

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

EKZO-TRİSİKLO[3.2.1.0^{2,4}]OKTA-6-EN VE ENDO-TRİSİKLO[3.2.1.0^{2,4}]
OKTA-6-EN MOLEKÜLLERİNE BROMUN ELEKTROFİL KATILMA
REAKSİYONUNUN MEKANİZMİNİN KUANTUM KİMYASAL
ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Dilek KOÇHAN

ŞUBAT 2009
TRABZON

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**EXO-TRİSİKLO[3.2.1.0^{2,4}]OKTA-6-EN VE ENDO-TRİSİKLO[3.2.1.0^{2,4}]
OKTA-6-EN MOLEKÜLLERİNE BROMUN ELEKTROFİL KATILMA
REAKSİYONUNUN MEKANİZMİNİN KUANTUM KİMYASAL
ARAŞTIRILMASI**

Kimyager Dilek KOÇHAN

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“Yüksek Lisans (Kimya)”
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarihi: 14.01.2009
Tezin Savunma Tarihi : 09.02.2009**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Rza ABBASOĞLU
Juri Üyesi: Prof. Dr. Kamil KAYGUSUZ
Juri Üyesi: Prof. Dr. Engin TIRAŞOĞLU**

Enstitü Müdürü: Prof. Dr. Salih TERZİOĞLU

Trabzon2009

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin hazırlanmasında bilimsel katkılarıyla benden yardımlarını esirgemeyen, değerli danışman hocam Prof. Dr. Rza ABBOSOĞLU' na sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Ayrıca tüm eğitim ve öğretim hayatım boyunca benden desteklerini esirgemeyen sevgili aileme teşekkürlerimi sunarım.

Dilek KOÇHAN
Trabzon 2009

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	V
SUMMARY.....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
TABLolar(ÇİZELGELER)DİZİNİ.....	IX
SEMBOLLER DİZİNİ.....	X
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Kimyasal reaksiyonların mekanizmi ve kuantum kimyasının metodları	3
1.2.1. Kimyasal reaksiyonlarının mekanizminin teorik araştırılması.....	3
1.3. Kuantum kimyası metodlarının genel özellikleri.....	8
1.4. Gergin yapılı alkenler ve özellikleri.....	16
1.4.1. Gergin yapılı alkenlerin genel özellikleri.....	16
1.4.2. Piramitleşmiş alkenler.....	16
1.4.3. Piramitleşmiş alkenlerin özellikleri.....	21
1.5. Halojenlerin alkenlere elektrofil katılma reaksiyonlarının genel özellikleri.....	22
1.5.1. Gergin yapılı alkenlerin elektrofil halojenlenme reaksiyonlarının karakteristik özellikleri.....	26
1.5.2. Nonklasik karbokatyonlar.....	29
1.6. Halojenlerin gergin yapılı alkenlere elektrofil katılma reaksiyonlarında alan ve yön seçiciliğinin teorik araştırılması.....	32
1.6.1. Çifte bağın elektron yapısının incelenmesi.....	32
1.6.2. Sınır orbitalleri metodu.....	33
1.6.3. Moleküler elektrostatik potansiyelinin hesaplanması.....	35
1.6.4. Ara ürünlerin (intermediatların) kararlılığına göre elektrofil katılma reaksiyonlarında alan ve yön seçiciliğinin belirlenmesi.....	36
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	38
2.1. Gergin yapılı siklik alkenlere bromun elektrofil katılma reaksiyonunun mekanizminin ve sterokimyasının kuantum kimyası metodları ile araştırılması	38
2.1.1. Brom molekülünün exo-trisiklo[3.2.1.0 ^{2,4}]okta-6-en molekülüne	

	elektrofil katılma reaksiyonunun mekanizminin ve sterokimyasının kuantum kimyasal araştırılması.....	38
2.1.2.	Brom molekülünün endo-trisiklo[3.2.1.0 ^{2,4}]okta-6-en molekülüne elektrofil katılma reaksiyonunun araştırılması.....	48
3.	BULGULAR	58
4.	TARTIŞMA.....	59
5.	SONUÇLAR.....	60
6.	ÖNERİLER.....	61
7.	KAYNAKLAR.....	62
	ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

Halojenlerin alkenlere elektrofil katılma reaksiyonları organik kimyanın iyi bilinen önemli reaksiyonlarıdır. Bu reaksiyonların araştırılması, kimyada karbokasyon, moleküler kompleks, elektrofil ve nükleofil gibi birçok kavramında açıklanmasına katkıda bulunmuştur. Birçok önemli organik maddeler (biyolojik maddeler, plastik maddeler, ilaçlar vs.) söz konusu reaksiyonların yardımı ile elde edilmiştir. Bunlardan dolayı, bu reaksiyonlar kimyacılar için her zaman merak konusu olmuştur.

Uzun yıllar bu reaksiyonların mekanizmi, kinetiği ve sterokimyası araştırılmış ve birçok genel kurallar belirlenmiştir. Ancak, reaksiyonların ara ürünlerinin tabiatı, iç mekanizmasının ve dinamik sterokimyasının birçok incelikleri hala daha araştırma konusudur. Halojenlerin gerilimli alkenlere elektrofil katılma reaksiyonları normal yapılı alkenlerin halojenlenme reaksiyonlarının genel özelliklerine ilaveten birçok özgün özelliğe de sahiptir. Gerilimli alkenlerin geometrik ve elektron yapıları ile onların elektrofil katılma reaksiyonlarında gösterdikleri özellikler arasındaki ilişkinin belirlenmesi, söz konusu reaksiyonlarda beklenen bölge ve yön seciciliğini açıklamak için önemlidir.

Halojenlerin gerilimli bi-, tri- ve polisiklik alkenlere katılma reaksiyonları halojenyum iyonları ile beraber nonklasik katyonlar üzerinden de gerçekleşir. Birçok durumda, reaksiyon ürününün hangi iyon üzerinden oluştuğu tartışma konusudur. Bu reaksiyonlar çoğu zaman halojenyum iyonlarının iskelet düzenlenmesi ile gelişir ve sonuçta iskelet düzenlenmesi ürünleri oluşur. Bu ürünlerin oluşum mekanizmasını ve sterokimyasını daha detaylı öğrenmek için iyonların iskelet düzenlenmesinin ve onu yönlendiren faktörlerin araştırılması gerekir. Çok merkezli nonklasik iyonların yapı ve kararlılığının araştırılması, bu iyonların katyon merkezlerine halojenür anyonlarının saldırısının yön seçiciliğinin ve reaksiyon ürünlerinin sterokimyasının aydınlatılması için büyük önem taşır.

Halojenlerin gerilimli alkenlere elektrofil katılma reaksiyonlarının ara ürünleri düşük kararlılığa ve kısa yaşam süresine sahip olduklarından dolayı, onların yapı ve kararlılığı hakkındaki bilgilerin deneysel yolla elde edilmesi zordur ve bu bilgilerin esas kaynağı kuantum kimyası hesaplamalarıdır.

Anahtar Kelimeler: DFT Hesaplamaları, Elektrofilik Katılma, Moleküler Kompleks, Gerilimli Alkenler, Piramitleşme, Nonklasik Katyonlar

SUMMARY

A Quantum Chemical Investigation of the Mechanism of Electrophilic Addition Reactions of Bromine to Exo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-ene and Endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-ene

Electrophilic addition of halogens into alkenes are well-known and important reactions of organic chemistry. The investigation of these reactions contributed to the formation and development of many concepts such as, carbocation, molecular complex, electrophilic and nucleophilic reactants. Many important organic substances, plastic substances, pharmaceutical were obtained by the help of the reactions in question. Hence, these reactions have always been the centre of attention and they received interest from chemists

The mechanism, kinetics and stereochemistry of these reactions have been investigated over the years and several general rules were determined. However, the inner mechanism and dynamic stereochemistry of the intermediate products have been the subject of investigation. The electrophilic addition reactions of halogens to rigid alkenes have specifications in addition to the general specifications of the halogenation of the simple alkenes. The determination of the link between the geometrical and electronic structure of the alkenes and their behaviors during the electrophilic addition reactions is vital in order to explain the regional and facial selectivity for the reactions in questions.

The addition reactions of halogens bi-, tri- ve polycyclic alkenes realizes over halogenium ions as well as nonclassical cations. In many cases, it is confusing over which ion the reactions product are formed. These reactions often proceed over the skeletal rearrangement of the halogenium ions and finally skeletal rearrangement product are formed. In order to learn the formation mechanism and stereochemistry of the products, the skeletal rearrangement of the ions and the factors leading the rearrangement should be investigated.

Because the intermediate products of the electrophilic addition reactions of halogens to strained alkenes have low stability and short life, it is hard to acquire the information about their structure and stability by experimental methods and main source of the information is quantum chemistry calculations.

Key Words: DFT Calculations, Electrophilic Addition, Molecular Complex
Strained Alkenes, Pyramidalization, , Nonclassical Cations

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1. Kimyasal reaksiyonun üç boyutlu potansiyel enerji yüzeyi (a) ve onun haritası.....	6
Şekil 2. Çifte bağın geometrik yapısı.....	17
Şekil 3. Simetrik (a) ve antisimetrik (b) piramitleşmiş çifte bağların şematik görünüşleri ve onların numan proksiyonu.....	18
Şekil 4. Norbornedien (a) ve bisiklo[2.2.2]oktadien moleküllerinde çifte bağın piramitleşmesinin sistematik görünüşü.....	19
Şekil 5. Halojenyum iyonunun izomerlerinin yapısı.....	23
Şekil 6. Siklik bromonyum kationunun yapısı.....	24
Şekil 7. Halojenlerin alkenlere elektofil katılma reaksiyonunun genel mekanizması.....	26
Şekil 8. Komfenhidrokloridin izobornikloride çevrilme mekanizmi.....	30
Şekil 9. Nonklasik katyonun yapısı ve izomer şekilleri.....	30
Şekil 10. Nonklasik 2 karbonil katyonunun yapısı.....	31
Şekil 11. Homoallil iyonu, 7-norbornenil iyonu ve 2-norbornil iyonunun şekilleri.....	31
Şekil 12. Benzol halkasında (c) ve siklopropan halkasında(d) meydana gelen etkileşimler.....	32
Şekil 13. Exo-trisiklo[3.2.1.0 ^{2,4}]okta-6-en molekülüne bromun elektofil katılma reaksiyonunun ürünleri	38
Şekil 14. Exo-trisiklo[3.2.1.0 ^{2,4}]okta-6-en molekülünün HOMO orbitalinin 2 ve 3 boyutlu diyagramları (B3LYP/6311++G(d,p)).....	40
Şekil 15. Exo-trisiklo[3.2.1.0 ^{2,4}]okta-6-en molekülünün elektrostatik potansiyelinin diyagramı(kcal/mol)((B3LYP/6311++G(d,p)).....	40
Şekil 16. Exo-TCO...Br ₂ (exo) ve exoTCO...Br ₂ (endo) moleküller komplekslerinin optimize edilmiş geometrik yapıları.....	41
Şekil 17. Bromun exoTCO molekülüne elektofil katılma reaksiyonunda kation intermediatlarının optimize edilmiş geometrileri.....	42
Şekil 18. Reaksiyonun V kasyonu üzerinden gerçekleşmeyeceğini gösteren mekanizma.....	43
Şekil 19. Nonklasik karbokatyonda C6 kation merkezinin boş P orbitali ile siklopropan halkasının orbitali arasındaki σ tipli karşılıklı etkileşim.....	44
Şekil 20. Nonklasik katyon(IV) un yapısı.....	44
Şekil 21. Bromun exoTCO molekülüne elektofil katılma reaksiyonunun mekanizması....	45

