kcal/mol} \quad (5-220)$$

$$E_{ad\beta_3} = 40,22 - 5,5527 = 34,66 \text{ kcal/mol} \quad (5-221)$$

$$E_{ad\beta_4} = 39,91 - 5,4649 = 34,45 \text{ kcal/mol} \quad (5-222)$$

5.13.3. 2-Metil, 1-buten^e + H-SH Katılması

Bölüm 5.1 de açıklanmış olan bilgiye dayanılarak 2-Metil, 1-butene hidrojen sülfür katılması ile meydana gelen geçiş konumu kompleksi "dört merkezli aktifleşmiş" komplekstir.



Bu dört merkezli aktifleşmiş kompleksin geometrisi şekil 5.1 de gösterilmiştir. Eşitlik (5-223) deki reaksiyonun, geometrisinin belirlenmesi için Bölüm 3'de açıklanmış olan "yarı iyon çifti" teorisi uygulanmıştır.

(e: Anti-Markovnikov Katılması.)

5.13.1. Dissosiasyon Enerji Hesabı

Eşitlik (5-223)ün bağ dissosiasyon enerjileri eşitlik (3-6) dan hesaplanmıştır.

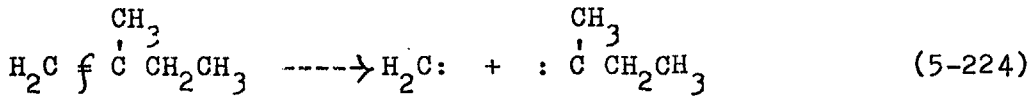
Tablo 5.44 2-Me, 1-buten^e + H-SH Katılma Reaksiyonuna Ait
Radikallerin Oluşum Isıları

Radikal	ΔH_f (kcal/mol)	Kaynak
$\cdot\text{CH}_2$	34	(Bu çalışma)
$\cdot\text{SH}$		
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\cdot\text{CH} \text{ CH}_2\text{CH}_3) \end{array}$	8,85	(Bu çalışma)
$\cdot\text{H}$	52,1	(12)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH} \text{ CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	9,83	(Bu çalışma)
$\cdot\text{SH}$		
$\cdot\text{SH}$	34,6 $\pm$ 4	(13)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \cdot\text{CH}_2 \text{ CH} \text{ CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	6,95	(Bu çalışma)

Bu tablodaki radikallerin oluşum ısıları, Tablo 4.1 ve 4.2 deki grup ve radikallerin oluşum ısılarından grup toplanabilirliği ile hesaplanmıştır.

5.13.1.1. Karbon-Karbon Çifte Bağın Dissosiasyon Enerjisi

Termokimyasal yöntemler kullanarak C = C bağının dissosiasyon enerjisi, D(2), hesaplanmıştır.



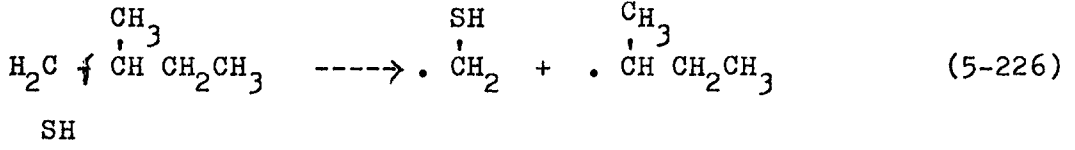
$$D(2) = \Delta H_f (\text{:CH}_2) + \Delta H_f (\text{:C CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3) - \Delta H_f (\text{H}_2\text{C} \text{ C CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3) \quad (5-225)$$

Eşitlik (5-225) deki dissosiasyon enerjisi D(2) : 159,2 kcal/mol olarak Tablo 5.1 den alınmıştır.

5.13.1.2. Karbon-Karbon Tek Bağının Dissosiasyon Enerjisi

C-C tek bağının dissosiasyon enerjisi, D(1), Bölüm 4'de açıkla-

nan termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(1) = \Delta H_f(\begin{array}{c} \text{SH} \\ | \\ \cdot \text{CH}_2\text{R} \end{array}) + \Delta H_f(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \cdot \text{C} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{SH} \end{array}) - \Delta H_f(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_2\text{C} - \text{C} - \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{SH} \end{array}) \quad (5-227)$$

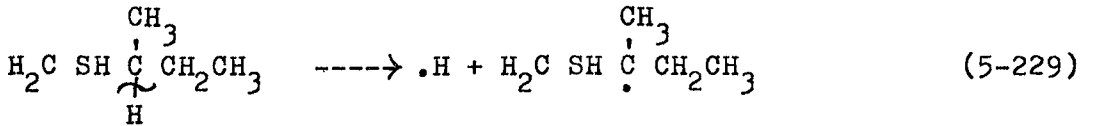
Eşitlik (5-227) deki dissosiasyon enerjisi D(1): 71,89 kcal/mol hesaplanmıştır. Radikallerin oluşum ısı değerleri Tablo 5,44 den, reaktif molekülün ise Tablo 4.3 den alınmıştır. Karbon tek bağ ve çifte bağ dissosiasyon enerjileri eşitlik (3-8) de yerine konularak P parametresi;

$$P = \ln (159,2/74,89) = 1,0879 \quad (5-228)$$

bulunmuştur.

5.13.1.3. Karbon-Hidrojen Bağının Dissosiasyon Enerjisi

C-H bağının dissosiasyon enerjisi, D(2), termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(2) = \Delta H_f(\cdot \text{H}) + \Delta H_f(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_2\text{C} - \text{S} - \cdot \text{C} - \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{H} \end{array}) - \Delta H_f(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_2\text{C} - \text{SH} - \text{C} - \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{H} \end{array}) \quad (5-230)$$

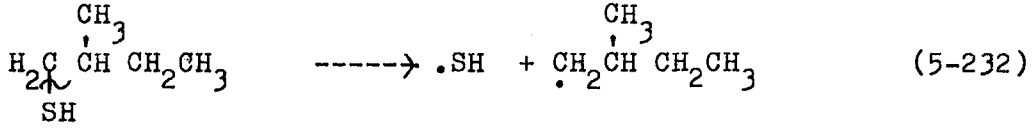
Eşitlik (5-230) deki dissosiasyon enerjisi D(2): 89,35 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Radikallerin oluşum ısıları Tablo 5.44 den reaktif molekülün ise Tablo 4.3 den alınmıştır. Bulunan bu dissosiasyon enerjisi eşitlik (3-7) yerine konularak P parametresi hesaplanmıştır.

$$P = \frac{0,26 \ln (89,35/0,038)}{2,99 - 1,09} = 1,0622 \quad (5-231)$$

ϵ_x , R_x , r_s değerleri Tablo 5.3 ve 5.4 den alınmıştır.

5.13.1.5. Karbon -Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi

C-S bağının dissosiasyon enerjisi, D(4), termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(4): \Delta H_f(\cdot\text{SH}) + \Delta H_f(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}) - \Delta H_f(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{SH} \end{array}) \quad (5-233)$$

Eşitlik (5-233) deki dissosiasyon enerjisi, D(4): 70,37 kcal/mol hesaplanmıştır. Radikallerin oluşum ısıları değeri Tablo 5.44 den reaktif molekülün ise Tablo 4.3 den alınmıştır.

P parametresi eşitlik (3-7) hesaplanmıştır.

$$P = \frac{0,26 \ln(70,37/0,987)}{3,51 - 1,81} = 1,0240 \quad (5-234)$$

ϵ_x , R_x , r_s değerleri Tablo 5.3 ve 5.4 den alınmıştır.

5.13.2. δ 'nın Hesaplanması

Eşitlik (5-223) deki reaksiyonun δ_x^{ol} değeri eşitlik (5-37) ile hesaplanmıştır. δ_x^e ve P_x^e değerleri sırasıyla 0,2122 ve 1,0329 olarak Bölüm 5.1 de hesaplanmıştır. Eşitlik (5-223) deki reaksiyonun P_x^{ol} değeri 1,0879 bulunmuştur. Bu reaksiyon için x uçta olan karbona bağlandığı için $\beta = 0,415$ dir. Bu değer eşitlik (5-37) de kullanılarak δ_x^{ol} : 0,1893 hesaplanmıştır. Bu değer eşitlik (3-5) de yerine konularak;

$$n_f = n_2 = n_4 = (1 - 2(0,1893))/2 = 0,3107 \quad (5-235)$$

bulunmuştur.

Bölüm 5.1.2 de açıklanan geçiş konumu özelliklerine bağlı olarak hazırlanmış bilgisayar giriş bilgileri

Tablo 5.45 2-Me, 1-buten^e + H-SH Katılma Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi için Bilgisayar Giriş Bilgileri

r_1	1,44
r_2	1,09
r_3	1,336
r_4	1,818
Σ	0,1893

CC bağının geçiş konumundaki uzunluğu $\text{H}_2\text{C} \overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} \text{CH}_2\text{CH}_3$ ve $\text{H}_2\text{C} \text{SH} \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}} \text{CH}_2\text{CH}_3$

değerleri arasında 1,44 Å^o olarak alınmıştır.

Bilgisayar bu bilgileri kullanarak diğer bağların geçiş konumundaki uzunluklarını, dörtgenin iç açılarını kırılmakta olan bağlar arasındaki maksimum uzaklığı ve dipol enerjisini hesaplamıştır.

Tablo 5,46 2-Me, 1-buten^e + H-SH Katılma Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi için Bilgisayar Sonuçları

R_1	1,439
R_2	1,393
R_3	1,516
R_4	2,121
r_3	1,757
$\emptyset_1$	81,90
$\emptyset_2$	98,00
$\emptyset_3$	110,37
$\emptyset_4$	69,72
E_D	-4,9012

R: Å^o $\emptyset$: derece r_e : Å^o E_D : kcal/mol cinsindendir.

5.13.3. Aktivasyon Enerji Hesabı

Bölüm 5.1.3 de aktivasyon enerji hesabı açıklanmıştır. Eşitlik (5-19) dan hesaplanmıştır. Eşitlik (3-9) kullanılarak dört bağın enerjiye katkısı hesaplanmıştır.

$$E_{CC} = -74,89(1,5^{1,0879} - 2^{1,0879}) = 42,68 \quad (5-236)$$

$$E_{CH} = -89,35(0,3107)^{1,0622} = -25,81 \quad (5-237)$$

$$E_{HS} = -92 (0,5^{0,9215} - 1) = 43,42 \quad (5-238)$$

$$E_{CS} = -70,37 (0,3107)^{1,0240} = -21,25 \quad (5-239)$$

Tablo 5.47 2-Me, + 1-buten^e + H-SH Katılma Reaksiyonu İçin
Enerji Katkılarının Sonucu

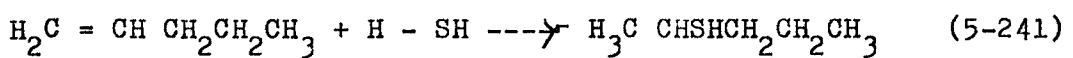
Bag ı	P _i	-D _i	E _i
C-C	1,0879	74,89	42,68
C-H	1,0622	89,35	-25,21
H-S	0,9215	92,0	43,42
C-S	1,0240	70,37	-21,25

Eşitlik (3-27) kullanılarak 2-Metil, 1-butene hidrojen sülfür katılma reaksiyonu için aktivasyon enerji hesabı yapılmıştır.

$$E_{ad} = 39,04 - 4,9012 = 34,13 \text{ kcal/mol} \quad (5-240)$$

5.14. 1-Penten^d + H-SH Katılması

Bölüm 5.1 de açıklanmış olan bilgilere dayanılarak 1-Pentene hidrojen sülfür katılması ile meydana gelen geçiş konumu kompleksi "dört merkezli aktifleşmiş" komplekstir.



Bu dört merkezli aktifleşmiş kompleksin geometrisi şekil 5.1 de gösterilmiştir. Eşitlik (5-241) deki reaksiyonun geometrisinin belirlenmesi için Bölüm 3'de açıklanmış olan "yarı-iyon çifti" teorisi uygulanmıştır.

(d: Markovnikov katılması.)

5.14.1. Dissosiasyon Enerji Hesabı

Eşitlik (5-241) nin bağ dissosiasyon enerjileri eşitlik (3-6) dan hesaplanmıştır.

Tablo 5.48 1-Penten^d +H-SH Katılması Reaksiyonlarına Ait

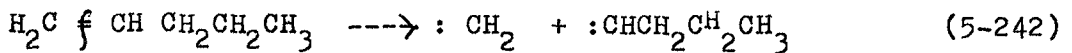
Radikallerin Oluşum Isıları

Radikal	ΔH_f (kcal/mol)	Kaynak
$\cdot CH_3$	34	(12)
$\cdot CH SHCH_2CH_2CH_3$	18,62	(Bu çalışma)
$\cdot H$	52,1	(12)
$\cdot CH_2CHSHCH_2CH_2CH_3$	15,98	(Bu çalışma)
$\cdot SH$	$34,6 \pm 4$	(13)
$H_3C \cdot CH CH_2CH_2CH_3$	3,9	(Bu çalışma)

Bu tablodaki radikallerin oluşum ısıları Tablo 4.1 ve 4.2 deki grup ve radikallerin oluşum ısılarından grup toplanabilirliği ile hesaplanmıştır.

5.14.1.1. Karbon-Karbon Çifte Bağı Dissosiasyon Enerjisi

Termokimyasal yöntemler kullanılarak C = C bağının dissosiasyon enerjisi, D(2), hesaplanmıştır.

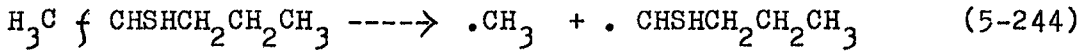


$$D(2) = \Delta H_f (:CH_2) + \Delta H_f (:CHC_3H_7) + \Delta H_f (H_2C = CHC_3H_7) \quad (5-243)$$

Eşitlik (5-243) deki dissosiasyon enerjisi D(2): 164,0 kcal/mol olarak Tablo 5.1 den alınmıştır.

5.14.1.2. Karbon-Karbon Tek Bağın Dissosiasyon Enerjisi

C-C tek bağın dissosiasyon enerjisi, D(1), termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(1) = \Delta H_f (\cdot CH_3) + \Delta H_f (\cdot CHSHCH_2CH_2CH_3) - \Delta H_f (H_3C CHSHCH_2CH_2CH_3) \quad (5-245)$$

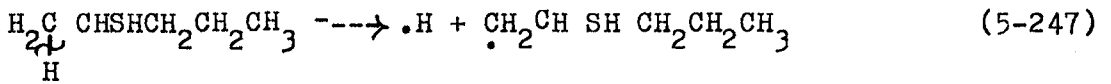
Eşitlik (5-245) deki dissosiasyon enerjisi D(1): 80,74 kcal/mol hesaplanmıştır. Bu reaksiyondaki radikallerin oluşum ısıları Tablo 5.48 den reaktif molekülün ise Tablo 4.3 den alınmıştır. Karbon tek bağ ve çifte bağdissosiasyon enerjileri eşitlik (3-8) de yerine konularak P parametresi;

$$P = \ln (164,0/80,74) / \ln 2 = 1,0223 \quad (5-246)$$

bulunmuştur.

5.14.1.3. Karbon-Hidrojen Bağının Dissosiasyon Enerjisi

C-H bağının dissosiasyon enerjisi, D(2), termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(2) = \Delta H_f (\cdot H) + \Delta H_f (\cdot CH_2SHCH_2CH_2CH_3) - \Delta H_f (H_3C CHSHCH_2CH_2CH_3) \quad (5-248)$$

Eşitlik (5-248) deki dissosiasyon enerjisi D(2): 96,2 kcal/mol hesaplanmıştır. Radikallerin oluşum ısı değerleri Tablo 5.48 den, reaktif molekülün ise Tablo 4.3 den alınmıştır. Bulunan bu dissosiasyon enerjisi eşitlik (3-7) de yerine konularak P parametresi hesaplanmıştır.

$$P = \frac{0,26 \ln (96,2/0,038)}{2,99 - 1,09} = 1,0723 \quad (5-249)$$

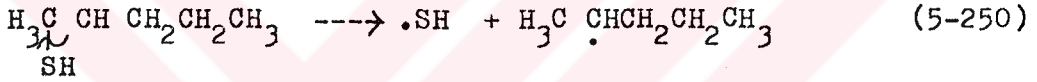
ϵ_x , R_x , r_s değerleri Tablo 5.3 ve 5.4 den alınmıştır.

5.14.1.4. Hidrojen-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi

H-S bağının dissosiasyon enerjisi, D(3), Bölüm 5.1.1.4 de hesaplanmıştır. D(3): 92 kcal/mol P: 0,9215 dir.

5.14.1.5. Karbon-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi

C-S bağının dissosiasyon enerjisi, D(4), termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(4) = \Delta H_f(\cdot\text{SH}) + \Delta H_f(\text{H}_3\text{C}\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3) - \Delta H_f(\text{H}_3\text{CCHSHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3) \quad (5-251)$$

Eşitlik (5-251) deki dissosiasyon enerjisi D(4): 68,02 kcal/mol hesaplanmıştır. Radikallerin oluşum ısıları Tablo 5.48 reaktif molekülün ise Tablo 4.3 den alınmıştır. P parametresi eşitlik (3-7) ile hesaplanmıştır.

$$P = \frac{0,26 \ln (68,02/0,087)}{3,51 - 1,81} = 1,0188 \quad (5-252)$$

ϵ_x , R_x , r_s değerleri Tablo 5.3 ve 5.4den alınmıştır.

5.14.2. δ 'nin Hesaplanması

Eşitlik (5-241) reaksiyonun $\sum_x^{ol}$ değeri eşitlik (5-37) ile hesaplanmıştır. $\sum_x^e$ ve P_x^e değerleri sırasıyla 0,2122 ve 1,0329 olarak bölüm 5.1 de hesaplanmıştır. Eşitlik (5-241) deki reaksiyonun P_x^{ol} değeri ise 1,0223 bulunmuştur. Bu reaksiyonun β değeri Bölüm 5.1.2 de açıklanmış yaklaşımlardan dolayı dört farklı değerdedir, sı-

rasıyla (0,695), (0,795), (0,595), (0,725) dir. Bu değerler eşitlik (5-37) kullanılarak $\sum_x^{ol}$ değerleri sırasıyla (0,2195), (0,2206), (0,2185), (0,2198) dir. Bu değerler eşitlik (3-5) de yerine konularak;

$$n_f = n_2 = n_4 = (1 - 2 \times 0,2195)/2 = 0,2805 \quad (5-253)$$

$$n_f = n_2 = n_4 = (1 - 2 \times 0,2206)/2 = 0,2794 \quad (5-254)$$

$$n_f = n_2 = n_4 = (1 - 2 \times 0,2185)/2 = 0,2815 \quad (5-255)$$

$$n_f = n_2 = n_4 = (1 - 2 \times 0,2198)/2 = 0,2802 \quad (5-256)$$

bulunmuştur.

Bölüm 5.1.2 de açıklanan geçiş konumu özelliklerine bağlı olarak hazırlanmış bilgisayar giriş bilgileri Tablo 5.49 da gösterilmiştir.

Tablo 5.49 1-Penten^d + H-SH Katılma Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi İçin Bilgisayar Giriş Bilgileri

	β_1	β_2	β_3	β_4
r_1	1,438	1,438	1,438	1,438
r_2	1,09	1,09	1,09	1,09
r_3	1,336	1,336	1,336	1,336
r_4	1,815	1,815	1,815	1,815
$\sum$	0,2195	0,2206	0,2185	0,2198

CC bağının geçiş konumundaki uzunluğu geçiş konumundaki uzunluğu $H_2C = CHCH_2CH_2CH_3$ ve $H_3C CHSHC_3H_7$ değerleri arasında 1,438 Å olarak kabul edilmiştir. Bilgisayar bu bilgileri kullanarak diğer bağların geçiş konumundaki uzunluklarını, dörtgenin iç açılarını, kırılmakta olan bağlar arasındaki maksimum uzaklığı ve dipol enerjisini hesaplamıştır.

Tablo 5.50 1-Penten^d + H-SH Katılması Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi İçin Bilgisayar Sonuçları

	β_1	β_2	β_3	β_4
R ₁	1,439	1,439	1,439	1,439
R ₂	1,420	1,421	1,419	1,420
R ₃	1,516	1,516	1,516	1,516
R ₄	2,145	2,146	2,144	2,145
r _e	1,783	1,784	1,782	1,783
Ø ₁	81,93	81,93	81,93	81,93
Ø ₂	98,00	98,00	98,00	98,00
Ø ₃	110,25	110,25	110,25	110,25
Ø ₄	69,81	69,81	69,81	69,81
E _D	-6,3155	-6,3680	-6,2678	-6,3298

r: A° Ø :derece r_e: A° E_D: kcal/mol cinsindendir.

5.14.3. Aktivasyon Enerji Hesabı

Bölüm 5.1.3 de aktivasyon enerji hesabı açıklanmıştır. Eşitlik (5-19) dan hesaplanmıştır. Eşitlik (3-9) kullanılarak h değeri için dört bağın enerjiye katkısı hesaplanmıştır.

Tablo 5.51 1-Penten^d + H-SH Katılma Reaksiyonu İçin Enerji Katkılarının Sonucu

Bagı	P _i	-D _i	E _{iβ₁}	E _{iβ₂}	E _{iβ₃}	E _{iβ₄}
C-C	1,0223	80,74	41,98	41,98	41,98	41,98
C-H	1,0723	96,2	-24,61	-24,51	-24,70	-24,58
H-S	0,9215	92	43,42	43,42	43,42	43,42
C-S	1,0188	68,02	-18,62	-18,55	-18,69	-18,60

Eşitlik (3-27) kullanılarak 1-pentene hidrojen sülfür katılma reaksiyonu için aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

$$E_{ad\beta_1} = 42,17 - 6,3155 = 35,85 \text{ kcal/mol} \quad (5-257)$$

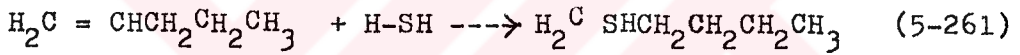
$$E_{ad\beta_2} = 42,34 - 6,3680 = 35,97 \text{ kcal/mol} \quad (5-258)$$

$$E_{ad\beta_3} = 42,01 - 6,2678 = 35,74 \text{ kcal/mol} \quad (5-259)$$

$$E_{ad\beta_4} = 42,22 - 6,3298 = 35,89 \text{ kcal/mol} \quad (5-260)$$

5.1.5. 1-Penten^e + H-SH Katılması

Bölüm 5.1 de açıklanmış olan bilgilere dayanılarak 1-Pentene hidrojen sülfür katılması ile meydana gelen geçiş konumu kompleksi "dört merkezli aktifleşmiş " komplekstir.



Bu dört merkezli aktifleşmiş kompleksin geometrisi şekil 5.1 de gösterilmiştir. Eşitlik (5-261) deki reaksiyonun geometrisinin belirlenmesi için Bölüm 3'de açıklanmış olan "yarı iyon çifti" teorisi uygulanmıştır.

(e: Anti-Markovnikov katılması.)

5.15.1. Dissosiasyon Enerji Hesabı

Eşitlik (5-261) nın bağ dissosiasyon enerjileri eşitlik (3-6) dan hesaplanmıştır.

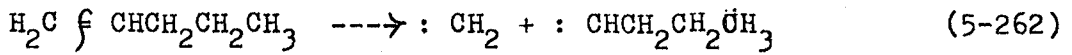
Tablo 5.52 1-Penten^e + H-SH Katılma Reaksiyonuna Ait Radikallerin Oluşum Isıları

Radikal	ΔH_f (kcal/mol)	Kaynak
$\cdot\text{CH}_2\text{SH}$	38,62	(Bu çalışma)
$\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	14	(Bu çalışma)
$\cdot\text{H}$	52,1	(12)
$\text{H}_2\text{C} \text{ SH } \dot{\text{C}}\text{H} \text{ CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	12,97	(Bu çalışma)
$\cdot\text{SH}$	34,6 $\pm$ 4	(13)
$\text{H}_2\dot{\text{C}} \text{ CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	9,05	(Bu çalışma)

Bu tablodaki radikallerin oluşum ısıları, Tablo 4.1 ve 4.2 deki grup ve radikallerin oluşum ısılarından grup toplanabilirliği ile hesaplanmıştır.

5.15.1.1. Karbon-Karbon Çifte Bağının Dissosiasyon Enerjisi

Termokimyasal yöntemler kullanılarak C = C bağının dissosiasyon enerjisi, D(2), hesaplanmıştır.

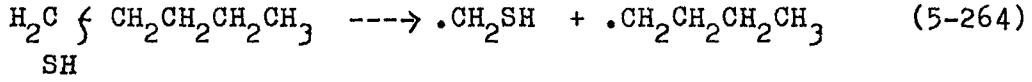


$$D(2) = \Delta H_f(\text{:CH}_2) + \Delta H_f(\text{:CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3) - \Delta H_f(\text{H}_2\text{C} \text{ CH CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3) \quad (5-263)$$

Eşitlik (5-263) deki dissosiasyon enerjisi D(2): 164,0 kcal/mol olarak Tablo 5.1 den alınmıştır.

5.15.1.2. Karbon-Karbon Tek bağının Dissosiasyon Enerjisi

Dört merkezli geçiş konumu kompleksindeki C-C tek bağının dissosiasyon enerjisi, D(1), Bölüm 4'de açıklanan termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(1) = \Delta H_f(\cdot\text{CH}_2\text{SH}) + \Delta H_f(\cdot\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_7) - \Delta H_f(\text{H}_2\text{C SH C}_4\text{H}_9) \quad (5-265)$$

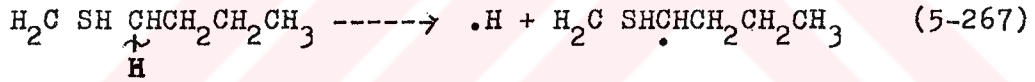
Eşitlik (5-265) deki dissosiasyon enerjisi (D(1)): 78,86 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Bu reaksiyondaki radikallerin oluşum ısıları Tablo 5.52 den reaktif molekülün ise Tablo 4.3 den alınmıştır. Karbon tek bağ ve çifte bağ dissosiasyon enerjileri eşitlik (3-8) de yerine konularak P parametresi;

$$P = \ln(164,0/78,86) / \ln 2 = 1,0563 \quad (5-266)$$

bulunmuştur.

5.15.1.3. Karbon-Hidrojen Bağının Dissosiasyon Enerjisi

C-H bağının dissosiasyon enerjisi, D(2), termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(2) = \Delta H_f(\cdot\text{H}) + \Delta H_f(\text{H}_2\text{CSH} \cdot\text{CHC}_3\text{H}_7) - \Delta H_f(\text{H}_2\text{C SHC}_4\text{H}_9) \quad (5-268)$$

Eşitlik (5-268) deki reaksiyonun dissosiasyon enerjisi D(2): 91,31 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Bu reaksiyondaki radikallerin oluşum ısıları Tablo 5.52 den reaktif molekülün ise Tablo 4.3 den alınmıştır. Bulunan bu dissosiasyon enerjisi eşitlik (3-7) de yerine konularak P parametresi hesaplanmıştır.

$$P = \frac{0,26 \ln(91,31/0,038)}{2,99 - 1,09} = 1,0652 \quad (5-269)$$

ξ_x , R_x , r_s değerleri Tablo 5.3 ve 5.4 den alınmıştır.

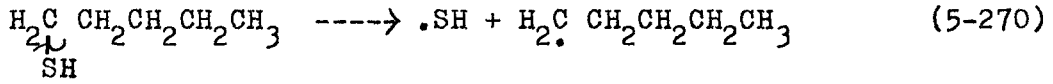
5.15.1.4. Hidrojen-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi

H-S bağının dissosiasyon enerjisi, D(3), Bölüm 5.1.1.4 de hesap-

lanmıştır. D(3): 92 kcal/mol P: 0,9215 dir.

5.15.1.5. Karbon-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi

C-S bağının dissosiasyon enerjisi, D(4), termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(4) = \Delta H_f(\cdot\text{SH}) + \Delta H_f(\text{H}_2\text{C} \cdot \text{C}_4\text{H}_9) + \Delta H_f(\text{H}_2\text{C} \text{ SH } \text{C}_4\text{H}_9) \quad (5-271)$$

Eşitlik (5-271) deki dissosiasyon enerjisi D(4): 71,29 kcal/mol hesaplanmıştır. Bu reaksiyondaki radikallerin oluşum ısıları değeri Tablo 5.52 den reaktif molekülün ise Tablo 4.3 den alınmıştır. P parametresi eşitlik (3-7) ile hesaplanmıştır.

$$P = \frac{0,26 \ln (71,29/0,087)}{3,51 - 1,81} = 1,0260 \quad (5-272)$$

ϵ_x , R_x , r_s değerleri ise Tablo 5.3 ve 5.4 den alınmıştır.