Şekil 22. Nonklasik karbokatyonun(IV) LUMO orbitalinin 2 ve 3 boyutlu diyagramları.....	46
Şekil 23. Endo-trisiklo[3.2.1.0 ^{2,4}]okta-6-en molekülüne bromun elektrofilye katılma reaksiyonunun ürünleri.....	48
Şekil 24. İki(2) ürününün meydana gelme mekanizmi.....	49
Şekil 25. Endo-trisiklo[3.2.1.0 ^{2,4}]okta-6-en molekülünün HOMO orbitalinin 2 ve 3 boyutlu diyagramları (B3LYP/6311++G(d,p)).....	50
Şekil 26. Endo-trisiklo[3.2.1.0 ^{2,4}]okta-6-en molekülünün elektrostatik potansiyelinin haritası (kcal/mol)(B3LYP/6311++G(d,p))	50
Şekil 27. EndoTCO...Br ₂ (exo) ve endoTCO...Br ₂ (endo) moleküller komplekslerinin geometrik yapıları.....	51
Şekil 28. Katyonların optimize edilmiş geometrileri (B3LYP/6-311G(d,p)).....	52
Şekil 29. III ve IV iyonlarında katyon merkezinde boş P orbitalinin ve siklopropan halkasının orbitallerinin konumları.....	54
Şekil 30. Nonklasik karbokatyonun(IV) LUMO orbitalinin 3 boyutlu diyagramı.....	55
Şekil 31. Endo-TCO molekülüne bromun elektrofilye katılma reaksiyonunun ürünlerinin meydana gelme mekanizmi	56

TABLolar DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1. Exo-trisiklo[3.2.1.0 ^{2,4}]okta-6-en (exo TCO) molekülünün sınır orbitallerinin (eV), çifte bağının uzunluğunun (Å), ve piramitleşme açılarının(derece) hesaplanmış değerleri.....	39
Tablo 2. Exo-TCO... Br ₂ (exo) ve exo-TCO... Br ₂ (endo) moleküler komplekslerinin oluşum ısıları (B3LYP/6311++G(d,p)).....	41
Tablo 3. Katyon intermediatların hesaplanmış enerjileri.....	43
Tablo 4. Nonklasik katyonun çeşitli metodlarla 6-311++G(d,p) bazisinde hesaplanmış bağ uzunlukları.....	45
Tablo 5. Endo-trisiklo[3.2.1.0 ^{2,4}]okta-6-en (exoTCO) molekülünün sınır orbitallerinin (eV), çifte bağının uzunluğunun (Å), ve piramitleşme açılarının (derece) hesaplanmış değerleri.....	49
Tablo 6. EndoTCO...Br ₂ moleküler kompleksinin hesaplanmış özellikleri (B3LYP/6-311++G(d, p)).....	52
Tablo 7. Katyon intermediatların nispi enerjileri.....	53
Tablo 8. Nonklasik katyonda çeşitli seviyelerde hesaplanmış mesafeler (6-311++G(d,p)).....	54

SEMBOLLER DİZİNİ

AM1	: Austin Model
B3LYP	: Korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma metodu
DFT	: Density function teorii (Yoğunluk fonksiyon teorisi)
ExoTCO	: Exo-trisiklo[3.2.1.0 ^{2,4}]okta-6-en
EndoTCO	: Endo- trisiklo[3.2.1.0 ^{2,4}]okta-6-en
F	: Hartree-Fock operatörü
GTO	: Gauss tipli orbitaller
HF	: Hartree-Fock metodu
HOMO	: Highest Occupied Molecular Orbital (Yüksek enerjili moleküler orbital)
LUMO	: Lowest Unoccupied Molecular Orbital(Düşük enerjili moleküler orbital)
LYP	: Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyonu
MESP	: Moleküler elektrostatik potansiyel
MO	: Moleküler orbital
MP2	: Müller Plestinin ikinci dereceden uyarılma teorisi
PEY	: Potansiyel enerji yüzeyi
PM3	: Parametrize Model
PW91	: Perdew-Wang's 91 fonksiyonu
YFT	: Yoğunluk fonksiyon teorisi
STO	: Sleter tipli orbitaller
E _e	: Sistemin elektron enerjisi
F _{μν}	: Hartree-Fock operatörü matris elemanları
\hat{H}_e	: Hamilton operatörü

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Halojenlerin alkenlere elektrofil katılma reaksiyonları organik kimyanın araştırılması gereken önemli konularındandır. Elektrofil katılma reaksiyonlarının araştırılması karbokasyon, moleküler kompleks (π -kompleks), elektrofil ve nükleofil reaktantlar hakkındaki düşüncelerin açıklanmasına yardım etmiştir. Çok sayıda önemli organik maddeler (biyoaktif maddeler, plastik maddeler, ilaçlar vb) bu reaksiyonların yardımı ile elde edilmiştir. Bundan dolayı bu reaksiyonlar kimyacılar için her zaman araştırma konusu olmuştur. Uzun yıllar, katılma reaksiyonların mekanizması, kinetiği, sterokimyası üzerinde çok sayıda çalışmalar yapılmıştır [1, 2, 3]. Ancak bu reaksiyonların mekanizması ve sterokimyasının birçok incelikleri günümüzde de tartışma konusudur [4, 5, 6]. Halojenlerin gergin (gerilmiş) yapıli alkenlere elektrofil katılma reaksiyonları, normal yapıli alkenlerin halojenlenme reaksiyonlarına göre kendisine özgü özelliklere sahiptir. Gergin yapıli alkenlerin geometrisi ve elektron yapısı ile elektrofil katılma reaksiyonlarında gösterdikleri özellikler arasındaki ilişkinin belirlenmesi önemli araştırma konusudur. Bu araştırmalar reaksiyonlarda incelenen bölge ve yön seçiciliğini açıklamak için gereklidir. Bir çok reaksiyonlarda incelenen mutlak seçiciliğin (tek bir ürünün meydana gelmesinin) sebebi tartışma konusunu olmuştur [1, 7].

Elektrofil katılma reaksiyonunun ilk basamağında meydana gelen alken...halojen moleküler kompleksinin yapısının ve kararlılığının araştırılması reaksiyonun mekanizmasının ve sterokimyasının birçok özelliklerini açıklamak için gereklidir. Bu araştırmalar reaksiyonda oluşan alken...halojen moleküler kompleksinin yapı ve özelliklerinin daha iyi anlaşılması için şarttır. Halojenlerin gergin yapıli bi-, tri-, ve polisiklik alkenlere katılma reaksiyonları, hem halojenyum iyonları hem de nonklasik katyonlar üzerinden meydana gelir [7, 8]. Birçok durumlarda reaksiyon ürünlerinin hangi iyon üzerinden meydana geldiği tartışmalıdır. Bu reaksiyonlar çoğu zaman iyonların iskelet çevrilmesi ile de meydana gelebilir ve bunun sonucunda iskelet izomerleşmesi ürünleri oluşur. Bu ürünlerin meydana gelme mekanizmasını ve sterokimyasını daha ayrıntılı öğrenmek ve açıklamak için iyonların iskelet çevrilmesini ve ona etki eden faktörleri ve nonklasik iyonların yapı ve kararlılığının araştırılması son derece önemlidir. Bu araştırmalar halojenid iyonlarının çok merkezli nonklasik iyonların katyon

merkezlerine saldırısının bölge ve yön seçiciliğini belirlemek, aynı zamanda, reaksiyon ürünlerinin sterokimyasını açıklamak için de gereklidir. Nonklasik karbokatyonların yapıları hakkındaki bilgiler reaksiyon ürünlerinin sterokimyasını önceden söylemeye ve planlaştırılmış organik sentezlerin gerçekleştirilmesine olanak sağlar. Aynı zamanda, nonklasik iyonların araştırılması bu katyonların yapı ve kararlılığı hakkında düşüncelerin daha da genişlendirilmesi, homo ve bisikloaromatiklik kavramlarının geliştirilmesi için gereklidir. Genellikle, katyonların yapılarının, kararlılığının ve birbirlerine dönüştürülmesinin öğrenilmesi onların katılımı ile gerçekleşen prosesler hakkındaki düşüncelerin genişletilmesinde ve bu proseslerin yönlendirilmesi için önemlidir.

Halojenlerin paralel çifte bağlı gergin yapılu alkenlere elektrofil katılma reaksiyonlarında çapraz ve paralel köprülü (N- ve U- tipli) ürünler, bazen de bu ürünlerden biri meydana gelir [1, 6, 9]. Bu gibi reaksiyonların ürünlerinin oluşması onların termodinamik kararlılığı ile açıklanır. Ancak bazı reaksiyonlarda ürünün termodinamik bakımdan daha kararsız izomeri meydana gelebilir. Bu konuların tartışılmasına günümüzde de devam edilmektedir[9]. Bu konuların açıklanması, reaksiyonların iç mekanizmasının ve sterokimyasının ayrıntılarının daha iyi anlaşılması için intermediatların, alken...halojen moleküler kompleksinin köprülü (siklik) N- ve U- tipli katyonlarının yapı ve kararlılığının belirlenmesi ve katyonların iskelet çevrilmelerinin araştırılması gerekir. Bu araştırmalar paralel çifte bağlı alkenlerin yapıları ile onların elektrofil katılma reaksiyonlarındaki davranışları arasındaki bağıntının ve genel özelliklerinin belirlenmesi için gereklidir.

Halojenlerin gergin yapılu alkenlere elektrofil katılma reaksiyonlarının intermediatları (moleküler kompleksler ve karbokatyonlar) kararsız ve kısa ömürlü oldukları için onların yapı ve kararlılığını deneysel yöntemlerle belirlemek her zaman mümkün olmaz. Kuantum kimyası metotları ile yapılan hesaplamalarda intermediatların yapı ve kararlılığı hakkında bilgi edinmemize imkan sağlamaktadır. Genellikle, karbokatyonların yapı ve özelliklerinin araştırılması kuantum kimyası için ideal konudur.

Araştırmanın amacı, exo-trisiklo[3.2.1.0^{2,4}]okta-6-en (exoTCO) ve endo-trisiklo [3.2.1.0^{2,4}]okta-6-en(endoTCO) moleküllerine bromun elektrofil katılma reaksiyonunun mekanizmasını ve sterokimyasını kuantum kimyası bakımından araştırmaktır. Aynı zamanda gergin yapılu alkenlerin yapı özellikleri ile onların elektrofil katılma reaksiyonlarında gösterdikleri davranışlar arasındaki ilişkinin ve reaksiyonların genel özelliklerini belirlemektir. Ayrıca, elektrofil katılma reaksiyonlarında bölge ve yön seçiciliğinin nedenlerini de açıklamaktır.

Tezde, hesaplamalar yoğunluk-fonksiyonel teori (density function teori, DFT) metodu ile Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyonu (LYP) ve Perdew-Wang's 91 fonksiyonu (PW91) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bütün hesaplamalar 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) bazisleriyle yapılmıştır. Hesaplamalarda HYPERCEM 8 ve GAUSSIAN 03 programlarından yararlanılmıştır.

Araştırılan her iki katılma reaksiyonun intermediatlarının, alken ve reaksiyon ürünlerinin yapı ve kararlılığı kuantum kimyasının metotları ile sistematik bir şekilde araştırılarak reaksiyonların iç mekanizması ve sterokimyası öğrenilmiştir. Reaksiyonlarda bölge ve yön seçiciliğine neden olan faktörler incelenmiştir. Reaksiyonlarda meydana gelen nonklasik iyonlarda gerçekleşen orbitaller arası karşılıklı etkileşimler araştırılarak katyon merkezlerinin yapısı belirlenmiş ve reaksiyon ürünlerinin sterokimyası açıklanmıştır.