5.15.2 'nın Hesaplanması

Eşitlik (5-261) deki reaksiyonun δ_x^{ol} değeri eşitlik (5-37) ile hesaplanmıştır. δ_x^e ve P_x^e değerleri sırasıyla 0,2122 ve 1,0329 olarak Bölüm 5.1 de hesaplanmıştır. Eşitlik (5-261) deki reaksiyonun P_x^{ol} değeri ise 1,0563 bulunmuştur. Bu reaksiyon için $\beta = 0,415$ dir. Bölüm 5.3.2 de açıklanmıştır. Bu değer eşitlik (5-37) kullanılarak $\delta_x^{ol} : 0,2024$ hesaplanmıştır. Eşitlik (3-5) de yerine konularak;

$$n_f = n_2 = n_4 = (1 - 2 \times 0,2024) / 2 = 0,2976 \quad (5-273)$$

bulunmuştur.

Bölüm 5.1.2 de açıklanan geçiş konumu özelliklerine bağlı olarak hazırlanmış bilgisayar giriş bilgileri Tablo 5.53 de gösterilmiştir.

Tablo 5.53 1-Penten^o + H-SH Katılma Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi İçin Bilgisayar Giriş Bilgileri

r_1	1,438
r_2	1,09
r_3	1,336
r_4	1,815
δ	0,2024

CC bağının geçiş konumundaki uzunluğu $H_2C-CH-C_3H_7$ $H_2C-SHC_4H_9$ değerleri arasında 1,44 Å^o olarak alınmıştır. Bilgisayar bu bilgileri kullanarak diğer bağların geçiş konumundaki uzunlukların, dörtgenin iç açılarını kırılmakta olan bağlar arasındaki maksimum uzaklığı ve dipol enerjisini hesaplamıştır.

Tablo 5.54 1-Penten^o + H-SH Katılması Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi İçin Bilgisayar Sonuçları

R_1 :	1,439	ϕ_1 :	81,93
R_2 :	1,405	ϕ_2 :	98,00
R_3 :	1,516	ϕ_3 :	110,25
R_4 :	2,136	ϕ_4 :	69,81
r_e :	1,767	E_D :	-5,5113

R: Å^o ϕ : derece r_e : Å^o E_D : kcal/mol cinsindendir.

5.15.3. Aktivasyon Enerji Hesabı

Bölüm 5.1.3 de aktivasyon enerji hesabı açıklanmıştır. Eşitlik (3-9) kullanılarak dört bağın enerjiye katkısı hesaplanmıştır.

$$E_{CC} = -78,86 (1,5^{1,0563} - 2^{1,0563}) = 42,58 \quad (5-274)$$

$$E_{CH} = -91,31 (0,2976)^{1,0652} = -25,10 \quad (5-275)$$

$$E_{HS} = -92 (0,5^{0,9215} - 1) = 43,42 \quad (5-276)$$

$$E_{CS} = -71,29(0,2976)^{1,0260} = -20,55 \quad (5-277)$$

Tablo 5.55 1-Penten^e + H-SH Katılma Reaksiyonu İçin Enerji Katkılarının Sonucu

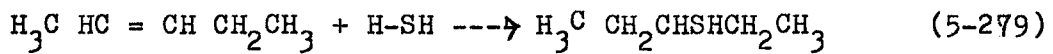
Bag i	P _i	-D _i	E _i
C-C	1,0563	78,86	42,58
C-H	1,0652	91,31	-25,10
H-S	0,9215	92	43,42
C-S	1,0260	71,29	-20,55

Eşitlik (3-27) kullanılarak 1-Pentene hidrojen sülfür katılma reaksiyonu için aktivasyon enerji hesabı yapılmıştır.

$$E_{ad} = 40,35 - 5,5113 = 34,83 \text{ kcal/mol} \quad (5-278)$$

5.16. 2-Penten + H-SH Katılması

Bölüm 5.1 de açıklanmış olan bilgilere dayanılarak 2-Pentene hidrojen sülfür katılması ile meydana gelen geçiş konumu kompleksi "dört merkezli aktifleşmiş "komplekstir.



Bu dört merkezli aktifleşmiş kompleksin geometrisi şekil 5.1 de gösterilmiştir. Eşitlik (5-279) daki reaksiyonun geometrisinin belirlenmesi için Bölüm 3'de açıklanmış olan "yarı iyon çifti" teorisi uygulanmıştır.

5.16.1. Dissosiasyon Enerji Hesabı

Eşitlik (5-279) daki reaksiyonun bağ dissosiasyon enerjileri eşitlik (3-6) dan hesaplanmıştır.

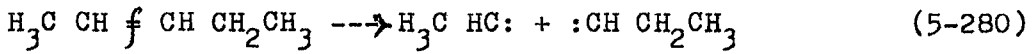
Tablo 5.56 2-Penten + H-SH Katılma Reaksiyonuna Ait Radikallerin Oluşum Isıları

Radikal	ΔH_f (kcal/mol)	Kaynak
$\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$	23,9	(Bu çalışma)
$\cdot\text{CH SHCH}_2\text{CH}_3$	23,57	(" ")
$\cdot\text{H}$	52,1	(12)
$\text{H}_3\text{C} \cdot\text{CH CHSH C}_2\text{H}_5$	10,83	(Bu çalışma)
$\cdot\text{SH}$	34,6 $\pm$ 4	(13)
$\text{H}_3\text{C} \text{CH}_2\cdot\text{CHC}_2\text{H}_5$	3,9	(Bu çalışma)

Bu tablodaki radikallerin oluşum ısıları, Tablo 4.1 ve 4.2 deki grup ve radikallerin oluşum ısılarından grup toplanabilirliği ile hesaplanmıştır.

5.16.1.1. Karbon-Karbon Çifte Bağın Dissosiasyon Enerjisi

Termokimyasal yöntemler kullanılarak C = C bağının dissosiasyon enerjisi, D(2), hesaplanmıştır.



$$D(2) = \Delta H_f(\text{H}_3\text{CHC:}) + \Delta H_f(\text{:CHCH}_2\text{CH}_3) - \Delta H_f(\text{H}_3\text{C CH-CHCH}_2\text{CH}_3) \quad (5-281)$$

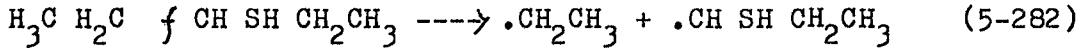
Eşitlik (5-281) daki dissosiasyon enerjisi D(2): 168,4 kcal/mol dür.

Tablo 5.1 den alınmıştır.

5.16.1.2. Karbon-Karbon Tek Bağın Dissosiasyon Enerjisi

C-C tek bağının dissosiasyon enerjisi, D(1), termokimyasal yöntem-

lerle hesaplanmıştır.



$$D(1) = \Delta H_f(\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3) + \Delta H_f(\cdot\text{CHSHCH}_2\text{CH}_3) - \Delta H_f(\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}-\text{SHCH}_2\text{CH}_3) \quad (5-283)$$

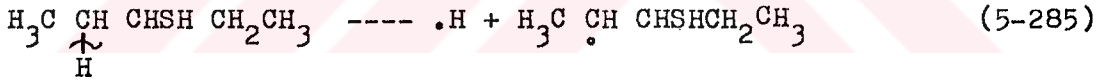
Eşitlik (5-283) deki dissosiasyon enerjisi D(1); 75,59 kcal/mol hesaplanmıştır. Bu radikallerin oluşum ısıları Tablo 5.56 dan reaktif molekülün ise Tablo 4.3 den alınmıştır. Karbon-karbon tek bağ ve çifte bağ dissosiasyon enerjileri eşitlik (3-8) de yerine konularak P parametresi;

$$P = \ln(168,4/75,59) / \ln 2 = 1,1556 \quad (5-284)$$

bulunmuştur.

5.16.1.3. Karbon-Hidrojen Bağının Dissosiasyon Enerjisi

C-H bağının dissosiasyon enerjisi, D(2), termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(2) = \Delta H_f(\cdot\text{H}) + \Delta H_f(\text{H}_3\text{C}-\underset{\cdot}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CHSHCH}_2\text{CH}_3) - \Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_5\text{CHSHCH}_2\text{CH}_3) \quad (5-286)$$

Eşitlik (5-286) daki dissosiasyon enerjisi D(2): 91,05 kcal/mol hesaplanmıştır. Bu reaksiyondaki radikallerin oluşum ısıları Tablo 5.56 dan reaktif molekülün ise Tablo 4.3 den alınmıştır. Bulunan bu dissosiasyon enerjisi eşitlik (3-7) de yerine konularak P parametresi hesaplanmıştır.

$$P = \frac{0,26 \ln(91,05/0,038)}{2,99 - 1,09} = 1,0648 \quad (5-287)$$

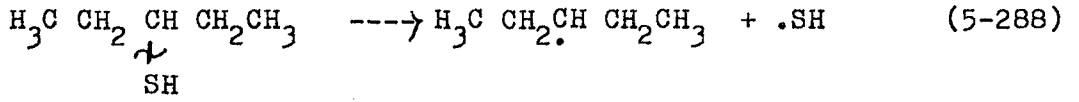
ε_x , R_x , r_s değerleri Tablo 5.3 ve 5.4 den alınmıştır.

5.16.1.4. Hidrojen-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi

H-S bağının dissosiasyon enerjisi, D(3), Bölüm 5.1.1.4 de hesaplanmıştır. D(3): 92 kcal/mol P: 0,9215 dir.

5.16.1.5. Karbon-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi

C-S bağının dissosiasyon enerjisi, D(4), termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(4) = \Delta H_f(\cdot\text{SH}) + \Delta H_f((\text{C}_2\text{H}_5\text{C} \cdot \text{H} \text{ C}_2\text{H}_5) - \Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_5\text{CH SHC}_2\text{H}_5) \quad (5-289)$$

Eşitlik (5-289) daki dissosiasyon enerjisi D(4): 68,02 kcal/mol olarak bulunmuştur. Bu reaksiyondaki radikallerin oluşum ısıları Tablo 5.56 dan reaktif molekülün ise Tablo 4.3 den alınmıştır. P parametresi eşitlik (3-7) ile hesaplanmıştır.

$$P = \frac{0,26 \ln (68,02/0,087)}{3,51 - 1,81} = 1,0188 \quad (5-290)$$

x , R_x , r_s değerleri Tablo 4.3 ve 5.4 den alınmıştır.

5.16.2. δ 'nın Hesaplanması

Eşitlik (5-279) daki reaksiyonun δ_x^{ol} değeri eşitlik (5-37) ile hesaplanmıştır. δ_x^e ve P_x^e değerleri sırasıyla 0,2122 ve 1,0329 olarak Bölüm 5.1 de hesaplanmıştır. Eşitlik (5-279) daki reaksiyonun β değeri Bölüm 5.1.2 de açıklanmış yaklaşımlardan dolayı dört farklı değerdedir. Sırasıyla (0,695), (0,795), (0,595), (0,725) dir. δ_x^{ol} değeri eşitlik (5-37) den hesaplanmıştır. Sırasıyla (0,1269), (0,1146), (0,1391), (0,1232) dir.

Eşitlik (3-5) de yerine konularak

$$n_f = n_2 = n_4 = (1 - 2 \times 0,1269) / 2 = 0,3731 \quad (5-291)$$

$$n_f = n_2 = n_4 = (1 - 2 \times 0,1146) / 2 = 0,3854 \quad (5-292)$$

$$n_f = n_2 = n_4 = (1 - 2 \times 0,1391) / 2 = 0,3609 \quad (5-293)$$

$$n_f = n_2 = n_4 = (1 - 2 \times 0,1232) / 2 = 0,3768 \quad (5-294)$$

bulunmuştur.

Bölüm 5.1.2 de açıklanan geçiş konumu özelliklerine bağlı olarak hazırlanmış bilgisayar giriş bilgileri Tablo 5.57 de gösterilmiştir.

Tablo 5.57 2-Penten + H-SH Katılması Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi İçin Bilgisayar Giriş Bilgileri

	β_1	β_2	β_3	β_4
r_1	1,438	1,438	1,438	1,438
r_2	1,09	1,09	1,09	1,09
r_3	1,336	1,336	1,336	1,336
r_4	1,815	1,815	1,815	1,815
S	0,1269	0,1146	0,1391	0,1232

CC bağının geçiş konumundaki $H_3C-CH=CH-CH_2-CH_3$ ve $H_3C-CH_2-CHSH-CH_2-CH_3$ değerleri arasında 1,438 Å kabul edilmiştir. Bilgisayar bu bilgileri kullanarak diğer bağların geçiş konumundaki uzunluklarını, dörtgenin iç açılarını kırılmakta olan bağlar arasındaki maksimum uzaklığı ve dipol enerjisini hesaplamıştır.

Tablo 5.58 2-Penten + H-SH Katılma . Reaksiyonunun Aktifleşmiş
Kompleksi için Bilgisayar Sonuçları

	β_1	β_2	β_3	β_4
R_1	1,439	1,439	1,439	1,439
R_2	1,346	1,337	1,354	1,343
R_3	1,516	1,516	1,516	1,516
R_4	2,071	2,062	2,079	2,068
$r_{\bar{e}}$	1,708	1,700	1,717	1,706
$\emptyset_1$	81,93	81,93	81,93	81,93
$\emptyset_2$	98,00	98,00	98,00	98,00
$\emptyset_3$	110,25	110,25	110,25	110,25
$\emptyset_4$	69,82	69,82	69,82	69,82
E_D	-2,3978	-1,9848	-2,8378	-2,2703

R: A° $\emptyset$: derece $r_{\bar{e}}$: A° E_D : kcal/mol cinsindendir.

5.16.3. Aktivasyon Enerji Hesabı

Bölüm 5.1.3 de aktivasyon enerji hesabı açıklanmıştır. Eşitlik (3-9) kullanılarak her değeri için dört bağın enerjiye katkısı hesaplanmıştır.

Tablo 5.59 2-Penten + H-SH Katılma Reaksiyonu için Enerji Katkılarının Sonuçları

Bagı	P_i	$-D_i$	$E_{i\beta_1}$	$E_{i\beta_2}$	$E_{i\beta_3}$	$E_{i\beta_4}$
C-C	1,1556	71,59	47,62	47,62	47,62	47,62
C-H	1,0648	91,05	-31,86	-32,98	-30,75	-32,20
H-S	0,9215	92	43,42	43,42	43,42	43,42
C-S	1,0188	68,02	-24,91	-25,74	-24,08	-25-16

Eşitlik (3-27) kullanılarak 2-Pentene hidrojen sülfür katılma reaksiyonu için aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

$$E_{ad\beta_1} = 34,27 - 2,3972 = 31,87 \text{ kcal/mol} \quad (5-295)$$

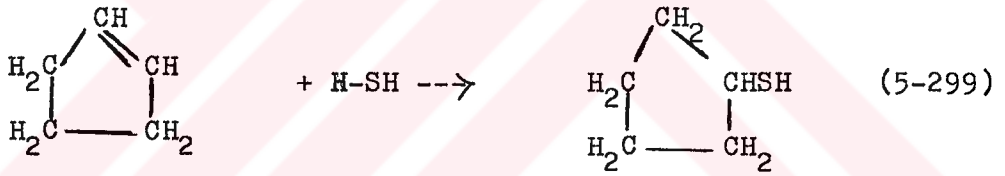
$$E_{ad\beta_2} = 32,82 - 1,9848 = 30,83 \text{ kcal/mol} \quad (5-296)$$

$$E_{ad\beta_3} = 36,21 - 2,8378 = 33,37 \text{ kcal/mol} \quad (5-297)$$

$$E_{ad\beta_4} = 33,68 - 2,2703 = 31,40 \text{ kcal/mol} \quad (5-298)$$

5.17. Siklopenten + H-SH Katılması

Bölüm 5.1 de açıklanmış olan bilgilere dayanılarak siklopentene hidrojen sülfür katılması ile meydana gelen geçiş konumu kompleksi "dört merkezli aktifleşmiş komplekstir."

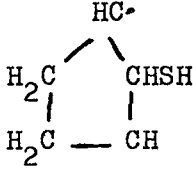
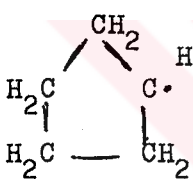


Bu dört merkezli aktifleşmiş kompleksin geometrisi şekil 5.1 de gösterilmiştir. Eşitlik (5-299) daki reaksiyonun geometrisinin belirlenmesi için Bölüm 3'de açıklanmış olan "yarı-iyon çifti" teorisi uygulanmıştır.

5.17.1. Dissosiasyon Enerji Hesabı

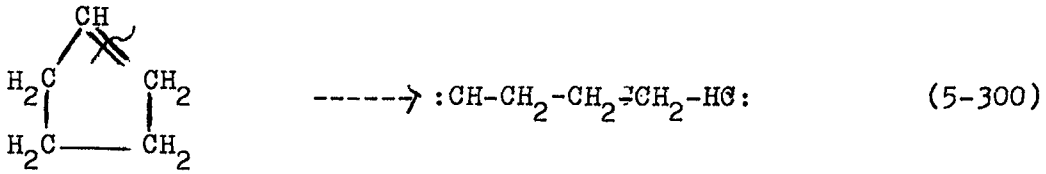
Eşitlik (5-299) daki reaksiyonun bağ dissosiasyon enerjileri eşitlik (3-6) dan hesaplanmıştır.

Tablo 5.59 Siklopenten + H-SH Katılma Reaksiyonuna Ait Bazı Radikallerin Oluşum Isıları

Radikal	ΔH_f (kcal/mol)	Kaynak
$\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{C} \cdot \text{HSH}$	57,77	(Bu çalışma)
$\cdot\text{H}$	52,1	(12)
	21,13	(Bu çalışma)
$\cdot\text{SH}$	34,6 ± 4	(13)
	14,2	(Bu çalışma)

Bu tablodaki radikallerin oluşum ısıları, Tablo 4.1 ve 4.2 deki grup ve radikallerin oluşum ısılarından grup toplanabilirliği ile hesaplanmıştır.

5.17.1.1. Karbon-Karbon Çifte Bağın Dissosiasyon Enerjisi



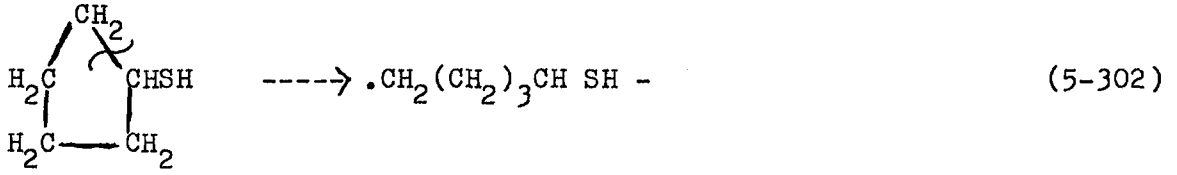
$$D(2) = \Delta H_f(:\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{H} \cdot) - \Delta H_f(\text{siklo penten}) \quad (5-301)$$

Termokimyasal yöntemler kullanılarak C = C bağının dissosiasyon enerjisi, D(2), hesaplanmıştır. D(2): 168,4 kcal/mol Tablo 5.1 den alınmıştır.

5.17.1.2. Karbon-Karbon Tek Bağın Dissosiasyon Enerjisi

C-C tek bağının dissosiasyon enerjisi, D(1), termokimyasal yön-

temlerle hesaplanmıştır.



$$D(1): \Delta H_f(\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CHSH}) + \Delta H_f(\text{siklo pentantiol}) \quad (5-301)$$

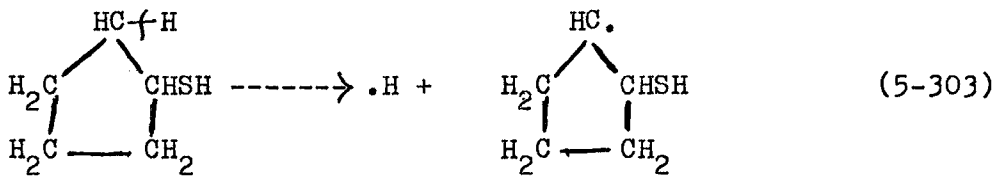
Eşitlik (5-301) deki dissosiasyon enerjisi D(1): 75,59 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Bu reaksiyondaki radikallerin oluşum ısıları Tablo 5.59 dan, reaktif molekülün ise Tablo 4.3 den alınmıştır. Karbon tekbağ ve çifte bağ dissosiasyon enerjileri eşitlik (3-8) de yerine konularak P parametresi;

$$P = \ln(168,4/75,59 / \ln 2) = 1,1556 \quad (5-302)$$

hesaplanmıştır.

5.17.1.3. Karbon-Hidrojen Bağının Dissosiasyon Enerjisi

C-H bağının dissosiasyon enerjisi, D(2), termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(2) = \Delta H_f(\cdot\text{H}) + \Delta H_f \begin{array}{c} \text{HC}\cdot \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CHSH} \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \end{array} - \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CHSH} \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \end{array} \quad (5-304)$$

Eşitlik (5-304) deki dissosiasyon enerjisi D(2): 91,05 kcal/mol hesaplanmıştır. Bu reaksiyondaki radikallerin oluşum ısıları Tablo 5.59 dan, reaktif molekülün ise Tablo 4.3 den alınmıştır. Eşitlik (3-7) kullanılarak P parametresi hesaplanmıştır.

$$P = \frac{0,26 \ln (91,05/0,038)}{2,99 - 1,09} = 1,0648 \quad (5-305)$$

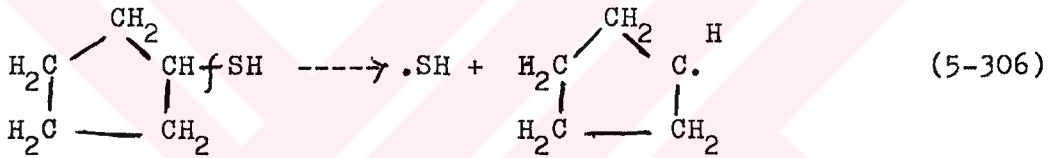
ξ_x , R_x , r_s değerleri Tablo 5.3 ve 5.4 den alınmıştır.

5.17.1.4. Hidrojen-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi

H-S bağının dissosiasyon enerjisi, D(3) 5.1.1.4 de hesaplanmıştır. D(3): 92 kcal/mol P: 0,9215 dir.

5.17.1.5. Karbon-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi

C-S bağının dissosiasyon enerjisi, D(4), termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(4) = \Delta H_f(\cdot\text{SH}) + \Delta H_f \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{C} \cdot \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \end{array} - \Delta H_f \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CHSH} \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \end{array} \quad (5-307)$$

Eşitlik (5-307) deki dissosiasyon enerjisi D(4): 68,02 kcal/mol hesaplanmıştır. Bu reaksiyondaki radikallerin oluşum ısıları Tablo 5.59 dan, reaktif molekülün ise Tablo 4.3 den alınmıştır. Bu dissosiasyon enerjisi eşitlik (3-7) de yerine konularak P parametresi hesaplanmıştır.

ξ_x , R_x , r_s değerleri Tablo 5.3 ve 5.4 den alınmıştır.

5.17.2. δ 'nın Hesaplanması

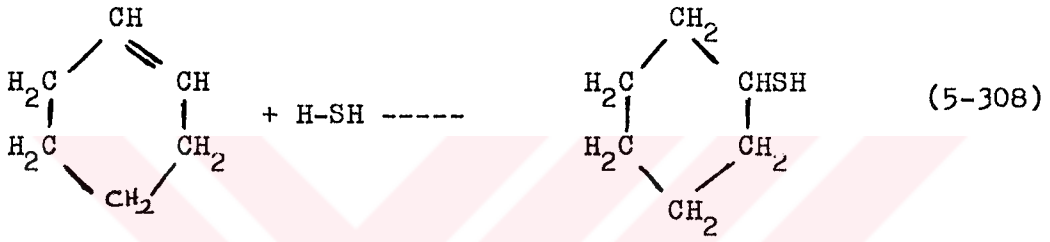
Bölüm 5.16.2 de yapılan tüm hesaplamalar ve gösterilmiş olan tablolar siklo penten + H-SH katılma reaksiyonu için de geçerlidir.

5.17.3. Aktivasyon Enerji Hesabı

Bölüm 5.16.3 de yapılan tüm hesaplamalar ve gösterilmiş olan tablolar, siklo penten + H-SH katılma reaksiyonu için de geçerlidir.

5.18. Siklohekzen + H-SH Katılması

Bölüm 5.1 de açıklanmış olan bilgilere dayanılarak siklohekzene hidrojen sülfür katılması ile meydana gelen geçiş konumu kompleksi "dört merkezli aktifleşmiş" komplekstir.

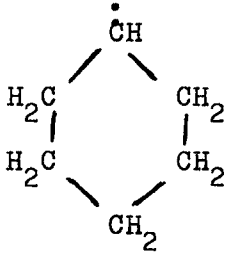
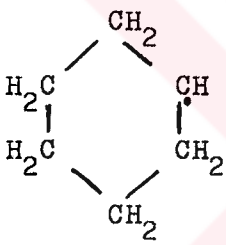


Bu dört merkezli aktifleşmiş kompleksin geometrisi şekil 5.1 de gösterilmiştir. Eşitlik (5-308) deki reaksiyonun geometrisinin belirlenmesi için, Bölüm 3'de açıklanmış olan "yarı iyon çifti" teorisi uygulanmıştır.

5.18.1. Dissosiasyon Enerji Hesabı

Eşitlik (5-308) deki reaksiyonun bağ dissosiasyon enerjileri eşitlik (3-6) dan hesaplanmıştır.

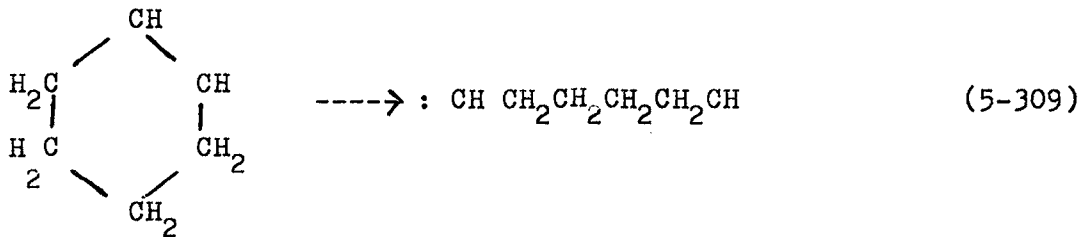
Tablo 5.60 Siklohekzen + H-SH Katılma Reaksiyonuna Ait Radikallerin Oluşum Isıları

Radikal	ΔH_f (kcal/mol)	Kaynak
$\cdot CH_2(CH_2)_4CHSH$	52,82	(Bu çalışma)
$\cdot H$	52,1	(12)
	16,8	(Bu çalışma)
$\cdot SH$	34,6 $\pm$ 4	(13)
	9,25	(Bu çalışma)

Bu tablodaki radikallerin oluşum ısıları, Tablo 4.1 ve 4.2 deki grup ve radikallerin oluşum ısılarından grup toplanabilirliği ile hesaplanmıştır.

5.18.1.1. Karbon-Karbon Çift Bağıın Dissosiasyon Enerjisi

Termokimyasal yöntemler kullanılarak C = C bağıının dissosiasyon enerjisi, D(2), hesaplanmıştır.



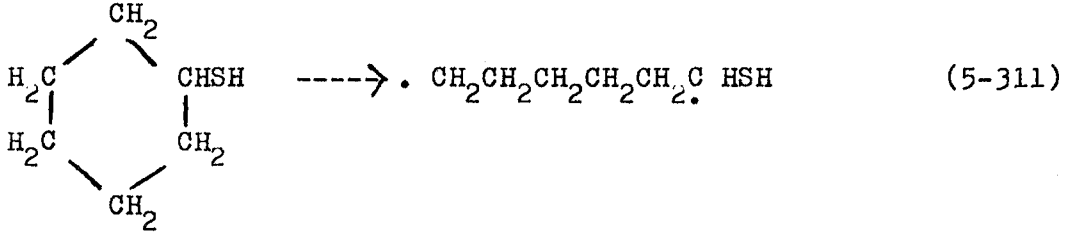
$$D(2) = \Delta H_f (: CH(CH_2)_4CH) - \Delta H_f (\text{siklohekzen}) \quad (5-310)$$

Eşitlik (5-311) deki dissosiasyon enerjisi D(2) : 168,4 kcal/mol dur.

Tablo 5.1 den alınmıştır.