Bromun exo-trisiklo[3.2.1.0^{2,4}]okta-6-en (exoTCO) ve endo-trisiklo[3.2.1.0^{2,4}]okta-6-en (endoTCO) moleküllerine katılma reaksiyonunun mekanizmasının ve sterokimyasının ayrıntılı öğrenilmesi için bu reaksiyonlarda oluşan araürünlerinin yapı ve özelliklerinin detaylı bir şekilde araştırılması gerekir. Teorik araştırmalar aynı zamanda, bu reaksiyonların karmaşık sterokimyasal özelliklerinin belirlenmesine de yardımcı olmaktadır.

1.2. Kimyasal Reaksiyonların Mekanizması ve Kuantum Kimyasının Metotları

Bu kısımda kimyasal reaksiyonların mekanizmasının teorik araştırılmasından söz edilmiştir. Kimyasal reaksiyonun potansiyel enerji yüzeyinden, reaksiyonun ilerleyişinde meydana gelen ara ürünlerin (intermediatların) geometrisi ve elektron yapısının hesaplanmasından, reaksiyon yolunun ve yönünü belirleyen faktörlerden söz edilmiştir.

Birinci kısımda, halojenlerin alkenlere elektrofil katılma reaksiyonlarının mekanizmasının genel özelliklerinden bahsedilmiştir.

İkinci kısımda, kuantum kimyasının metotlarının özeti, bu metotların faydaları ve eksiklikleri hakkında bilgiler verilmiştir.

1.2.1. Kimyasal Reaksiyonların Mekanizmasının Teorik Araştırılması

Kimyasal reaksiyonların mekanizması, reaktantların ürüne çevrilmesini sağlayan basamakların toplamıdır. Mekanizm, reaksiyonun ilerleyişinde sistemde gerçekleşen enerji

ve strüktür değişmelerini ayrıntılı bir şekilde tasviri gibi de düşünülebilir. Reaksiyonda meydana gelen kimyasal çevrilmenin basamaklarının tabiatının ve özelliklerinin belirlenmesi reaksiyon mekanizması hakkında ayrıntılı bilgi verilmesine imkan sağlar. Reaksiyon mekanizmasının açıklığa kavuşturulması için, öncelikle reaktantlardan ürünlerin alınmasına kadar olan ardarda basamakların herbirinde (özellikle reaksiyonun hızını belirleyen limitleştirici basamak) reaksiyon sisteminde gerçekleşen enerji ve strüktür değişmeleri hakkında ayrıntılı bilgi elde edilmelidir. Bu bilgilerin elde edilmesi için reaksiyonun basamaklarında meydana gelen araürünlerin (intermediatların) ve gecit hallerinin tabiatı, yapısı ve kararlılığı araştırılmalıdır. Reaksiyonun araürünleri ve gecit halleri kararsız ve kısa ömürlü oldukları için onların yapı ve özelliklerinin deneysel yöntemlerle öğrenilmesi zordur. Bundan dolayı, reaksiyonun iç mekanizmasının deneysel metotlarla tayin etmek her zaman mümkün olmaz. Reaksiyona giren maddelerin, ürünlerin ve bazı kararlı araürünlerinin yapı ve özelliklerinin öğrenilmesi ile elde edilen sonuçlar çoğu zaman reaksiyonun iç mekanizması ve sterokimyası hakkında bilgi sahibi olmamıza imkan sağlayamıyor.

Kimyasal reaksiyonların basamaklarında meydana gelen ara ürünlerin (intemediatların) ve gecit hallerinin araştırılması kuantum kimyasının temel konularından biridir [1, 10, 11]. Kuantum kimyası, reaksiyonların mekanizmasının ve sterokimyasının belirlenmesi için yeni imkanlar sağlamaktadır. Kuantum kimyası metotlarının yardımı ile ara ürünlerin yapı ve özellikleri hakkında geniş bilgi sağlanabilir. Bu metotların yardımı ile reaksiyonun iç mekanimini belirleyen strüktür ve enerji değişmelerinin bütün parametrelerinin hesaplanması mümkün olabilir.

Kimyasal reaksiyonun basamaklarında sistemde gerçekleşen strüktür ve enerji değişmelerinin (reaksiyonun iç mekanizmasını) daha detaylı ve genel şekilde öğrenilmesi için reaksiyon sisteminin potansiyel enerji yüzeyi (PEY) hesaplanmalıdır [12, 13]. Potansiyel enerji yüzeyinin hesaplanması ise, reaksiyonun dinamiğinin ayrıntılı araştırılması için kullanılan önemli bir yöntemdir.

Moleküler sistemin potansiyel enerji yüzeyi sistemin enerjisini, onun geometrik yapısını belirleyen koordinatlarının (parametrelerin) fonksiyonu şeklinde belirlenir.

$$E(q) = E(q_1, q_2, \dots, q_{3N-6}) \quad (1)$$

Burada, E- enerji, q_i-N atomdan meydana gelmiş moleküler sistemin bağı olmayan 3N-6 iç koordinatlarından (serbestlik derecelerinden) biridir. Lineer yapıli moleküler sistemin serbestlik derecesi 3N-5 'e eşittir. Potansiyel enerji yüzeyinin hesaplanması reaksiyonun mekanizmasının belirlenmesi alanında yapılan bütün teorik araştırmaların temel taşını oluşturur.

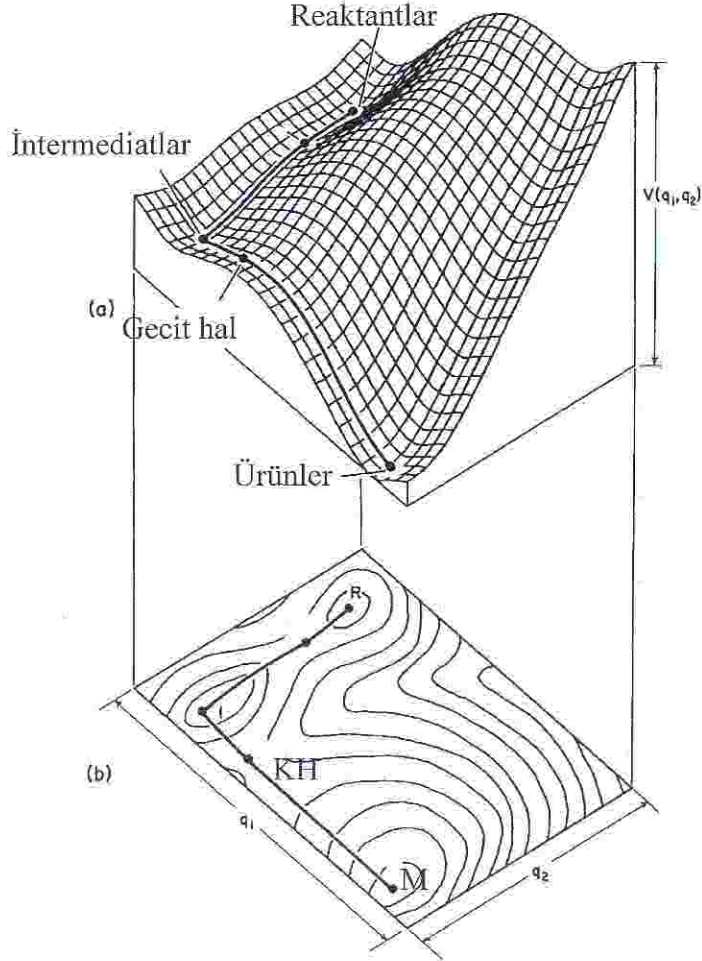
Potansiyel enerji yüzeyinin haritasında reaksiyon mekanizmasını belirlemek için gerekli olan önemli bilgiler verilir. Yani, reaksiyon sisteminin potansiyel enerji yüzeyinin fonksiyonu, reaksiyon mekanizması hakkında oldukça geniş bilgiler verir. Reaksiyon mekanizması hakkında son derece önemli bilgilere sahip olan potansiyel enerji yüzeyini sadece iki veya üç atomlu sistemler için hesaplamak mümkündür. Çok atomlu büyük moleküler sistemlerin potansiyel enerji yüzeyinin tamamını hesaplamak mümkün değildir. Bu öncelikle, potansiyel enerji yüzeyinin çok ölçülü olması ile bağıntılıdır. N atomlu ve enerjisi 3N-6 serbestlik derecesine bağı olan moleküler sistemin potansiyel enerji yüzeyi (3N- 5) ölçülü uzayda bir hiperyüzeydir. Böyle bir hiperyüzeyin hesaplanması ve araştırılması teorik ve kuantum kimyası imkanlarının dışındadır. Ancak, reaksiyon mekanizmasının analizi için potansiyel enerji yüzeyinin tamamının hesaplanmasına gerek yoktur.

Kimyasal reaksiyonun mekanizmasının analizi için potansiyel enerji yüzeyinde belirli alanların, özellikle stasionar (maksimum ve minimum) noktalara karşılık gelen reaksiyon sisteminin konfigürasyonlarının belirlenmesi ve onların özelliklerinin öğrenilmesi yeterli olur. Reaksiyon sisteminin potansiyel enerji yüzeyinde, reaksiyona giren ve oluşan maddelere karşılık gelen noktaları birleştiren ve enerji bakımından en elverişli konfigürasyonlara karşılık gelen noktaların geometrik yerinin (reaksiyon yolunun) tayin edilmesi reaksiyon mekanizmasının belirlenmesi için gereklidir.

Kimyasal reaksiyonların teorisi, özellikle organik reaksiyonların, potansiyel enerji yüzeyinde reaksiyonun yol eğrisinin stasionar noktalarna karşılık gelen konfigürasyonların yapı ve özelliklerinin belirlenmesine dayanmıştır[1, 13]. Kimyasal reaksiyonu, sistemin potansiyel enerji yüzeyinde minimum enerjiye sahip olan yol (reaksiyon yolu) boyunca hareketi gibi düşünmek mümkündür. Kimyasal reaksiyonun ilerleyişinde sistemin hareket eğrisi reaksiyonun yol eğrisini verir. Aslında, reaksiyon yolunun tayin edilmesi reaksiyon mekanizmasının belirlenmesi demektir.

Reaksiyonun mekanizmasının belirlenmesi, reaksiyona giren maddelerin ürünlere dönüşmesinin enerji bakımından en uygun yolunun belirlenmesi anlamına gelir.

Reaksiyonun mekanizması ve yolu birbirlerine bağılı olan iki terimdir. Reaksiyon sisteminin potansiyel enerji yüzeyinde reaksiyon yol eğrisinin (potansiyel enerji eğrisinin) stasionar (minumum ve maksimum) noktalarına karşılık gelen moleküler konfigürasyonların belirlenmesi reaksiyon yolunun ve mekanizmasının öğrenilmesi için



Şekil 1. Kimyasal reaksiyonun üç boyutlu potansiyel enerji yüzeyi (a) ve onun haritası(b)

çok büyük önem taşır. Potansiyel enerji yüzeyinde stasionar noktalarında enerjinin bütün bağılı olmayan koordinatlara(q_i) göre birinci dereceden türevi sifıra karşılık gelir. Minumun noktalarda ikinci türev sıfırdan küçük maksimumda ise sıfırdan büyüktür.

$$\frac{\partial E(q)}{\partial q_i} = 0, \quad \frac{\partial^2 E(q)}{\partial q_i^2} > 0 \text{ (minimum);} \quad \frac{\partial^2 E(q)}{\partial q_i^2} < 0 \text{ (maksimum)} \quad (2)$$

Potansiyel enerji eğrisinin, minumum noktaları araürünlere (intermediatlara), maksimum noktalar ise gecit haline karşılık gelir. Böylelikle, kimyasal reaksiyonun

mekanizmasının teorik bakımdan incelenmesi, potansiyel enerji eğrisinin minimumlarına karşılık gelen intermediatların (moleküler kompleks, karbokasyon, karboanyon ve serbest radikal) ve maksimumlara karşılık gelen geçit hallerin (aktifleşmiş komplekslerin) teorik araştırılması ile elde edilir.