5.18.1.2. Karbon-Karbon Tek Bağın Dissosiasyon Enerjisi

C-C tek bağının dissosiasyon enerjisi, D(1) termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(1) = \Delta H_f(\cdot \text{CH}_2(\text{CH}_2)_4 \text{CHSH}) - \Delta H_f \left(\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CHSH} \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array} \right) \quad (5-312)$$

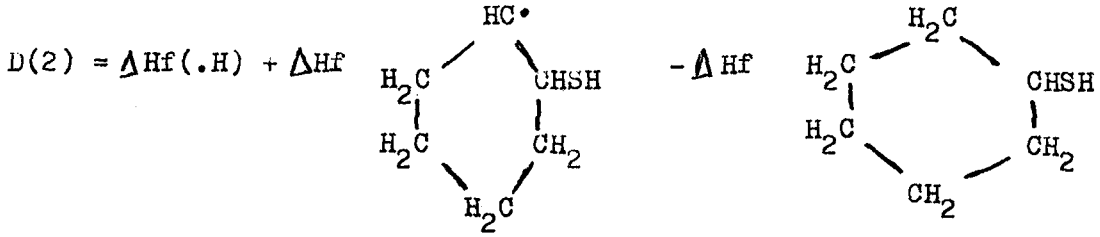
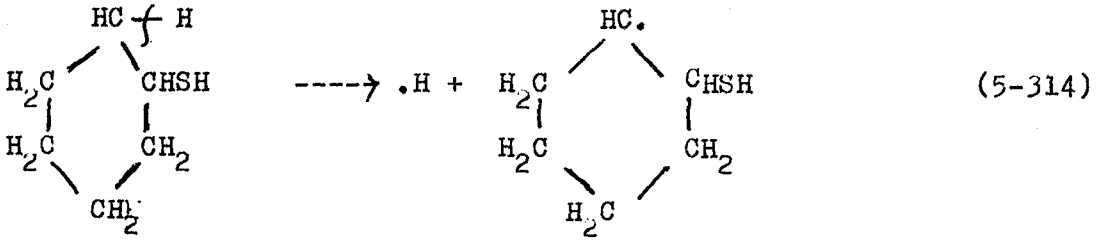
Eşitlik (5-312) deki dissosiasyon enerjisi D(1): 75,59 kcal/mol hesaplanmıştır. Bu reaksiyondaki radikallerin oluşum ısı değerleri Tablo 5.60 dan, reaktif molekülün ise Tablo 4.3 den alınmıştır. Karbon-karbon tek bağ ve çifte bağ dissosiasyon enerjileri, eşitlik (3-8) de yerine konularak P parametresi;

$$P = \ln(168,4) / 75,59 / \ln 2 = \quad (5-313)$$

bulunmuştur.

5.18.1.3. Karbon-Hidrojen Bağının Dissosiasyon Enerjisi

C-H bağının dissosiasyon enerjisi D(2), termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



Eşitlik (5-315) deki dissosiasyon enerjisi D(2): 91,05 kcal/mol hesaplanmıştır. Bu reaksiyondaki radikallerin oluşum ısıları Tablo 5.60 dan reaktif molekülün ise Tablo 4.3 den alınmıştır. Buhunan bu dissosiasyon enerjisi eşitlik (3-7) de yerine konularak P parametresi hesaplanmıştır.

$$P = \frac{0,26 \ln (91,05/0,038)}{2,99 - 1,09} = 1,0648 \quad (5-316)$$

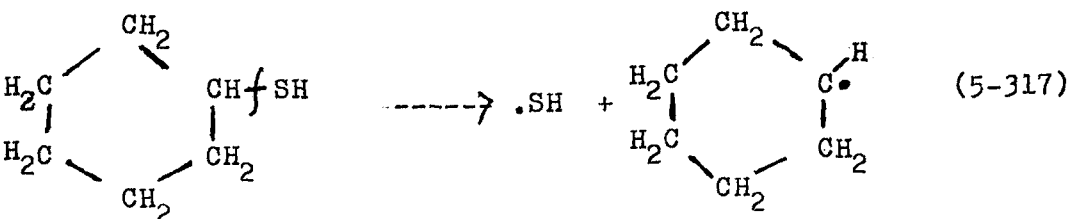
ξ_x , R_x , r_s değerleri Tablo 5.3 ve 5.4 den alınmıştır.

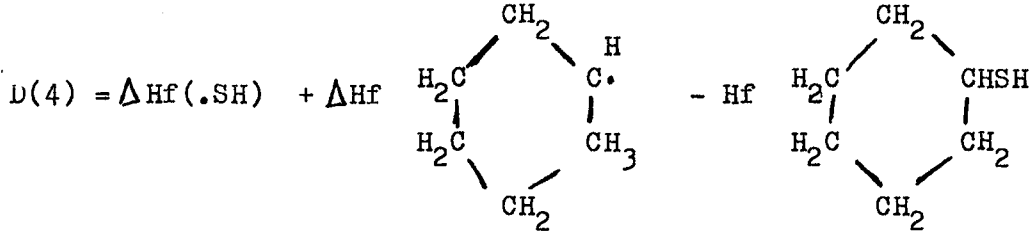
5.18.1.4. Hidrojen-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi

H-S bağının dissosiasyon enerjisi, D(3)- Bölüm 5.1.1.4 de hesaplanmıştır. D(3): 92 kcal/mol P: 0,9215 dir.

5.18.1.5. Karbon-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi

C-S bağının dissosiasyon enerjisi, D(4), termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.





Eşitlik (5-318) deki dissosiasyon enerjisi $D(4)$: 68,02 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Bu reaksiyondaki radikallerin oluşum ısıları Tablo 5.60 dan alınmıştır. P parametresi eşitlik (3-7) ile hesaplanmıştır.

$$P = \frac{0,26 \ln (68,02/0,087)}{3,51 - 1,81} , 1,0188 \quad (5-319)$$

Σ_x , R_x , r_s değerleri Tablo 5.3 ve 5.4 den alınmıştır.

5.18.2 Σ 'nın Hesaplanması

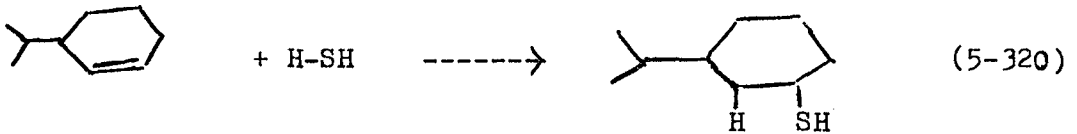
Bölüm 5.16.2 de yapılan tüm hesaplamalar ve gösterilmiş olan tablolar, siklohekzen + H-SH katılma reaksiyonu içinde geçerlidir.

5.18.3. Aktivasyon Enerji Hesabı

Bölüm 5.16.3 de yapılan tüm hesaplamalar ve gösterilmiş olan tablolar, siklohekzen + H-SH katılma reaksiyonu içinde geçerlidir.

5.19. + H-SH Katılması

Bölüm 5.1 açıklanmış olan bilgilere dayanılarak hidrojen sülfür katılması ile meydana gelen geçiş konumu kompleksi "dört merkezli aktifleşmiş" komplekstir.



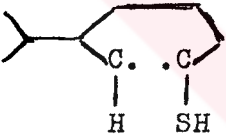
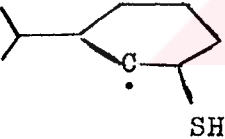
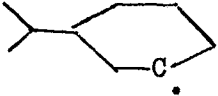
Bu dört merkezli aktifleşmiş kompleksin geometrisi şekil 5.1. de gösterilmiştir. Eşitlik (5-320) deki reaksiyonun geometrisinin belirlen-

mesi için, Bölüm 3'de açıklanmış olan "yarı iyon çifti" teorisi uygulanmıştır.

5.19.1. Dissosiasyon Enerji Hesabı

Eşitlik (5-320) deki reaksiyonun bağ dissosiasyon enerjileri eşitlik (3-6) dan hesaplanmıştır.

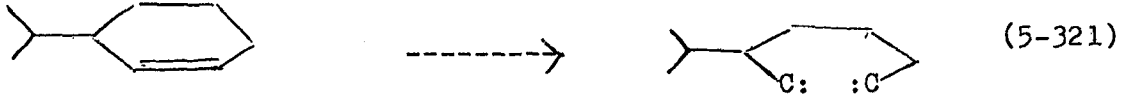
Tablo 5.61  + H-SH Katılma Reaksiyonuna Ait Radikallerin Oluşum Isıları

Radikal	ΔH_f (kcal/mol)	Kaynak
	33,77	(Bu çalışma)
.H	52,1	(12)
	-2-87	(Bu çalışma)
.SH	34,6 $\pm$ 4	(13)
	-9,8	(Bu çalışma)

Bu tablodaki radikallerin oluşum ısıları, Tablo 4.5 ve 4.2 deki grup ve radikallerin oluşum, ısılarından grup toplanabilirliği ile hesaplanmıştır.

5.19.1.1 Karbon-Karbon Çift Bağı Dissosiasyon Enerjisi

Termokimyasal yöntemler kullanılarak C = C bağının dissosiasyon enerjisi , D(2), hesaplanmıştır



$$D(2) = H_f(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot) - H_f(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3) \quad (5-322)$$

Eşitlik (5-322) deki dissosiasyon enerjisi D(2): 168,4 kcal/mol dür.
Tablo 5.1 den alınmıştır.

5.19.1.2. Karbon-Karbon Tek Bağın Dissosiasyon Enerjisi

C-C tek bağının dissosiasyon enerjisi, D(1), termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(1) = \Delta H_f(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot + \cdot\text{SH}) - \Delta H_f(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}) \quad (5-324)$$

Eşitlik (5-324) deki dissosiasyon enerjileri D(1): 75,59 kcal/mol bulunmuştur. Bu reaksiyondaki radikallerin oluşum ısı değerleri Tablo 5.62 den reaktif molekülün ise Tablo 4.3 den alınmıştır.

Karbon tek bağ ve çifte bağ dissosiasyon enerjileri eşitlik (3-8) de yerine konularak P parametresi;

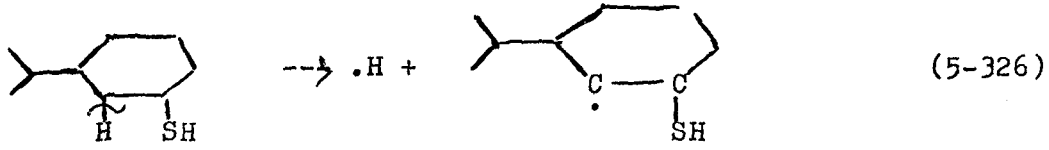
$$P = \ln(168,4/75,59) / \ln 2 \quad (5-325)$$

bulunmuştur.

5.19.1.3. Karbon-Hidrojen Bağının Dissosiasyon Enerjisi

C-H bağının dissosiasyon enerjisi D(2) termokimyasal yöntemlerle

hesaplanmıştır.



$$D(2) = \Delta H_f(\cdot\text{H}) + \Delta H_f(\text{Cyclohexylthiol radical}) - \Delta H_f(\text{Cyclohexane-1-thiol}) \quad (5-327)$$

Eşitlik (5-135) deki dissosiasyon enerjisi $D(2)$: 91,05 kcal/mol bulunmuştur. Bu reaksiyondaki radikallerin oluşum ısıları Tablo (5.61) den reaktif molekülün ise Tablo 4.1 den alınmıştır. P parametresi eşitlik (3-7) ile hesaplanmıştır.

$$P = \frac{0,26 \ln (91,05/0,038)}{2,99 - 1,09} = 1,0648 \quad (5-328)$$

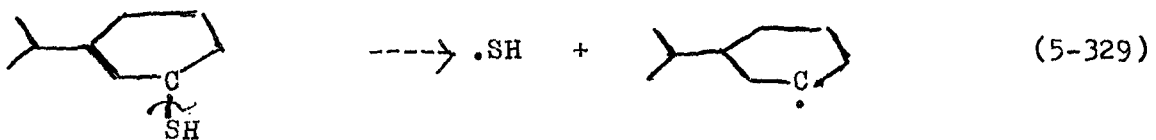
ϵ_x , R_x , r_s değerleri Tablo 5.3 ve 5.4 den alınmıştır.

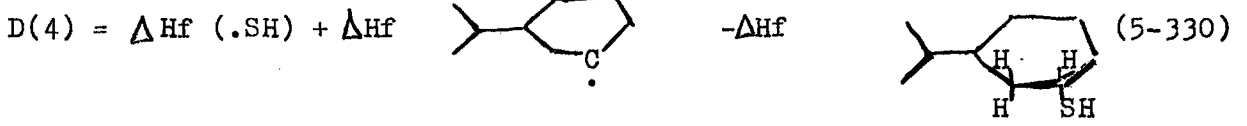
5.19.1.4. Hidrojen-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi

Bölüm 5.1.1.4. de hesaplanmıştır. $D(3)$: 92 kcal/mol P : 0,9215 dir.

5.19.1.5. Karbon-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi

C-S bağının dissosiasyon enerjisi, $D(4)$, termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



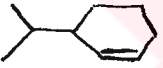


D(4): 68,02 kcal/mol hesaplanmıştır. Bu reaksiyondaki radikallerin oluşum ısı değeri Tablo 5.61 den reaktif molekülün ise Tablo 4.3 den alınmıştır. P parametresi eşitlik (3-7) ile hesaplanmıştır.

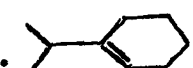
$$P = \frac{0,26 \ln (68,02/0,087)}{3,51 - 1,81} = 1,0188 \quad (5-331)$$

ϵ_x , R_x , r_s değerleri Tablo 5.3 ve 5.4 den hesaplanmıştır.

5.19.2 $\Delta S^\ddagger$ 'nin Hesaplanması

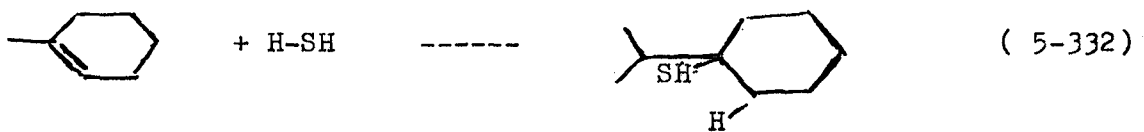
Bölüm 5.16.2 de yapılan tüm hesaplamalar ve gösterilmiş olan tablolar  + H-SH katılma reaksiyonu içinde geçerlidir.

5.19.3. Aktivasyon Enerji Hesabı

Bölüm 5.16.3 de yapılan tüm hesaplamalar ve gösterilmiş olan tablolar,  + H-SH katılma reaksiyonu için de geçerlidir.

5.20. + H-SH Katılması

Bölüm 5.1 de açıklanmış olan bilgilere dayanılarak hidrojen sülfür katılması ile meydana gelen geçiş konumu kompleksi "dört merkezli aktifleşmiş" komplekstir.



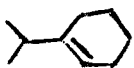
Bu dört merkezli aktifleşmiş kompleksin geometrisi şekil 5.1 de gösterilmiştir. Eşitlik (5-332) deki reaksiyonun geometrisinin belirlen-

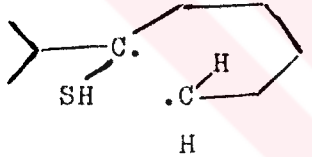
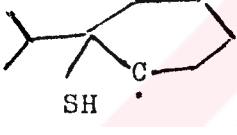
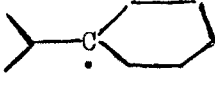
mesi için Bölüm 3'de açıklanmış olan "yarı iyon çifti" teorisi uygulanmıştır.

(d: Markovnikov Katılması.)

5.20.1. Dissosiasyon Enerji Hesabı

Eşitlik (5-332) deki reaksiyonun bağ dissosiasyon enerjileri eşitlik (3-6) den hesaplanmıştır.

Tablo 5.62  + H-SH Katılma Reaksiyonuna Ait Radikallerin Oluşum Isıları

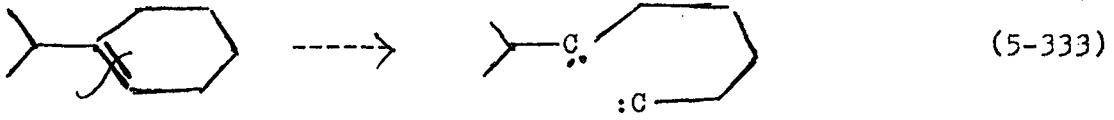
Radikaller	Hf(kcal/mol)	Kaynak
	29,72	(Bu çalışma)
	-3,83	(Bu çalışma)
	-13,85	
.SH	34,6 ± 4	(13)
.H		(12)

Bu tablodaki radikallerin oluşum ısıları, Tablo 4.1 ve 4.2 deki grup ve radikallerin oluşum ısılarından grup toplanabilirliği ile hesaplanmıştır.

5.20.1.1. Karbon-Karbon Çifte Bağın Dissosiasyon Enerjisi

Termokimyasal yöntemler kullanılarak C = C bağının dissosiasyon

enerjisi, D(2), hesaplanmıştır.



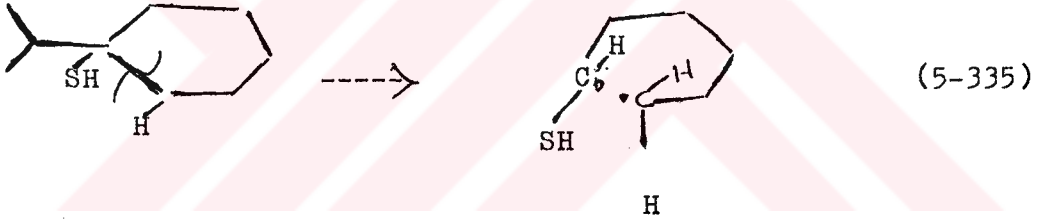
$$D(2) = \Delta H_f \left(\text{Cyclohexane ring with a double bond and a tert-butyl group, with a radical on the adjacent carbon} \right) - \Delta H_f \left(\text{Cyclohexane ring with a double bond and a tert-butyl group} \right) \quad (5-334)$$

Eşitlik (5-334) deki dissosiasyon enerjisi D(2): 158,3 kcal/mol dur.

Tablo 5.1 den alınmıştır.

5.20.1.2. Karbon-Karbon Tek bağın Dissosiasyon Enerjisi

C-C tek bağının dissosiasyon enerjisi, D(1), termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(1) = \Delta H_f \left(\text{Cyclohexane ring with a double bond and a tert-butyl group, with a SH group on the adjacent carbon, with a radical on the adjacent carbon} \right) - \Delta H_f \left(\text{Cyclohexane ring with a double bond and a tert-butyl group, with a SH group on the adjacent carbon} \right) \quad (5-336)$$

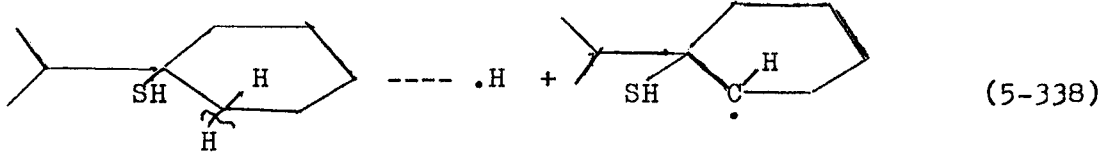
D(1): 72,5 kcal/mol hesaplanmıştır. Bu reaksiyondaki radikallerin oluşum ısı değerleri Tablo 5.62 den reaktif molekülün ise Tablo 4.3 den alınmıştır. Karbon tek bağ ve çifte bağ dissosiasyon enerjileri eşitlik (3-8) de yerine konularak P parametresi;

$$P = \ln (158,3/72,5) / \ln 2 = 1,1266 \quad (5-337)$$

bulunmuştur.

5.20.1.3. Karbon-Hidrojen Bağıнын Dissosiasyon Enerjisi

C-H bağıнын dissosiasyon enerjisi, D(2), termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(2) = \Delta H_f(\text{H} \cdot) + \Delta H_f(\text{Cyclohexyl-CH}_2\text{SH}) - \Delta H_f(\text{Cyclohexyl-CH}_2\text{SH}) \quad (5-339)$$

D(2): 91,05 kcal/mol hesaplanmıştır. Bu reaksiyondaki radikallerin oluşum ısı değerleri Tablo 5.62 den, reaktif molekülün ise Tablo 4.3 den alınmıştır. Bunun bu dissosiasyon enerjisi eşitlik (3-7) de yerine konularak P parametresi hesaplanmıştır.

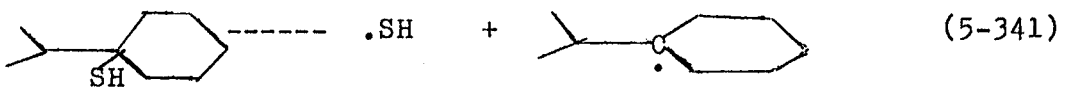
$$P = \frac{0,26 \ln(91,05/0,038)}{2,99 - 1,09} = 1,0648 \quad (5-340)$$

5.20.1.4. Hidrojen-Kükürt Bağıнын Dissosiasyon Enerjisi

H-S bağıнын dissosiasyon enerjisi, D(3), Bölüm 5.1.1.4 de hesaplanmıştır. D(3): 92 kcal/mol P: 0,9215 dir.

5.20.1.5. Karbon-Kükürt Bağıнын Dissosiasyon Enerjisi

C-S bağıнын dissosiasyon enerjisi, D(4), termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(4) = \Delta H_f(\text{SH} \cdot) - \Delta H_f(\text{Cyclohexyl-SH}) + \Delta H_f(\text{Cyclohexyl-SH}) \quad (5-342)$$

Eşitlik (5-342) deki dissosiasyon enerjisi $D(4)$: 64,93 kcal/mol olarak bulunmuştur. Bu reaksiyondaki radikallerin oluşum ısı değerleri Tablo 5.62 den, reaktif molekülün ise Tablo 4.3 den alınmıştır. P parametresi eşitlik (3-7) ile hesaplanmıştır.

$$P = \frac{0,26 \ln (64,93/0,087)}{3,51 - 1,81} = 1,0172 \quad (5-343)$$

ϵ_x , R_x , r_s değerleri Tablo 5.3 den ve 5.4 den alınmıştır.

5.20.2 δ 'nın Hesaplanması

Eşitlik (5-332) deki reaksiyonun S_x^{ol} değeri eşitlik (5-37) den hesaplanmıştır. S_x^e ve P_x^e değerleri sırasıyla 0,2122 ve 1,0329 olarak Bölüm 5.1 de hesaplanmıştır. Eşitlik (5-332) deki reaksiyonun β değeri Bölüm 5.1.2 de açıklanmış olan yaklaşımlardan dolayı dört farklı değerdedir. Sırasıyla (0,695), (0,795), (0,595), (0,725) dir. S_x^{ol} değeri eşitlik (5-37) den hesaplanmıştır. Sırasıyla (0,1470), (0,1377) (0,1564) (0,1442) dir. Eşitlik (3-5) de yerine konularak

$$n_f = n_2 = n_4 = (1 - 2 \times 0,1470)/2 = 0,353 \quad (5-344)$$

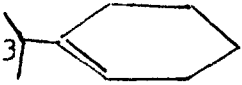
$$n_f = n_2 = n_4 = (1 - 2 \times 0,1377)/2 = 0,3623 \quad (5-345)$$

$$n_f = n_2 = n_4 = (1 - 2 \times 0,1564)/2 = 0,3436 \quad (5-346)$$

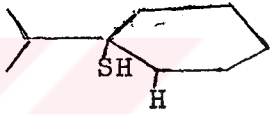
$$n_f = n_2 = n_4 = (1 - 2 \times 0,1442)/2 = 0,3558 \quad (5-347)$$

bulunmuştur.

Bölüm 5.1.2 de açıklanan geçiş konumu özelliklerine bağlı olarak hazırlanmış bilgisayar giriş bilgileri Tablo 5.63 de gösterilmiştir.

Tablo 5.63  + H-SH Katılma. Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi İçin Bilgisayar Giriş Bilgileri

	1	2	3	4
r_1	1,44	1,44	1,44	1,44
r_2	1,09	1,09	1,09	1,09
r_3	1,336	1,336	1,336	1,336
r_4	1,818	1,818	1,818	1,818
	0,1470	0,1377	0,1564	0,1442

CC bağının geçiş konumundaki  ve 

değerleri arasında 1,44 Å kabul edilmiştir. Bilgisayar bu bilgileri kullanarak diğer bağların geçiş konumundaki uzunluklarının dörtgenin iç açılarını kıyılmakta olan bağlar arasındaki maksimum uzaklığı ve dipol enerjisini hesaplamıştır.

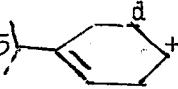
Tablo 5.64  + H-SH Katılma. Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi İçin Bilgisayar Sonuçları

	1	2	3	4
R_1	1,439	1,439	1,439	1,439
R_2	1,360	1,353	1,367	1,358
R_3	1,516	1,516	1,516	1,516
R_4	2,088	2,081	2,095	2,086
r_e	1,724	1,717	1,731	1,722
ϕ_1	89,90	81,90	81,90	81,90
ϕ_2	98,00	98,00	98,00	98,00
ϕ_3	110,37	110,37	110,37	110,37
ϕ_4	69,73	69,73	69,72	69,73
E_D	-3,1294	-2,7785	-3,4996	-3,0221

R: A° Ø : derece r_e : A° E_D : kcal/mol cinsindendir.

5.20.3. Aktivasyon Enerji Hesabı

Bölüm 5.1.3 de aktivasyon enerji hesabı açıklanmıştır. Eşitlik (3-9) kullanılarak her β değeri için dört bağın enerjiye katkısı hesaplanmıştır.

Tablo 5.65)  + H-SH Katılma Reaksiyonu İçin Enerji Katkılarının Sonucu

Bag i	P_i	$-D_i$	$E_{i\beta_1}$	$E_{i\beta_2}$	$E_{i\beta_3}$	$E_{i\beta_4}$
C-C	1,1266	72,5	44,22	44,22	44,22	44,22
C-H	1,0648	91,05	-30,04	-30,88	-29,99	-30,29
H-S	0,9215	92	43,42	43,42	43,42	43,42
C-S	1,0165	64,93	-22,52	-23,13	-21,92	-22,71

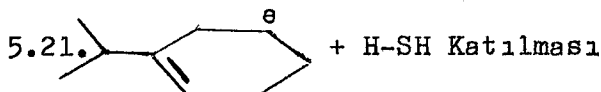
Eşitlik (3-27 kullanılarak  hidrojen sülfür katılma reaksiyonu için aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

$$E_{ad\beta_1} = 35,08 - 3,1294 = 31,95 \text{ kcal/mol} \quad (5-348)$$

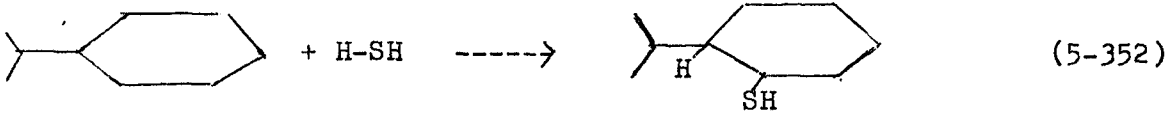
$$E_{ad\beta_2} = 33,63 - 2,7785 = 30,85 \text{ kcal/mol} \quad (5-349)$$

$$E_{ad\beta_3} = 36,53 - 3,4996 = 33,03 \text{ kcal/mol} \quad (5-350)$$

$$E_{ad\beta_4} = 34,64 - 3,0221 = 31,61 \text{ kcal/mol} \quad (5-351)$$



Bölüm 5.1 de açıklanmış olan bilgilere dayanılarak hidrojen sülfür katılması ile meydana gelen geçiş konumu kompleksi "dört merkezli aktifleşmiş" komplekstir.

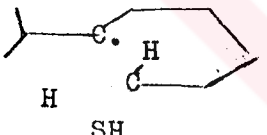
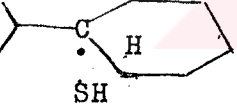
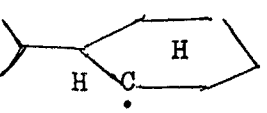


(e: Anti-Markovnikov Katılması.)

5.21.1. Dissosiasyon Enerji Hesabı

Eşitlik (5-352) nın bağ dissosiasyon enerjileri eşitlik (3-7) dan hesaplanmıştır.

Tablo 5.66  + H-SH Katılma Reaksiyonuna ait Radikallerin Oluşum Isıları

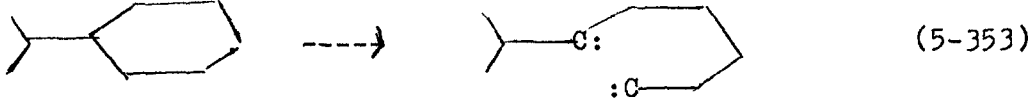
Radikal	ΔH_f (kcal/mol)	Kaynak
	30,72	(Bu çalışma)
	-6,92	(Bu çalışma)
	-10,8	(Bu çalışma)
.H	52,1	(12)
.SH	34,6 $\pm$ 4	(13)

Bu tablodaki radikallerin oluşum ısıları, Tablo 4.1 ve 4.2 deki grup ve radikallerin oluşum ısılarından grup toplanabilirliği ile hesaplanmıştır.