Reaksiyonun basamaklarında meydana gelen aktifleşmiş komplekslerin yapı ve özelliklerinin araştırılması, intermediatların incelenmesine göre daha zordur. Aktifleşmiş komplekslerin yapısı ve enerjisi hakkındaki bilgilerin elde edilmesi için kuantum kimyası metodlarından yararlanılmıştır. Aktifleşmiş kompleksler kararsız ve kısa ömürlü oldukları için bu bilgilerin deneysel yöntemlerle elde edilmesi mümkün değildir. Aktifleşmiş komplekslerin (geçit haller) yapı ve özelliklerinin belirlenmesi için birçok yöntemler önerilmiştir. Bunlardan pratik hesaplamalarda en çok kullanılanı reaksiyon koordinatı yöntemidir [12]. Bu yöntem, reaksiyon basamaklarında en çok değişmeye maruz kalan q_i koordinatı seçilir ve adım adım değiştirilir. Her yeni noktada diğer koordinatlar optimize edilerek sistemin minimum enerjisi hesaplanır. Sonra enerjinin q_i koordinatına bağlı eğrisi çizilir ve onun tepe noktasına karşılık gelen konfigürasyon (aktifleşmiş kompleks) belirlenir. Aktifleşmiş komplekslerin geometrisinin, elektron yapısının hesaplanması ve onun kararlılığının belirlenmesi reaksiyon mekanizmasının araştırılması için daha detaylı bilgiler verir. Ancak büyük moleküler sistemler için bu hesapların yapılması zordur ve çoğu durumlarda onların hassaslığı daha az olur. Diğer yandan, bir çok kimyasal reaksiyonların mekanizmasının ve dinamik sterokimyasının belirlenmesi için intermediatların (özellikle reaksiyonun ilerleyişinde meydana gelen moleküler komplekslerin ve karbokasyonların) yapısının ve kararlılığının araştırılması yeterlidir. Bu tip reaksiyonlar kararlı intermediatlar üzerinden meydana gelir. Araürünlerin (intermediatların) geometrisi ve elektron yapılarına göre kimyasal reaksiyonların mekanizmasını ve yönünü belirlemek mümkündür.

Düşük sıcaklıklarda halojenlerin alkenlere elektrofil katılma reaksiyonları, özellikle iyon mekanizması ile gerçekleşir [2, 14]. Bu reaksiyonların mekanizmasının teorik araştırılması özellikle, reaksiyonun basamaklarında meydana gelen karbokasyonların ve onların izomerlerinin yapı ve kararlılıklarının belirlenmesine yönelmiştir [1, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27].

Farklı konfigürasyonlu çifte bağa sahip olan gergin yapılu alkenlerin ve onların halojenlerle meydana getirdikleri moleküler komplekslerin kuantum kimyasal araştırılmasının sonuçları katılma reaksiyonlarında yön ve bölge seçiciliğinin öğrenilmesi

için çok önemlidir. Aynı zamanda bu sonuçlar, katılma reaksiyonlarında halojenlerin alkenlere elektrofil katılma merkezlerinin ve reaksiyonun yönünün belirlenmesi için de yararlıdır.

1.3. Kuantum Kimyası Metotlarının Genel Özellikleri

Kuantum kimyası metotlarının teorisi ve onların analizi hakkında literatürde geniş bilgiler verilmiştir [1, 10, 11]. Bundan dolayı, burada kuantum kimyasının metotlarının temelini oluşturan moleküler orbitaller (MO) teorisinin önemli noktalarından kısaca bahsedilmiş ve kuantum kimyası metotlarının imkanları, duyarlılığı ve eksiklikleri hakkında bilgiler verilmiştir.

Kuantum kimyasının temel prensibi stasionar Şchrödinger denklemini çözmektir. Bu denklemden faydalanarak moleküler sistemlerin bütün özelliklerinin (elektron yapısını, geometrik özelliklerini vb) teorik hesaplanması mümkündür. Şchrödinger denklemini çözmek için adyabatik (Born-Oppenheimer) yaklaşımlardan yararlanır. Bu yaklaşımlara göre, moleküler sistemin genel dalga fonksiyonu, elektron ve çekirdeğin dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde yazılır. Şchrödinger denklemi elektronlar ve çekirdek için ayrıca çözülür. Moleküler sistemin elektronlarının hareketleri için Şchrödinger denklemi çözülerek elektronların dalga fonksiyonu ve enerjisi belirlenir.

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (3)$$

Burada \hat{H}_e - Hamilton operatörü (çok elektronlu sistemin kinetik ve potansiyel enerjilerinin operatörlerinin toplamı), ψ_e - sistemin dalga fonksiyonu, E_e - sistemin elektron enerjisidir.

Bu denklemin kesin çözümü yalnız bir elektronlu sistemler için mümkündür. Bundan dolayı, (3) denklemi çok elektronlu atomlar ve moleküler sistemler için yaklaşık metotların yardımı ile çözülür. Yaklaşık metotlardan en çok kullanılan Hartree-Fock (kendi kendine uyum sağlayan alan teorisi) metotudur. Hartree-Fock metoduna göre her bir elektron atom çekirdeklerinin ve diğer elektronların oluşturduğu alanda hareket eder. Tek elektronlu dalga fonksiyonu elektronun uzay ve spin koordinatlarına bağlı olarak spin- orbital $\phi_i \alpha$

veya $\varphi_i\beta$ (φ_i -uzay, α ve β -spin fonksiyonları) şeklinde ifade edilir. Elektronun uzay koordinatlarına bağlı olan φ_i fonksiyonu moleküler orbital olarak adlandırılır.

Hartree-Fock (tek elektronlu yaklaşım) metodunda çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonu Φ , spin orbitallerinden oluşmuş Sleter determinatı şeklinde yazılır.

$$\Phi = [(2n)!]^{-1/2} |\varphi_1(1)\alpha(1)\varphi_1(2)\beta(2)\dots\varphi_n(2n)\beta(2n)| \quad (4)$$

Burada $2n$ moleküldeki elektronların sayısıdır. Dalga fonksiyonunun bu şekilde yazılması istenilen iki elektron çiftinin koordinatlarının yer değişmesine göre fonksiyonun asimetrik olasılığını yani, Pauli prensibine uymasını sağlar. Hartree-Fock yaklaşımında Şchrödinger denklemi tek elektronların hareketlerinin integral-diferansiyal denklemleri şeklinde yazılır.

$$F \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (5)$$

Burada F -Fokian (Hartree-Fock yaklaşımında Hamilton operatörü), ε_i -moleküler orbitalin enerjisidir.

Moleküler orbital metodunda (Hund, Malliken, Huckel) moleküler orbitaller, molekülü oluşturan atomların orbitallerinin lineer kombinasyonu (MO AOKK) şeklinde belirlenir.

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu i} \chi_{\mu} \quad i=1,2,3,\dots,n \quad (6)$$

Burada, χ_{μ} -atom orbitalleri (AO), $C_{\mu i}$ -i MO-ın meydana gelmesinde μ , AO'nun katkısını gösteren katsayısı, N -AO'nun genel sayısı (bazis fonksiyonlarının sayısıdır).

Moleküler orbitallerin (MO) düzenlenmesinde yararlanılan atom orbitallerinin lineer kombinasyonu (AOKK) yaklaşımı fiziksel ve matematiksel bakımdan en anlamlı ve pratik yaklaşımdır. Bu yaklaşım, MO'nun fiziki anlamını daha doğru yansıtır. (6) formülünden yararlanarak varyasyon metodunun yardımı ile moleküler sistemin elektron enerjisinin

minumum değerleri hesaplanır. Enerjinin minumum koşulundan $C_{\mu i}$ katsayıları belirlenir. Hartree-Fock denkleminde (6) ifadesi kullanılarak Rutaan denklemleri elde edilir [28].

$$\sum_{\mu=1}^N (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) C_{\mu i} = 0 \quad (7)$$

Burada, $F_{\mu\nu}$ -Fok operatörünün matris elemanları, $S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu} \chi_{\nu}$ ve χ_{ν} orbitallerinin örtüşme integralidir.

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu/\lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\lambda/\nu\sigma) \right] \quad (8)$$

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}(1) \chi_{\nu}(1) d\tau_1 \quad (9)$$

Burada, $H_{\mu\nu}$ -elektronların atom çekirdekleri ile karşılıklı etkileşim enerjisinin ve elektronların kinetik enerjilerini kapsayan tek elektronlu Hamilton operatorunun (Hamiltonian) matris elemanlarıdır. $P_{\lambda\sigma} = \int \chi_{\lambda} \chi_{\sigma}$ atom orbitalleri arasındaki bağların merteye matrisidir. Elektronlar arasındaki karşılıklı etkileşimi karakterize eden $P_{\lambda\sigma}$ matrisinin elemanları Rutaan denklemlerinin kökleridir. $S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu} \chi_{\nu}$ AO-ın örtüşme integralidir. $(\mu\nu/\lambda\sigma)$ -dört merkezli iki elektronlu Kulon karşılıklı etkileşim integralidir.

$$(\mu\nu/\lambda\sigma) = \iint \chi_{\mu}(1) \chi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\lambda}(2) \chi_{\sigma}(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (10)$$

Burada, r_{12} -1 ve 2 elektronları arasındaki mesafedir. Rutaan denklemi (7) çağdaş kuantum kimyasının metotlarının temel taşıdır.

Kuantum kimyasının noempirik (ab initio) ve semiempirik metotları bu denklemlere göre belirlenmiştir. Moleküler sistemlerin elektron ve geometrik yapılarının noempirik hesaplamaları (7) denklemler sisteminin çözülmesi ile gerçekleştirilir. Bu denklemler moleküler orbitaller teorisinin yeni semiempirik metotlarının geliştirilmesi için ana denklemlerdir.

Lineer olmayan denklemler sisteminde (7)'i çözmek için kendi kendine uyum sağlayan alan teorisi metodundan yararlanılır. Bu denklemlerde, $F_{\mu\nu}$ matris elemanları bilinmeyen C_{μ} katsayılarına bağlıdır. Sıfırıncı yaklaşım olarak C_{μ} katsayıları keyfi seçilir ve onlara göre F matrisi belirlenir. Belirlenen F matrisine göre (7) denklemi çözülerek C_{μ} katsayısı bulunur ve onlara göre yeni F matrisi elde edilir. Bu işlemler $F_{\mu\nu}$ matris elemanlarının ve C_{μ} katsayılarının değerlerinin sabitleşinceye kadar devam ettirilir.

Kuantum kimyası hesaplamalarında MO'nun belirlenilmesinde kullanılan bazis fonksiyonlarının tipi ve miktarı çok önemlidir. Bazis fonksiyonlarından elde edilmiş MO moleküler sistemin gerçek dalga fonksiyonunu doğru yansıtmalıdır ve bu fonksiyonlar çok merkezli integrallerin hesaplanmasına imkan sağlamalıdır. Atomlar için Hartree-Fock denklemlerinin çözümünden elde edilmiş atom orbitalleri izole olunmuş atomlarda elektron yoğunluğunun dağılımını doğru yansıtan en iyi atom fonksiyonlarıdır. Moleküler sistemler için Rutaan denklemlerinin (7) çözümünde AO'nun bazis fonksiyonu olarak kullanılması bir çok zorlukların meydana gelmesine neden olur [29, 30]. Öncelikle, atomlardan farklı olarak moleküler sistemlerin küresel simetriye sahip olmaması ve atom fonksiyonlarının moleküler sistemlerde elektron dağılımının bazı özelliklerinin doğru yansıtılmamasından ileri gelir. Kuantum kimyası hesaplamalarında, genelde iki bazis fonksiyonundan sleter tipli orbitallerden (STO) ve gauss tipli orbitallerden (GTO) yararlanılır [1, 11, 30, 31].

$$\psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi) = r^{n-1} e^{-\varepsilon r} Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad (\text{STO}) \quad (11)$$

$$\psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi) = r^{n-1} e^{-\alpha r^2} Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad (\text{GTO}) \quad (12)$$

Burada, n, ℓ , m-kuantum sayıları; r, θ , Φ -küresel koordinatlar; ε - çekirdeğin yükü (sleter eksponenti); α -varyasyon parametresi; $Y_{\ell m}(\theta, \Phi)$ -küresel harmoni faktörüdür.

Sleter tipli orbitallerin (STO) avantajı onların ifadelerinin analitik sadeliği, açıklığı, pratikliği ve hidrojen atomunun AO'nun ifadelerine benzer olmalarıdır. Ancak STO bazis fonksiyonu ile Fock operatörüne (8) dahil olan integrallerin hesaplanması çok zaman ve masraf gerektirir. Gauss tipli orbitallerin (GTO) kullanılması integrallerin hesaplanmasında zamanın ve masrafın azaltılmasına ve dört merkezli integrallerin iki

merkezli integrallere dönüşmesine imkan sağlar. Kuantum kimyasının ab initio metotları ile moleküler sistemlerin hesaplanmasında, genelde gruplandırılmış bazis fonksiyonlarından yararlanır. Gruplandırılmış bazislerde her bir sleter tipli atom orbitali bir kaç gauss tipli fonksiyonun lineer kombinasyonu şeklinde ifade edilir. Bazis fonksiyonlarının sayısının artmasına rağmen, grublandırılmış bazislerle integrallerin hesaplanması kolaylaşır. Noempirik metotlarla moleküler sistemlerin yapılarının ve özelliklerinin araştırılmasında Popl ve onun grubu tarafından önerilmiş bazis fonksiyonları geniş bir şekilde kullanılır.

Minimum bazislerde-STO-nG her bir sleter orbitali n tane gauss fonksiyonunun lineer kombinasyonu ile ifade edilir[32]. Kuantum kimyası hesaplamalarında en çok kullanılan minimum bazis STO-3G-dir. Çünkü n nin artması hesaplamaların sonucuna ve hassaslığına çok az etki eder. Valens ayrılmış bazislerde MNPG (3-21G, 4-31G ve 6-31G) atomlarının iç seviyesindeki elektronlarının her bir sleter orbitali M gauss fonksiyonu ile değiştirilir [33]. S-valens orbitali N ve p-valens orbitali P gauss fonksiyonu ile ifade edilir. Moleküler sistemlerdeki elektron dağılımını 6-31G bazisi 3-21G göre daha doğru yansıtır. Ancak 6-31G bazisi ile hesaplamalarda daha çok zaman gerektirir ve moleküler sistemlerin fizikokimyasal parametrelerinin hesaplanmış değerlerinin hassaslığını çok az artırır. Buna göre büyük moleküler sistemlerin parametrelerinin hesaplanmasında, çoğu zaman 3-21G bazisi kullanılır.

Polarize olunmuş (polarlanmış) d-orbitalli valens ayrılmış bazisler 3-21G(d) ve 6-31G(d) p-elementlerinin fonksiyonlarına polarize olunmuş d-orbitalinin ilave edilmesi ile elde edilir [34]. Bu bazisler genişlenmiş ve daha esnek bazislerdir. Bu bazisler moleküller arasındaki karşılıklı etkileşiminde, moleküllerin ve katyonların yapılarının hesaplanmasında geniş bir şekilde kullanılırlar. 3-21G(d,p) ve 6-31G(d,p) genişlenmiş bazislerde hidrojen atomlarının fonksiyonlarına polarize olunmuş p orbitalleri ilave edilir. Polarize olunmuş p- ve d-orbitalleri, genişlenmiş valens ayrılmış 6-311G(d) bazisinde p-elementlerinin fonksiyonlarına polarize olunmuş p- ve d-orbitalleri ilave edilmiştir [35]. Bazislerde polarize olunmuş orbitallerin ilave edilmesi moleküler sistemelerin kuantum kimyası hesaplamalarının hassaslığını artırmakla beraber, hesaplama zamanını da artırır.

Diffüze olunmuş s- ve p-orbitallerinin polarize valens ayrılmış bazislere ilave edilmesi ile elde edilen 3-21+G(d), 6-31+G(d) ve 6-31+G(d,p) diffüze olunmuş polarize valens ayrılmış bazisler, anyonların ve elektron çiftlerine sahip olan moleküler sistemlerin araştırılması için kullanılır. 3-21++G(d), 6-31++G(d) ve 6-31++G(d,p) bazislerinde ağır

atomların fonksiyonlarına difüze olunmuş s- ve p-orbitallerinin ilave edilmesi ile beraber hidrojen atomlarının fonksiyonlarına da difüze olunmuş s-orbitali ilave edilmiştir. Difüze olunmuş orbitallerin polarize valens ayrılmış bazisleri atom çekirdeklerinden uzak mesafelerde elektronunun hareketinin daha doğru belirlenmesine imkan sağlar.

Moleküler sistemlerde elektronlar birbirlerine bağlı şekilde hareket ederler. Yani, elektronların hareketi kollektif karakter taşır. Aynı spinli iki elektron uzayda birbirlerinden uzakta yerleşmeye çaba gösterirler. Elektronların bu tür davranışları elektronlar arasındaki mevcut olan korelasyon efekti ile değerlendirilir. Kuantum kimyası noemprik hesaplamalarında elektronlar arasında mevcut olan korelasyon efekti genelde Müller ve Plessetin'in moleküler sistemler için ikinci dereceden uyarılma teorisi (MP2) ile dikkate alınır [36]. Moleküler sistemlerin kuantum kimyası hesaplamalarında elektronların korelasyon efektinin dikkate alınması çok zaman ve masraf gerektirir.

Son yıllarda moleküler sistemlerin geometrisi ve elektron yapılarının araştırılmasında yoğunluk-fonksiyonal teoriden (density-functional teori, DFT) de geniş bir şekilde yararlanılır [37]. Yoğunluk-fonksiyonal teorisi (YFT) metotlarında çeşitli potansiyellerden ve fonksiyonlardan yararlanılır. Becerin üç parametrelili fonksiyonunun [38] Lee-Yang-Parr'ın [39] değişen korelasyon potansiyeli ile kombinasyonu B3LYP metodunda, Perdew-Wang-91 değişen korelasyon potansiyeli [40] ile kombinasyonu ise B3PW91 metodunda kullanılır. DFT metotları ile moleküler sistemlerin kuantum kimyasal parametrelerinin hesaplanmasında çeşitli bazis fonksiyonlarından yararlanılır. Bu metotlarla moleküler sistemlerin araştırılmasında hesapların hassaslığı artar ve bir çok kuantum kimyasal parametreler için deneysel sonuçlara uygun sonuçlar elde edilir. Moleküler sistemlerin geometrisi ve elektron yapılarının araştırılmasında faydalanan B3LYP/6-311G(d) metodu ile hesaplamalarda bağ uzunlukları için hassaslık $\sim 0.004 - 0.005 \text{ \AA}$, valens açısı için $\sim 1.1-1.3^\circ$ ve iyonlaşma potansiyeli için $0.11 - 0.19 \text{ eV}$ -dur. DFT metotları ile moleküler sistemlerin araştırılması için yapılan hesaplamalarda çok zaman gerekir. Moleküler sistemlerin noemprik (ab initio) ve DFT metotları ile araştırılmasında bazis fonksiyonlarının sayısının (N) artırılması ile kuantum kimyasal parametrelerinin (bağ uzunluğu, valens açısı, enerji, iyonlaşma potansiyeli, dipol moment, elektron yoğunluğu vb.) değerlerinin hesaplanmasında hata azalır ve elde edilen sonuçların hassaslığı artar. Yani, noemprik ve DFT hesaplamalarında bazis fonksiyonlarının sayısının artırılması moleküler sistemlerin kuantum kimyasal parametreleri için deneysel sonuçlara uygun sonuçların elde edilmesine imkan sağlar. Genellikle, bazis fonksiyonlarının sayısının

artırılması moleküllerde elektron yoğunluğunun dağılımının ve onun kimyasal reaksiyonlarda değişmesini doğru yansıtır. Diğer taraftan, bazis fonksiyonlarının sayının artırılması, hesaplamalarda harcanan zamanı artırır. Kuantum kimyasının hesaplamalarında harcanan zaman bazis fonksiyonlarının sayına bağlı olarak artar. Buna göre, moleküler sistemlerin noempirik ve DFT metotlarıyla araştırılmasında, özellikle, uzlaşmalı yol seçilir. Kuantum kimyasal hesaplamalarında hatanın minimuma indirilmesi ile beraber, hesaplamaların pahalı olmamasına çalışılır. Bunun için gerektiği durumlarda(özellikle, büyük moleküler sistemler için) orta yol seçilerek, orta sayıda bazis fonksiyonlarının yardımı ile daha ucuza, istenilen duyarlılıkta sonuçların elde edilmesine çaba gösterilir. Bir çok durumlarda moleküller sistemlerin kuantum kimyasal araştırılmalarında, onların parametrelerinin nispi(relative) değerlerinin belirlenmesi yeterlidir. Bu hallerde bazis fonksiyonlarının sayısı önemli değildir. Yani, aynı karbokasyonun farklı izomerlerinin kararlılık sırası bazis fonksiyonlarının sayısına bağlı değildir.

Kuantum kimyasının ab initio ve DFT metotları üç temel amaç için kullanılmaktadır: teorinin deneysel sonuçları ne derecede doğru ifade ettiğini belirlemek için; moleküler sistemlerin deneysel yöntemlerle belirlenmesi mümkün olmayan özelliklerinin hesaplanmasında, yani, deneysel yöntemlerle direk araştırılması mümkün olmayan moleküler sistemlerin (kısa ömürlü ve yüksek reaksiyona girme kabiliyetine sahip olan ara ürünlerinin) yapılarının ve özelliklerinin araştırılmasında; kuantum kimyasının yeni semiempirik metotlarının oluşturulmasında ve geliştirilmesinde.

Moleküler sistemlerin yapılarının ve özelliklerinin araştırılmasında ab initio ve DFT metotları ile beraber, semiempirik metotlardan da yararlanır. Semiempirik metotlar özellikle, büyük moleküler sistemlerin ab initio ve DFT metotları ile araştırılmasında ortaya çıkan zorlukları gidermek için kullanılır. Büyük moleküler sistemlerin ab initio ve DFT metotları ile araştırılmasında bazis fonksiyonlarının sayısının çok olması ile hesaplamaya ayrılan zaman artar. Bu hesaplamalarda zaman özellikle, elektronlar arasındaki karşılıklı etkileşim integrallerinin ($\mu\nu/\lambda\sigma$) hesaplanmasına harcanır. Bazis fonksiyonlarının sayının (N) artması ile bu integrallerin sayısı N^4 oranında artar.