5.21.1.1. Karbon-Karbon Çifte Bağın Dissosiasyon Enerjisi

Termokimyasal yöntemler kullanılarak C = C bağının dissosiasyon

enerjisi, D(2), hesaplanmıştır.



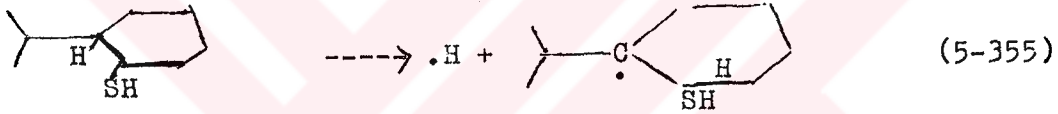
$$D(2) = \Delta H_f \left(\text{Cyclohexyl-C}^\bullet \text{C(CH}_3)_2 + \text{Cyclohexyl-C(CH}_3)_2 \text{C}^\bullet \text{C(CH}_3)_2 \right) - \Delta H_f \left(\text{Cyclohexyl-C(CH}_3)_2 \right) \quad (5-354)$$

Eşitlik (5-354) deki dissosiasyon enerjisi D(2): 158,3 kcal/mol dur.

Tablo 5.1 den alınmıştır.

5.21.1.1. Karbon-Karbon Tek Bağının Dissosiasyon Enerjisi

Termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



$$D(1) = \Delta H_f(\cdot\text{H}) + \Delta H_f \left(\text{Cyclohexyl-C}^\bullet \text{C(CH}_3)_2\text{-SH} \right) - \Delta H_f \left(\text{Cyclohexyl-C(CH}_3)_2\text{-SH} \right) \quad (5-356)$$

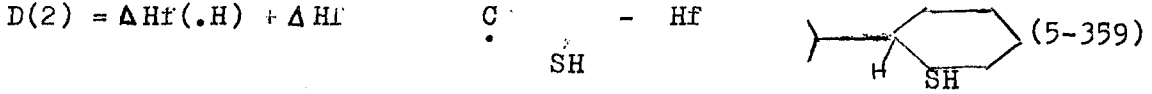
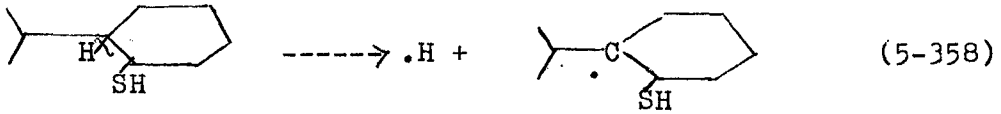
D(1): 72,54 kcal/mol hesaplanmıştır. Bu reaksiyondaki radikallerin oluşum ısı değerleri Tablo 5.66 dan reaktif molekülün ise Tablo 4.3 den alınmıştır. Karbon tek bağ ve çifte bağ dissosiasyon enerjileri eşitlik (3-8) de yerine konularak;

$$P = \ln (158,3/72,54) / \ln 2 = 1,1258 \quad (5-357)$$

bulunmuştur.

5.21.1.3. Karbon-Hidrojen Bağının Dissosiasyon Enerjisi

C-H bağının dissosiasyon enerjisi, D(2), termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



Eşitlik (5-359) daki reaksiyonun dissosiasyon enerjisi D(2): 87 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Bu reaksiyondaki radikallerin oluşum ısıları Tablo 5.66 dan, reaktif molekülün ise Tablo 4.3 den alınmıştır. Bulunan bu dissosiasyon enerjisi eşitlik (3-7) de yerine konularak P parametresi hesaplanmıştır.

$$P = \frac{0,26 \ln (87/0,038)}{2,99 - 1,09} = 1,0586 \quad (5-360)$$

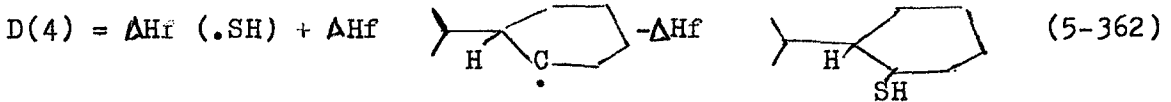
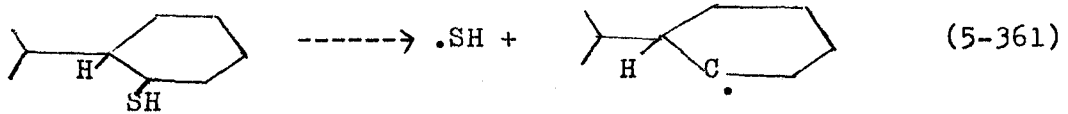
ξ_x , R_x , r_s değerleri Tablo 5.3 ve 5.4 den alınmıştır.

5.21.1.4. Hidrojen-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi

H-S bağının dissosiasyon enerjisi, D(3), Bölüm 5.1.1.4 de hesaplanmıştır. D(3): 92 kcal/mol P: 0,9215 dir.

5.21.1.5. Karbon-Kükürt Bağının Dissosiasyon Enerjisi

C-S bağının dissosiasyon enerjisi, D(4) termokimyasal yöntemlerle hesaplanmıştır.



Eşitlik (5-362) daki dissosiasyon enerjisi D(4): 67,02 kcal/mol hesaplanmıştır. Bu reaksiyondaki radikallerin oluşum ısı değerleri Tablo

5.66 dan reaktif molekülün ise Tablo 4.3 den alınmıştır. P parametresi eşitlik(3-7) ile hesaplanmıştır.

$$P = \frac{0,26 \ln (67,02/0,087)}{3,51 - 1,81} = 1,0165 \quad (5-363)$$

ξ_x , R_x , r_s değerleri Tablo 5.3 ve 5.4 den alınmıştır.

5.21.2 δ 'nın Hesaplanması

Eşitlik (5-350) deki reaksiyonun δ_x^{ol} değeri eşitlik (5-37) ile hesaplanmıştır. δ_x^e ve P_x^e 0,2122 ve 1,0329 olarak Bölüm 5.1 de hesaplanmıştır. Eşitlik (5-350) deki reaksiyonun P_x^{ol} değeri ise 1,1258 dir. Bu reaksiyon için β : 0,415 dir. Bölüm 5.3.2 de açıklanmıştır. Bu değerler eşitlik (5-37) kullanılarak; δ_x^{ol} : 0,1736 bulunmuştur. Eşitlik (3-5) de yerine konularak;

$$n_f = n_2 = n_4 = (1 - 2 \times 0,1736) / 2 = 0,3264 \quad (5-364)$$

hesaplanmıştır.

Bölüm 5.1.2 de açıklanan geçiş konumu özelliklerine bağlı olarak hazırlanmış bilgisayar giriş bilgileri Tablo 5-67 de gösterilmiştir.

Tablo 5.67  + H-SH Katılma Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi İçin Bilgisayar Giriş Bilgileri

r_1	1,44
r_2	1,09
r_3	1,336
r_4	1,818
δ	0,1736

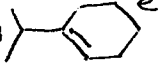
CC bağının geçiş konumundaki uzunluğu

ve

H SH

değerleri arasında 1,44 Å olarak alınmıştır. Bilgisayar bu bilgileri

kullanarak diğer bağların geçiş konumundaki uzunlukların, dörtgenin iç açılarını kırılmakta olan bağlar arasındaki maksimum uzaklığı ve dipol enerjisini hesaplamıştır.

Tablo 5.68  + H-SH Katılması Reaksiyonunun Aktifleşmiş Kompleksi İçin Bilgisayar Sonuçları

R_1 :	1,439	$\emptyset_1$:	81,90
R_2 :	1,381	$\emptyset_2$:	98,00
R_3 :	1,516	$\emptyset_3$:	110,37
R_4 :	2,109	$\emptyset_4$:	69,72
r_e	1,745	E_D :	-4,2134

R: A° $\emptyset$: derece r_e : A° E_D : kcal/mol cinsindendir.

5.21.3. Aktivasyon Enerji Hesabı

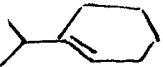
Bölüm 5.1.3 de aktivasyon enerji hesabı açıklanmıştır. Eşitlik (3-9) kullanılarak dört bağın enerjiye katkısı hesaplanmıştır.

$$E_{CC} = -72,54 (1,5^{1,1258} - 2^{1,1258}) = 44,24 \quad (5-365)$$

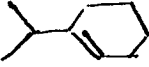
$$E_{CH} = -87 (0,3264)^{1,0586} = -26,59 \quad (5-366)$$

$$E_{HS} = -92 (0,5^{0,9215} - 1) = 43,42 \quad (5-367)$$

$$E_{CS} = -67,02 (0,3264)^{1,0165} = -21,47 \quad (5-368)$$

Tablo 5.69  + H-SH Katılma Reaksiyonu İçin Enerji Katkılarının Sonucu

Bag i	P_i	$-D_i$	E_i
C-C	1,1258	72,54	44,24
C-H	1,0586	87	-26,59
H-S	0,9215	92	43,42
C-S	1,0165	67,62	-21,47

Eşitlik (3-27) kullanılarak  hidrojen sülfür katılma reaksiyonu için aktivasyon enerji hesabı yapılmıştır.

$$E_{ad} = 39,6 - 4,2134 = 35,38 \quad (5-369)$$

5.22 . Sonuçlar ve Tartışma

Geliştirilmiş Yarı-İyon Çifti teorisinin kullanılması ile hesaplanmış olan olefin+H-SH reaksiyonlarının aktivasyon enerjileri Tablo 5.70 de ęösterilmiştir. Aynı tabloda; hesaplamalarda kullanılan diğer parametreler de özetlenmiştir.

Hesaplama sonuçlarına göre H-SH katılması reaksiyonlarının aktivasyon enerjileri 30,31-36,38 kcal/mol arasında bir değişim göstermektedir. En düşük aktivasyon enerjisi 2-Metil, 2-buten^d en yüksek aktivasyon enerjisi ise Eten'e HSH katılması reaksiyonu için elde edilmiştir.

Moleküldeki karbon sayısının aktivasyon enerjisi üzerinde bir etkisi vardır. Karbon sayısı arttıkça katılma reaksiyonunun aktivasyon enerjisi azalmaktadır. Tablo 5.70 deki değerlerden görüldüğü gibi etilen molekülüne olan HSH katılma reaksiyonunun E_a değeri 36.38 kcal/mol iken propan için değer 35.33 kcal/mol 2-Büten için 32.02 ve 2-penten için ise 31.40 kcal/mol olmaktadır. Bu da karbon sayısının etkisinin zincir uzadıkça arttığını göstermektedir.

Zincire takılan CH_3 gruplarının da aktivasyon enerjisini azaltıcıları saptanmıştır. Zincirdeki bir H yerine bir CH_3 grubunun girmesi aktivasyon enerjisini 1 kcal/mol kadar azaltmaktadır. 2-Büten ile 2-Metil 2 Büten için elde edilen değerler karşılaştırıldığında bir CH_3 grubunun aktivasyon enerjisini 0,85 kcal/mol azalttığı görülmektedir. 2,3 Dimetil 2-Büten için bulunmuş olan 30.93 kcal/mol'luk değer gözönüne alındığında ise bir $-CH_3$ grubunun 0.25 kcal/mol luk bir azalmaya neden olduğu saptanmıştır.

Moleküldeki izomerizasyonun da aktivasyon enerjisinin büyüklüğü üzerinde bir etkisi vardır. 1-Büten için bulunan değer 35,75 kcal/mol

iken, i-Büteniğin bu değer 2.78 kcal/mol'luk bir azalma göstermektedir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar ile literatürdeki değerleri(7) karşılaştırmak amacıyla incelenen reaksiyonlardaki olefinlere sırası ile HF, HCl, HBr, HI ve HOH katılma reaksiyonlarının aktivasyon enerjileri Tablo 5.71 de listelenmiştir. HF katılma reaksiyonlarının aktivasyon enerjilerinde, HCl'e geçildiğinde yaklaşık 10 kcal/mol'luk bir azalma olmaktadır. HBr katılmaları için E_a değerleri HCl katılmalarından 7 kcal/mol, HI katılmaları için ise HBr katılmalarından 5 kcal/mol daha azdır. Bu düzenli değişim, halojenin bulunduğu periyodik tablodaki sıraya göredir. Periyodik tabloda her bir sıra inildikçe halojenin elektronegativitesindeki bir azalma olmakta, bu da katılma reaksiyonunu kolaylaştırarak, aktivasyon enerjisini düşürmektedir. (4)

Tablo 5.70 Olefinlere H-SH Katılması Reaksiyonlarının Aktivasyon Enerjileri

Olefin	-D ₁	-D ₂	-D ₄	P ₁	P ₂	P ₄	Ø	E _D	* E _{ad}
C ₂ H ₄	83,62	96,07	71	1,0329	1,0721	1,0253	81,13	-5,9450	36,38
C ₃ H ₆ ^d	80,66	96,12	67,94	1,0237	1,0722	1,0186	81,93	-6,2678	35,73
							81,93	-6,3155	35,84
							81,93	-6,2250	35,62
							81,93	-6,2821	35,75
C ₃ H ₆ ^e	78,55	91,0	70,98	1,0620	1,0647	1,0253	0,2001	-5-4051	35,33
i-buten ^d	80,66	96,12	67,94	1,0237	1,0722	1,0186	81,93	-6,2678	35,73
							81,93	-6,3155	35,84
							81,93	-6,2250	35,62
							81,93	-6,2821	35,75
1-buten ^e	78,55	91	70,98	1,0620	1,0647	1,0253	0,2001	-5,4051	35,33
2-buten	75,51	90,97	67,94	1,1571	1,0647	1,0186	0,1258	-2,3596	32,48
							0,1134	-1,9462	30,92
							0,1383	-2,8080	34,02
							0,1221	-2,2329	32,02
i-buten ^d	77,56	96,11	64,84	1,0374	1,0722	1,0115	0,2090	-5,8040	32,98
							0,2086	-5,7853	32,94
							0,2095	-5,8274	33,04
							0,2089	-5,7993	32,94
i-buten ^e	75,55	87	71,03	1,0753	1,0586	1,0254	0,1946	-5,1401	34,75
2-Me 2-buten ^d	71,88	90,30	64,31	1,1389	1,0638	1,0102	0,1385	-2,8081	31,56
							0,1279	-2,4264	30,31
							0,1491	-3,2108	30,31
							0,1353	-2,6906	32,79