Noempirik ve semiempirik metotlar arasındaki temel fark, Rutaan denklemindeki (7) elektronların atom çekirdekleri ile kendi aralarındaki karşılıklı etkileşim enerjisini karakterize eden matris elemanlarının (integralleri) hesaplaması metodudur. Noempirik

metotlarda Fock operatörünün (8) denklemi ile ifade edilen matris elemanları ($F_{\mu\nu}$) direk hesaplanır. Semiempirik metotlarda bu integrallerin bir kısmı deneysel parametrelerle (iyonlaşma potansiyeli vb.) değiştirilir [41]. Bu değişiklikler hesaplamaların sadeleşmesine ve büyük moleküler sistemlerin yapı ve özelliklerinin araştırılmasına imkan sağlar. Semiempirik metotlarda özellikle, valens elektronları dikkate alınır ve her bir metotta moleküler sistemin belirli özelliklerini hesaplamak için deneysel parametrelerden yararlanır. Yani, her bir semiempirik metot moleküler sistemin belirli özellikleri için deneysel sonuçlara uygun sonuçlar verir. Buna göre de hangi semiempirik metotla moleküler sistemin hangi özelliklerinin hesaplanmasının daha uygun olduğunu bilmek gerekir. Son yıllarda moleküler sistemlerin yapı ve özelliklerinin araştırılmasında AM1 (Austin model 1) [42] ve PM3 (parametrize model 3) [43] yarı-empirik metotlar geniş bir şekilde kullanılmaktadır. Bu metotlarla organik moleküllerin yapı parametrelerinin, oluşma ısılarının, iyonlaşma potansiyelinin, dipol momentinin hesaplanmasında elde edilen sonuçlar deneysel sonuçlarla uyumludur. AM1 metodu özellikle, moleküller arası etkileşimlerin hesaplanmasında ve molekül içi dönmelerine engel olan enerjilerinin hesaplanmasında daha başarılıdır. AM1 ve PM3 metotları ile hesaplamalarda bağ uzunluğu için hassaslık $\sim 0.04 - 0.05 \text{ \AA}$, valens açısı için $\sim 3 - 4^\circ$, dipol momentini için $\sim 0.3 - 0.4$ Debay ve iyonlaşma potansiyeli için $0.3-0.8 \text{ eV}$ dur [11].

Moleküler sistemlerin gerginlik enerjisinin hesaplanmasında ve konformasyonlarının araştırılmasında (konformasyon analizinde) MM2[44] ve AMBER [45] moleküler mekanik metotları geniş bir şekilde kullanılmaktadır.

1.4. Gergin Yapılı Alkenler ve Özellikleri

1.4.1. Gergin Yapılı Alkenlerin Genel Özellikleri

Gerginlik kelimesinin yapısının ve fiziki anlamının kimyacılar tarafından uzun yıllar araştırılmasına rağmen, bu konu güncelliğini kaybetmemiştir. İçerdiği atomların hibrit haline karşılık gelen bağ uzunluklarının ve açılarının normal değerlerinden sapması sonucunda iç enerjisi ve gerginliği artmış moleküller gergin yapılı (gerilmiş) ve kimyasal aktiviteye sahip moleküllerdir [46, 47]. Bu moleküller çeşitli maddeler ile kolayca kimyasal reaksiyona girerek gerginliklerini düşürmeye özen gösterirler. Gergin yapılı moleküllerin gerginliği ile onların kimyasal aktivitesi arasındaki bağıntıların ve genel kuralların belirlenmesi organik kimyanın önemli araştırma alanıdır [1, 47]. Bu moleküllerin kendilerine özgü özellikleri ile onların yapıları arasındaki bağıntının belirlenmesi de önemli araştırma konusudur.

Gergin yapılı alkenler bir çok özelliklerine göre normal alkenlerden farklıdırlar. Aslında normal alkenler için karakteristik olmayan kendilerine özgü özellik göstermeleri ilk başta onların yapı özelliklerinden kaynaklanır. Bu moleküllere halojenlerin katılma reaksiyonlarında gösterdikleri davranışları onların özelliklerine, (özellikle çifte bağların özelliklerine) elektron ve geometrik yapılarına bağlıdır. Çok sayıda gergin yapılı alkenlerin çifte bağlarının düzlemsel olmayan yapı deformasyonu sonucunda belirli bir yapı değişimine (piramitleşmeye) uğramışlardır [1,48]. Çifte bağların yapısında gerçekleşen yapı değişimi alkenin kimyasal özelliğini değiştirir.

Halojenlerin gergin yapılı alkenlere katılma reaksiyonlarının yönü alkenin yapı özelliklerine bağlı olarak halojenlerin normal alkenlere katılma reaksiyonlarından farklı olabilir [49]. Bundan dolayı, gergin yapılı alkenlerin yapı özellikleri ile halojenlerin onlara katılma reaksiyonlarının yönü arasındaki ilişkinin detaylı araştırılması kuantum kimyasının temel konularından birisidir.

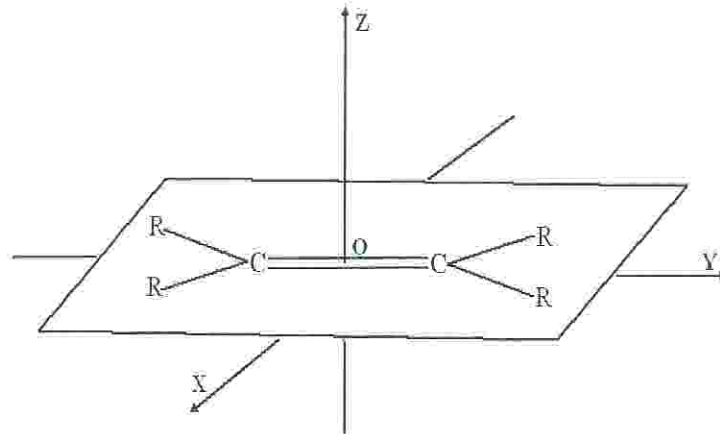
1.4.2. Piramitleşmiş Alkenler

Normal alken moleküllerinde çifte bağların karbon atomları ve bu atomlara bağlı olan atom ve atom grupları aynı düzlem üzerinde bulunmaktadır. Bu normal alkenlerin çifte bağlarının karakteristik geometrik özelliğidir. Çifte bağların bulunduğu düzlemin üst

ve alt kısımlarında elektron bulutunun yoğunluğu eşdeğerdir. Yani, çifte bağların elektron bulutunun dağılımı molekül düzlemine göre simetriktir. Normal alkenlerden farklı olarak gerilmiş(gergin) alkenlerin çifte bağları piramitleşmiştir. Karbon atomlarından her ikisi veya biri ve onlara bağlı olan atomlar (veya atom grupları) aynı düzlem üzerinde bulunmayan çifte bağlara piramitleşmiş çifte bağlar denir [1, 50, 51]. Piramitleşmiş çifte bağa sahip olan alkenlere ise piramitleşmiş alkenler denir.

Piramitleşmiş alkenler ve onların özellikleri son yıllarda kimyacılar tarafından araştırılan konulardan biri olmuştur. Piramitleşmiş alkenlerin birçok özellikleri normal alkenlere göre farklıdır. Bu farklılıklardan birisi piramitleşmiş alkenlerin oldukça yüksek reaksiyona girme kabiliyetine sahip olmasıdır. Çifte bağların piramitleşmesinin moleküler kökenini daha iyi anlamak için piramitleşme sonucu çifte bağların geometrik yapısında gerçekleşen değişmelerin belirlenmesi önemlidir.

Normal çifte bağın geometrik yapısı kartezyen koordinatlar sisteminde şekil 2' de gösterilmiştir. Molekülün simetri merkezi koordinatın başlangıç noktasında yerleşmiştir ve molekül D_{2h} nokta grubuna sahiptir. Çifte bağın karbon atomları ve onlara bağlı 4R grubu xy düzlemi üzerinde yer almaktadır. xy düzlemi molekülün yatay düzlemidir ve bu molekül düzlem üzerinde yer almaktadır. y eksenini molekülün ikinci dereceden simetri eksenidir ve bu eksen karbon atomlarının merkezinden geçer. Çifte bağın karbon atomlarından birinin ve bu atoma heminal bağlanmış 2R grubunun merkezinden geçen düzlem (RCR düzlemi) ile xy düzleminin (molekül düzleminin) oluşturduğu ϕ açısına çifte bağın piramitleşme açısı denir[51]. Yani, ϕ piramitleşme açısı RCR düzlemi ile karbon atomlarının merkezlerini birleştiren doğru (y eksenini) arasındaki açıdır.



Şekil 2. Çifte bağın geometrik yapısı

RCR ve RCC açıları ile belirlenen ϕ piramitleşme açısı aşağıdaki formül ile hesaplanır [50, 51] .

$$\text{Cos } \phi = -\text{Cos}(\text{RCC}) / [\text{Cos } 1/2 (\text{RCR})] \quad (13)$$

Aynı karbon atomuna heminal bağlanmış R grublarının düzlemsel olmayan deformasyonu yani R grublarının molekül düzleminde aynı yönde sapsması sonucunda çifte bağlar piramitleşir. Yani, molekül düzleminin, karbon atomlarının birinden geçen ve x eksenine paralel doğru boyunca bükülmesi sonucu çifte bağ piramitleşir. Farklı karbon atomlarına bağlanmış R grublarının molekül düzleminde farklı yönlere sapsması mümkündür. Çifte bağın düzleminde aynı yöne sapsmış R grublarına sahip olan alkenlere simetrik piramitleşmiş alkenler, zıt yönlere sahip R gruplara ise antisimetrik piramitleşmiş alkenler denir [52, 53] . Şekil 3' de simetrik ve asimetrik piramitleşmiş çifte bağların şematik görünüşleri ve onların numan proksiyonu gösterilmiştir.

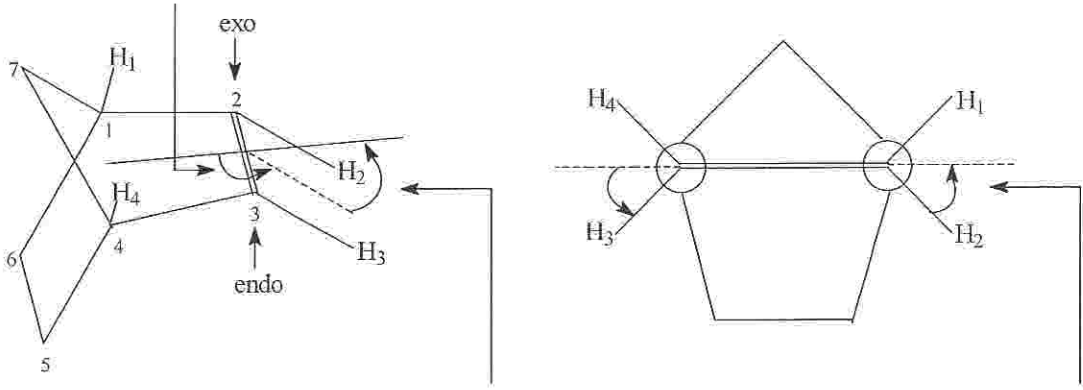


Şekil 3 . Simetrik (a) ve antisimetrik (b) piramitleşmiş çifte bağların şematik görünüşleri ve onların numan proksiyonu.

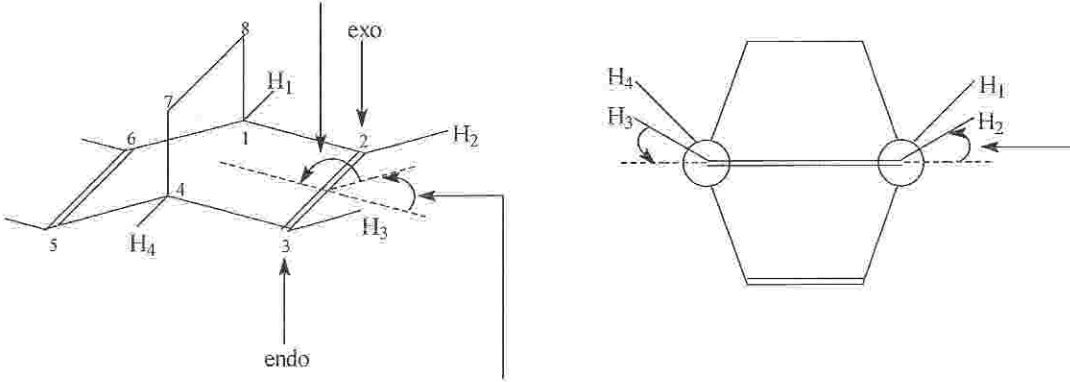
Molekül düzleminin çifte bağında bulunan karbon atomlarının merkezlerini birleştiren doğru (y koordinat eksenini) boyunca bükülmesi sonucunda karbon atomlarına bağlanmış R grupları düzlem dışına çıkarlar ve çifte bağ piramitleşir. Çifte bağların bu tür piramitleşmesi düzlemden kenara bükülme açısı (χ) ile belirlenir [52, 53, 54]. Düzlemden kenara bükülme açısı (χ) Şekil 4' de gösterilen dehidral açıların yardımı ile belirlenir.

Şekil 2' dende görüldüğü gibi koordinat çizgisi (molekülün C_2 simetri oku molekülün düzlemini (XY düzlemini) sistemi iki yarım düzleme ayırır. Düzlemden kenara bükülme açısı (χ), molekülün düzleminin Y okuna göre bükülmesinde iki yarım düzlem arasındaki açının komşu açısıdır. Bisiklo[2.2.1]non-en (norbornedien) (a) ve bisiklo[2.2.2]oktadien

(b) moleküllerinin çifte bağın piramitleşmesinin sistematik görünüşleri ve onların Numan proksiyonu (Houki sendeleme modeli [55]) Şekil 4'de gösterilmiştir.

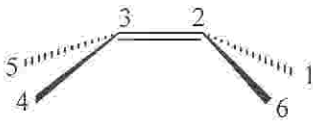


(a)



(b)

Şekil 4. Norbornedien (a) ve bisiklo[2.2.2]oktadien moleküllerinde çifte bağın piramitleşmesinin sistematik görünüşü



$$\chi = 180 - |D|$$

$$D = C1-C2-C3-C4$$

Görüldüğü gibi (şek. 4), düzlemden kenara bükülme açısı (χ), çifte bağın bozulması sonucunda hidrojen atomlarının (R gruplarının) düzlemden kenara sapma derecesini karakterize eder. χ açısı C1C2C3C4 ve H2C2C3H3 düzlemlerinin arasındaki açının komşu açısıdır. ($\chi + \tau = 180^\circ$). Norbornedien molekülünde çifte bağdaki hidrojen atomları düzlemin endo yüzü kenara çıktığı için çifte bağ endo piramitleşmiştir.

Bisiklo[2.2.2]oktadien molekülünde ise hidrojen atomları düzlemin exo yüzü kenara çıktığı için çifte bağ exo piramitleşmiştir. χ açısı $\varphi_1 = \text{C1-C2-C3...H2}(\text{C1-C2-C3/H2-C2-C3})$ ve $\varphi_2 = \text{C4...C2-C3-H3}(\text{C4-C3-C2/H3-C3-C2})$ iki yüzlü açılarının yardımı ile aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$\chi = \frac{1}{2} [(180 - \varphi_1) + (180 - \varphi_2)] \quad (14)$$

Düzlemden kenara bükülme açısı (φ_1), molekül düzleminin y eksenini boyunca büküldüğünde iki yarım düzlemin arasındaki açının komşu açısıdır. Görüldüğü gibi, düzlemden kenara bükülme açısı çifte bağların deformasyonu sonucunda R grublarının düzlemden sapma derecesini karakterize eder.

Alkenlerde çifte bağın piramitleşmesinin derecesini karakterize etmek için ϕ ve ϕ_D açılarından yararlanılır. Bu açılara piramitleşme parametreleri de denilir [56]. Piramitleşmiş alkenlerde çifte bağların düzlemsel olmayan deformasyonu sonucunda çifte bağların normal yapısı bozulur ve bağlar piramitleşir. Çifte bağların düzlemsel olmayan deformasyonu molekül içinde var olan karşılıklı etkileşimlerin sonucu olarak gerçekleşir.

$$\phi_D = \frac{1}{2} [(C1 - C2 - C3 - C4) + (H2 - C2 - C3 - H3)] \quad (15)$$

Piramitleşmiş alkenlerde çifte bağın düzleminin bozulması sonucunda bağın normal yapısı değişir ve piramitleşir. Çifte bağın düzleminin bozulması molekül içinde var olan karşılıklı etkileşimlere sebep olur. Molekül, içerisinde var olan sterik, elektronik, elektrostatik ve diğer karşılıklı etkileşimlerin sonucunda geometrik yapısını değiştirerek daha kararlı yapı elde etmeye çaba gösterir. Alken moleküllerinde diğer yapıların değişmesiyle beraber çifte bağların da yapıları değişebilir ve çifte bağın düzlemsel yapısı bozulur. Alkenlerin daha kararlı ve az gerilimli geometrik yapıya sahip olma çabası birçok yapı değişimlerine neden olduğu gibi çifte bağlarında piramitleşmesine neden olur. Yani çifte bağın piramitleşmesi normal yapıyı bozduğu için molekülün kararlılığının azalmasıyla sonuçlanmalıdır. Ancak alkenin çifte bağının piramitleşmesi ile artan gerginlik, piramitleşme sonucu kaybedilen gerginlikten çok çok azdır. Sonuçta çifte bağın piramitleşmesiyle molekül (alken) denge geometrik yapısına (kararlı geometrik yapısına) ulaşır ve genel gerilim azalmış olur. Kuantum kimyası metotlarıyla yapılan hesaplamalar,

gerilmiş alkenlerin çoğunun çifte bağın piramitleştiği bir geometrik yapıya sahip olduğunu göstermektedir [1, 57, 58, 59, 60, 61].

Teorik araştırmalara göre, trigonal merkezli çifte bağ özelliikle, simetrik olmayan bir çevreye sahip olduğu zaman piramitleşir [58]. Çifte bağın piramitleşmesinde molekül içindeki orbitallerin ve birbirine bağlı olmayan atom grublarının karşılıklı etkileşimlerinin (hiperkonjugasyon ve torsiyon etkilerinin, torsiyon ve açılı gerilimlerinin vb.) önemli olduğunu göstermektedir [1, 62]. Böylece çifte bağların piramitleşmesi gerilmiş alkenlerin karakteristik özelliğidir ve molekülün iç yapısının tabiatıyla alakalıdır.

1.4.3. Piramitleşmiş Alkenlerin Özellikleri

Piramitleşmiş alkenler gerilmiş alkenler olduğundan dolayı yüksek kimyasal aktiviteye sahiptirler. Çifte bağların geometrik ve elektron yapılarındaki değişiklikler piramitleşmiş alkenlerin birçok özelliklerinin normal alkenlerden farklı olmasına neden olur. Piramitleşmiş alkenler normal alkenlere göre daha yüksek reaksiyona girme kabiliyetine sahiptirler. Çifte bağların piramitleşme derecesi arttıkça alkenlerin kimyasal aktivitesi de artar [63]. Normal alkenlerden farklı olarak piramitleşmiş alkenlerde çifte bağlar düzlemsel olmayan yapıya sahip oldukları için elektron bulutunun karbon atomlarının çekirdeklerinin düzlemine göre dağılımı simetrik değildir. Piramitleşmiş çifte bağda bükülme sonucunda atomların yöneldikleri yönde (yüzde) elektron bulutunun yoğunluğu azalır ve diğer yüzde ise artar. Endo piramitleşmiş norbornedien molekülünün çifte bağının exo yüzünde elektron bulutunun yoğunluğu endo yüzündeki elektron yoğunluğuna göre daha fazladır. Bundan dolayı bu tür moleküller stereoselektif (yön seçiciliği) olarak elektron yoğunluğu daha çok olan exo yönden reaksiyona girerler. Bu tür moleküller elektrofil katılma reaksiyonlarında exo selektifite (seçicilik) göstermeleri, özellikle çifte bağın piramitleşmesine bağlıdır. Gergin alkenlerin çifte bağının piramitleşmesi katılma reaksiyonlarındaki π yüz (yön) seçiciliğinde önemli bir rol oynamaktadır [1, 64].

Piramitleşmiş alkenlerde çifte bağların karbon atomlarındaki hibritleşme türünde değişir. Çifte bağların karbon atomlarındaki hibrit orbitallerinin değişmesi çifte bağların elektron bulutunun dağılımını ve molekülün özelliğini etkiler.

Bilindiği gibi, normal çifte bağlı molekülde (örneğin etilen molekülünde) π - orbitali genelde molekülün düzlemine dik olan P_z atom orbitallerinden oluşmaktadır. Çifte

bağların piramitleşme derecesinin artmasıyla molekülün P orbitalinin oluşmasında P_z atom orbitalinin payı azalır ve diğer atom orbitallerinin (p_x ve s) payı ise artar. Çifte bağın piramitleşmesi molekülün sınır orbitallerinin (yüksek enerjili moleküler orbital HOMO ve düşük enerjili moleküler orbital LUMO) yapısının değişmesi ile beraber onların enerji seviyelerinde değişmesine neden olur. Piramitleşmiş alkenler üzerinde yapılan araştırmalar, çifte bağların piramitleşme derecesinin artmasıyla molekülün HOMO enerji seviyesinin az değiştiğini ve LUMO enerji seviyesinin ise önemli derecede azaldığını gösterir [65]. Molekülün donör – akseptör ve birçok özellikleri, sınır orbitallerinin enerji seviyeleri ile belirlendiği için çifte bağın piramitleşmesi molekülün birçok özelliğinin değişmesine neden olur.

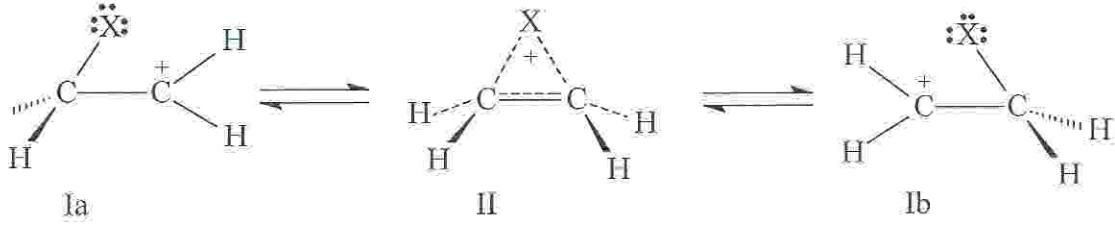
Belirttiğimiz gibi çifte bağların piramitleşmesi alkenin geometrik yapısının değişmesiyle gerçekleşir ve molekülün nokta simetri grubunda değişmesine yol açar. Piramitleşmiş çifte bağın ve ona komşu olan C-C bağının (α -bağın) uzunluğu artar. RCR ve RCC açılarındaki değerleri değişir. Normal alkenlerde RCR ve RCC açılarındaki değerleri yaklaşık olarak 120° dir. Piramitleşmiş alkenlerde genelde RCR açısının değeri artar, RCC değeri ise azalır.