Tablo 5.70 in (devamı)

Olefin	-D ₁	-D ₂	-D ₄	P ₁	P ₂	P ₄	Ø	E _D	E _{ad} *
2-Me 2-buten ^e	72,54	87	68,02	1,1258	1,0586	1,0188	81,90	-4,2134	35,12
2,3-di Me 2-buten ^e	69,45	87,03	64,93	1,0905	1,0586	1,0117	81,90	-4,1494	31,11
							81,90	-3,9091	30,49
							81,90	-4,3986	31,74
							81,90	-4,0772	30,93
2-Me, 1-buten ^d	77,03	95,58	64,31	1,0473	1,0714	1,0102	81,90	-5,4834	34,49
							81,90	-5,4189	33,34
							81,90	-5,5527	34,66
							81,90	-5,4649	34,45
2-Me, 1-buten ^e	74,85	89,35	70,37	1,0879	1,0622	1,0240	81,90	-4,9012	34,13
1-penten ^d	80,74	96,2	68,02	1,0223	1,0723	1,0188	81,93	-6,3155	35,85
							81,93	-6,3680	35,94
							81,93	-6,2678	35,74
							81,93	-6,3298	35,89
1-penten ^e	78,86	91,31	71,29	1,0563	1,0652	1,0260	81,93	-5,5113	34,83
2-penten	75,59	91,05	68,02	1,1556	1,0648	1,0188	81,93	-2,3978	31,87
							81,93	-1,9848	30,33
							81,93	-2,8378	30,37
							81,93	-2,2703	33,40
siklopenten	75,59	91,05	68,02	1,1556	1,0648	1,0188	81,93	-2,3978	31,87
							81,93	-1,9848	30,33
							81,93	-2,8378	33,37
							81,93	-2,2703	31,40
sikloheksen	75,59	91,05	68,02	1,1556	1,0648	1,0188	81,93	-2,3978	31,87
							81,93	-1,9848	30,33
							81,93	-2,8378	33,37
							81,93	-2,2703	31,40

Tablo 5.70 in (devamı)

Olefin	-D ₁	-D ₂	-D ₄	P ₁	P ₂	P ₄	Ø	E _D	E _a *
	75,59	91,05	68,02	1,1556	1,0648	1,0188		-2,3978 -1,9848 -28378	31,87 30,33 33,37 31,40
	72,5	91,05	64,93	1,1266	1,0648	1,0117	31,90 31,90 31,90 3190	-3,1294 -2,7785 -3,4996 -3,0221	31,95 30,85 33,03
	72,54	87	67,02	1,1258	1,0586	1,0165	81,90	-4,2134	35,41

*Aradaki karbonlara olan katılmalar için aktivasyon enerjisi 4 ayrı değeri için ayrı verilmiştir.

D(3): 92 kcal/mol

P₃ : 0,9215

Tablo 5.71 Olefinlere HX (X=F Cl Br I OH) Katılması Reaksiyonlarının Aktivasyon Enerjisi

	HF	HCl	HBr	HI	HOH
C_2H_4	50,3	40,3	34,4	28,4	57,1
$C_3H_6^d$	44,8	35,4	27,9	23,4	51,7
$C_3H_6^e$	51,8	40,9	34,5	28,1	57,9
1-buten ^d	44,8	35,4	27,9	23,4	51,7
1-buten ^e	51,8	40,9	34,6	28,1	57,9
2-buten	46,8	37,2	30,2	25,0	53,9
1-buten ^d	41,7	31,4	24,5	19,1	48,7
1-buten ^e	50,8	39,8	33,7	27,2	55,6
2-Me,2-buten ^d	42,4	32,1	25,2	19,8	49,2
2-Me, 2buten ^e	45,2	36,1	28,9	24,0	55,6
2,3 di Me,2-buten	41,0	30,8	24,1	18,8	
2-Me, 1-buten ^d	41,7	31,4	24,5	19,1	
2-Me,1-buten ^e	50,8	39,8	33,7	27,2	
1-penten ^d	44,8	35,4	27,9	23,4	
1-penten ^e	51,8	40,9	34,6	28,1	
2-penten	46,8	37,2	30,2	25,0	
siklopenten	46,8	37,2	30,2	25,0	
sikloheksen	46,8	37,2	30,2	25,0	
	-	37,2	-	-	
 ^d	-	31,4	-	-	
 ^e	-	39,8	-	-	-

(7)

OH grubu ile Fl periyodik tablonun aynı sırasındadırlar. Bu nedenle HOH katılma reaksiyonlarının aktivasyon enerjileri HF katılma reaksiyonları için verilen değerlerle karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonucuna göre aradaki fark 7 kcal dir. Buna göre bu çalışmada HSH katılma reaksiyonları için elde edilen değerlerin HCl katılma reaksiyonları için literatürde verilen değerlerden daha küçük olması gerekmektedir. Aradaki farkın ise periyodik tabloda 1 satır aşağıya inilmesi nedeni ile halojenlerde olduğu gibi 7 den daha küçük, 3-4 kcal/mol olmalıdır. Gerçekten de bu çalışmada elde edilmiş olan aktivasyon enerjisi değerleri HCl değerlerinden 3.33 kcal/mol daha azdır. Bu da sonuçların güvenilir olduğunu göstermektedir.

EK - 1

nning of file)

```
"YARI-İYON ÇİFTİ TEORİSİ İLE GEOMETRİK PARAMETRELERİN VE AKTİVASYON  
ENERJİSİNİN HESABI  
PROGRAM SMION  
DIMENSION TITLE(10)  
PI=3.1415026535  
READ*,R1,R2,R3,R4,DEL  
PRINT*,R1,R2,R3,R4,DEL  
CSEP1=1.5  
CSEP3=0.5  
CSEP2=(1.-2*DEL)/2  
CSEP4=(1.-2*DEL)/2  
R1=1.439  
R2=R2-0.26*LOG(CSEP2)  
R3=R3-0.26*LOG(CSEP3)  
R4=R4-0.26*LOG(CSEP4)  
PRINT*,R1,R2,R3,R4,DEL  
RMAX=0.  
IMAX=0  
EDMAX=0.0  
DO 20 I=1,179
```

```
PHI2=I*PI/180.  
COS2=COS(PHI2)  
SIN2=SIN(PHI2)  
RR=R1*R1/4.+R2*R2-R1*R2*COS2  
R=SQRT(RR)  
SINA=R1*SIN(PHI2)/(2.*R)  
ALPHA=ASIN(SINA)  
RHO2=R1*R1+R2*R2-2.*R1*R2*COS2  
RHO=SQRT(RHO2)  
COS6=(RHO2+RR-R1*R1/4.)/(2.*RHO*R)  
IF ((COS6.GT.1.0).OR.(COS6.LT.-1.0)) GO TO 20  
GAMMA=ACOS(COS6)  
COSE=(R3*R3+RHO2-R4*R4)/(2.*R3*RHO)  
IF ((COSE.GT.1.0).OR.(COSE.LT.-1.0)) GO TO 20  
EPSLN=ACOS(COSE)  
RM2=RR+R3*R3/4.-R*R3*COS(GAMMA+EPSLN)  
RM=SQRT(RM2)  
PHI3=ALPHA+GAMMA+EPSLN  
COS4=(R3*R3+R4*R4-RHO2)/(2.0*R3*R4)  
IF ((COS4.GT.1.0).OR.(COS4.LT.-1.0)) GO TO 20  
PHI4=ACOS(COS4)
```

```

COSD=(RHO2+R1*R1/4.-RR)/(RHO*R1)
IF ((COSD.GT.1.0).OR.(COSD.LT.-1.0)) GO TO 20
DELTA=ACOS(COSD)
COSZ=(RHO2+R4*R4-R3*R3)/(2.0*RHO*R4)
IF ((COSZ.GT.1.0).OR.(COSZ.LT.-1.0)) GO TO 20
ZETA=ACOS(COSZ)
PHI1=DELTA+ZETA
FF=COS(0.5*(PHI1+PHI4-PHI3-PHI2))
F=3*SIN(0.5*(PHI2-PHI1))*SIN(0.5*(PHI4-PHI3))-FF
ED=332.*R1*R3*DEL*DEL*F/RM**3
P1=PHI1*180.00/PI
P2=PHI2*180.00/PI
P3=PHI3*180.00/PI
P4=PHI4*180.00/PI
IF (RM.LT.RMAX) GO TO 20
RMAX=RM
P1MAX=P1
P2MAX=P2
P3MAX=P3
P4MAX=P4
EDMAX=ED
CONTINUE

```

```

PRINT*,RMAX,P1MAX,P2MAX,P3MAX,P4MAX,EDMAX,DEL
FORMAT(/,5F7.3)
FORMAT(4F12.4,2F12.8)
FORMAT(5F7.3)
FORMAT('CONSISTENCY ERROR FOR PHI2=',I4)
PRINT*,I
PAUSE
STOP
END

```

KAYNAKLAR

1. Sugimoto, K., Ando, W., Oae., "The Radiation-induced Addition of Hydrogen Sulfide to Propylene", Bull chem.Soc., Vol. 37(3), pp 365-368 1963
2. Linning, J.F, Park, J.E., Wall A.L., "Reaction of Sulfur, Hydrogen Sulfide, and Accelerators with Propylene and Butadiene", J.Research N.B.S., Vol. 65A pp 82-85 1960
3. Haines, E.W., Cook, L. G., Ball. S.J., "Gaseous Decomposition Products Formed by the Action of Light on Organic Sulfur". J.Amer Chem.Soc., Vol. 78 pp. 5213-5215 1956
4. Benson S.W., Bose A.N., "Structural Aspects of the Kinetics of Four-Center Reactions in the Vapor Phase" J.Chem.Phys. Vol.39 No.12 pp 3463-3473 1963.
5. Benson S.W., Haugen G.R., "A Simple Self-Consistent Electrostatic Model For Quantitative Prediction of the Activation Energies Four Center Reactions" J.Amer.Chem Soc. Vol.87 pp. 4036-4044 1965
6. Maltman, K.R., Tschuikow-Roux, E., Jung K.H., "A Modified Semi-Ion Pair Model for the Evaluation of Activation Energies of Four-Center Addition Reactions of Hydrogen Halides to Olefins.", J.Phys.Chem. , Vol. 78 No.10 pp 1035-1040 1974
7. Tschuikow-Roux., Maltman. K.R., "Application of the Modified Semi-Ion Pair Model for the Evaluation of Activation Energies for HX(X=F, Cl, Br, I, OH) Addition to Olefins.", Int. J.Chem Kin. Vol.7 pp 363-379. 1975

8. Pauling L., The Nature of the Chemical Bond. 3rd. Ed., New York, Cornelle University Press, Ithaca 1960.
9. Johston. H.S., Gas Phase Reaction Rate Theory. New York, Ronald Press 1966.
10. Benson S.W., J.H.Buss, "Addivity Rules for Molecular Properties", J.Phys Chem Vol.29 No.3 pp 557 1958.
11. Benson S.W., "Thermochemical kinetics Methods for the Estimation of Thermochemical Data an Rate Parameters". Second Ed. New York 1968.
12. Franklin. J.L., "Heats of Formation of gaseous Free radicals and ions". J.Phys.Chem. Vol. 21 No.11 pp 555 1953.
- 13.. Mackle. H., "The Thermochemistry of Sulfhur - Containing Molecules And Radicals-II", Tetrahedron Vol.19 pp 1159-1170, 1963.
14. Patai. S., The Chemistry of the thiol group, Edited by Soul Patai London Wiley pp 153-155 1974.
15. Mackle. H., O' Hare P.A.G., " The Chemistry of Sulfur-Containing Molecules And Radicals-I", Tetrahedron Vol.19, pp 961-967, 1963.
16. Sverdlov. L.M., Kavner. M.A., Krainov E.P, Vibrational spectra of Polyatomic Molecules., Translated from Russian by IPST Staff New York pp 535-536 1974
17. Benson. S.W., Cruickshank. F.R., Golden. D.M., Haugen G.R., O'Neal H.E., Rodgers. A.S, Shaw R., Walsh, R., "Addivity Rules for The Thermochemical properties", Chem.Rev. Vol.69 No.3 pp 279-324, 1969

18. Sehon. H.A., Darwent. B.B., "The Thermal Decomposition of Mercaptans" J.Amer.Chem. Soc. Vol. 76, pp 4806-4816 1954.
19. Benson. S.W., "Thermochemistry and Kinetics. of Sulfur-Containing Molecules and Radicals." J.Phys.Chem.Soc. Vol.78 No.1, pp 23-35, 1978.
20. Baykut. F., AnorganikKimyaUygulaması., 5. Baskı 1981
21. McCullough. J.P., Finke. L.H, Scott. D.W., Gross. M.E., Messerly. J.F., Pennington R.E., Waddington G., "2 propanethiol Experimental Thermodynamics Studies From 12 to 500°K The Chemical Thermodynamic Properties from 0° to 1000° K." J.Amer.Chem.Soc. Vol.76 pp 4796-4802 1954
22. Pennington E.R., Scott. D.W., Finke H.L., McCullough J.D., Messerly J.F., Hossenlopp J.A., Waddington G., "The Chemical Properties and Rotational Tautomerism of 1-propanethiol." J.Amer.Chem.Soc. Vol.78. pp 3266-3272 1956.
23. McCullough J.D., Scott. D.W., Finke H.L., Pennington E.R. Waddington G., " The Chemical Properties and Rotational Tautomerism of 1-propanethiol". J.Amer.Chem Soc. Vol. 80 pp 2787-2793
24. Scott. D.W., McCullough. J.F., Pennington. R.E., Hossenlopp I.A., Finke. H.L., Waddington G., "2-Methyl 1-propanethiol: Chemical Thermodynamic Properties and Rotational Isomerism J.Amer.Chem.Soc. Vol. 80 pp 55-59 1958.

ÖZGEÇMİŞ

1968 yılında Gaziantep'te doğdum. İlk ve Ortaokulu Gaziantep'te bitirdikten sonra, 1985'te İstanbul Levent Kız Meslek Lisesi'nden mezun oldum. 1985'te girdiğim Yıldız Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 1989 yılında mezun oldum. Daha sonra 1990 yılında aynı Üniversite'nin Fizikokimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine başladım.