Piramitleşmiş alkenlerin çifte bağlarının elektron ve geometrik yapısının değişmesi onların reaksiyona girme yeteneğinin değişmesine neden olur. Halojenlerin gerilmiş alkenlere elektrofil katılma reaksiyonlarında bölge ve yön seçiciliği önemli derecede çifte bağların elektron ve geometrik yapısına bağlıdır. Bundan dolayı, halojenlerin gergin yapılu piramitleşmiş alkenlere elektrofil katılma reaksiyonlarının mekanizmasının ve stereokimyasının, bölge ve yön seçiciliğinin belirlenmesinde, moleküllerinin elektron ve geometrik yapılarının araştırılmasında, çifte bağların piramitleşme parametrelerinin hesaplanması son derece önemlidir.

1.5. Halojenlerin Alkenlere Elektrofil Katılma Reaksiyonlarının Genel Özellikleri

Halojenlerin alkenlere elektrofil katılma reaksiyonları organik kimyanın çok iyi bilinen klasik reaksiyonlarıdır. Halojenlerin çifte bağa elektrofil katılma reaksiyonu çok yönlüdür. Bu reaksiyonların mekanizması, kinetiği ve stereokimyası deneysel ve teorik olarak uzun yıllar araştırılmaktadır [1, 5, 16, 19, 21, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73]. Yapılan çok sayıda deneysel ve teorik araştırmalar halojenlerin alkenlere elektrofil katılma reaksiyonlarının düşük sıcaklıklarda özellikle iyon mekanizmasıyla

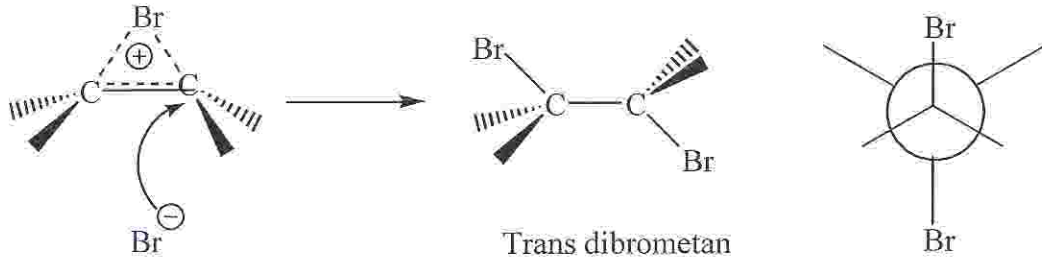
gerçekleştiğini göstermektedir [5, 74, 75]. Bu reaksiyonlarda intermediat olarak halojenyum iyonunun oluştuğu düşüncesi ilk kez Robert ve Kimball tarafından ileri sürülmüştür. Bu düşünceler 1960 senesinde Olah tarafından deneysel olarak ispatlanmıştır. Olah ve onun grubu NMR metodunun yardımı ile yüksek polar ortamda halojenyum iyonunun mevcut olduğunu belirlemişlerdir [76]. Brovn ve onun grubu adamantili-denadamantanın Br ile reaksiyonunda oluşan kararlı siklik (köprülü) bromonyum iyonunu izole etmişler ve onun yapısını x-ray ile belirlemişlerdir [77]. Bu sonuçlar halojenlerin alkenlere iyon mekanizması ile elektrofil katılma reaksiyonlarının halojenyum iyonu üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir. Reaksiyon yolunda oluşan halojenyum iyonunun köprülü halojenyum iyonu (II) veya açık yapılı halojenyum karbonyum iyonuna sahip olması tartışma konusudur [78, 79]. Halojenlerin alkenlere iyon mekanizması ile elektrofil katılma reaksiyonlarının teorik araştırmaları genelde halojenyum iyonunun izomerlerinin (I, II) yapısının ve kararlılığının belirlenmesine dayanmaktadır [1, 16, 18, 19, 70, 80, 81, 82].



Şekil 5. Halojenyum iyonunun izomerlerinin yapısı

Genelde halojenyum iyonunun (katyonun) kararlılığını iç (alkenin yapısı ve halojenin özelliği) ve dış faktörler etkilemektedir. Katyonda artı yükü delokalize eden ve elektron eksikliğini gideren faktörler onun kararlılığının artmasına yol açarlar. Açık yapılı katyonda (I) artı yük sp hibrit halinde olan ve boş P orbitaline sahip karbon atomunda yoğunlaşmıştır. Karbon atomları trigonal ve tetrahedrik yapılar arasında yer alan bir yapıya sahip olan siklik halojenyum katyonunda artı yük 3 atom arasında (siklik yapıda) dağılmıştır. Yani, artı yük siklik yapıda daha fazla delokalize olmuştur. Böylece siklik yapı açık yapıya (I) göre daha kararlı olmalıdır. Brom molekülünün birçok basit alkenlere iyon mekanizması ile elektrofil katılma reaksiyonlarının stereokimyasının araştırılması bu reaksiyonların stereoseletifitesinin yüksek olduğunu ve özellikle trans yapılı ürünlerin oluştuğunu göstermektedir [5, 83, 84]. Bu reaksiyonların stereoseletifliği (özellikle, trans

ürünlerin oluşması) reaksiyon yolunda siklik bromonyum kationunun oluşmasıyla açıklanmaktadır.



Bromun elektrodonor gruplara sahip olan alkanlere katılma reaksiyonlarının stereoselektifliği azalmaktadır. Yani trans (anti) yapılı ürünlerin oranı azalır, cis ürünlerin oranı ise artar. Bu ise elektrodonor grupların indüktif ve hiperkonjugasyon etkisiyle bromokarbonyum iyonunun kararlılığı artar. Çünkü cis yapılı ürünler özellikle halojenyum karbonyum iyonu üzerinden oluşmaktadır. Çifte bağı aril grubu ile etkileşen alkenlere bromun elektrofil katılma reaksiyonunun stereoselektifliği azalmaktadır. Bu aril grubunun bromokarbonyum kationunun artı yükünü delokalize ederek iyonun kararlılığını artırmasıyla açıklanmaktadır. Böylece elektrodonor ve yüksek etkileşime efektine sahip olan gruplar halojen karbonyum kationunun kararlılığını artırmaktadır.

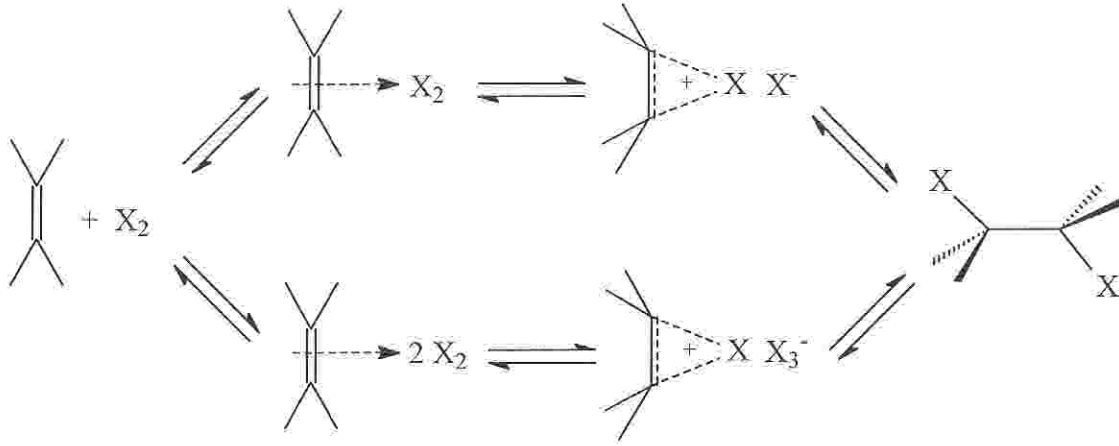
Halojenyum iyonunun kararlılığına etki eden etkenlerden biri de halojenin yapısıdır. Halojenyum iyonunun köprülü yapısının meydana gelmesinde karbon atomunun P orbitali ile halojenin elektron bulutu arasındaki karşılıklı etkileşim önemlidir. Bu karşılıklı etkileşimin daha etkili olması ve köprülü yapının meydana gelmesi için halojenin elektron bulutunun polarlaşması yüksek olmalıdır. Atomun yarı çapının artması ve elektron akseptör (elektron alma) özelliğinin azalması ile elektron bulutunun polarlaşması artar. Brom atomunun polarlaşması klor atomundan daha yüksek olduğu için bromonyum iyonu için siklik yapı daha karakteristiktir. Diğer taraftan C-X bağının kararlılığının azalması ile halojenyum iyonunun siklik yapısının meydana gelmesi için uygun ortam oluşur ve onun kararlılığını artırır. C-X bağının kararlılığı bakımından da bromonyum iyonu için siklik yapı daha karakteristiktir. Böylelikle, bromun normal alkenlerle siklik yapıda bromonyum kationu oluşturma eğilimi klora göre daha yüksektir. Klor normal alkenler ile genelde, açık yapılı klorokarbonyum kationu meydana gelir. Son yıllarda kuantum kimyası ile yapılan yüksek seviyeli metotlarla hesaplamalarda bu düşüncelerin doğru olduğu gösterilmiştir [1, 22, 23, 78, 79]. Bundan dolayı normal alkenlerin elektrofil bromlaşma reaksiyonları için yüksek stereoselektif ve trans(anti) yapılı ürünlerin meydana gelmesi

karakteristiktir. Alkenlerin klorlaşma reaksiyonlarında ise cis ürünlerin oluşması daha ağırlıktadır. Halojenyum iyonunun kararlılığı bulunduğu ortamda (çözücü) önemli derecede etki eder. Çözücü halojenyum iyonunu solvatlaştırarak onun kararlılığını artırır. Halojenyum iyonunun bulunduğu çözücünün polarlığı ve solvatlaştırma yeteneği arttıkça iyonun kararlılığı artar. Bunun yanında açık yapılı halojenkarbonyum iyonunun (I) siklik yapılı iyonu göre daha çok kararlı yapar. Bundan dolayı, polar çözücülerde bromün alkenlere katılma reaksiyonlarının stereoselektifliği azalır. Genelde, gerçek halojenyum katyonu siklik ve açık yapılarının denge halinde olduğunu düşünmek daha doğrudur. Halojenyum iyonunun kararlılığını etkileyen faktörlere bağlı olarak siklik ve açık yapının oranı değişir. Görüldüğü gibi, halojenyum iyonunun siklik ve açık şekillerinin (izomerlerinin) yapılarının kararlılığını ve onların birbirlerine dönüşmesinin detaylı araştırılması halojenlerin alkenlere elektrofil katılma reaksiyonlarının mekanizmasının ayrıntılı bir şekilde incelenmesi için son derece önemlidir.

Halojenyum katyonunun siklik ve açık yapılarının kararlılığı hakkında deneysel metotlarla bilgi elde etmek kısıtlıdır. Halojenyum iyonlarının ömürleri kısa ve kararlılıkları az olduğundan dolayı onları izole ederek deneysel metotlarla araştırmak zordur. Son yıllarda bu katyonların yapı ve özellikleri kuantum kimyası metotlarıyla geniş bir şekilde araştırılmaktadır[1, 15, 25, 26, 46, 85, 86, 87]. Özellikle, etilen ve onun homologlarının elektrofil katılma reaksiyonlarının katyon intermediatları araştırılmıştır.

Halojenlerin alkenlere elektrofil katılma reaksiyonlarının en karakteristik özelliklerinden biri reaksiyonun ilk basamağında meydana gelen alken...halojen moleküler kompleksin oluşmasıdır. Varlığı teorik ve deneysel metotlarla belirlenmiş alken... halojen moleküler kompleksi katılma reaksiyonlarının önemli ara ürünüdür (intermediatıdır) [1, 4, 49, 66, 74, 88, 89].

Halojenlerin alkenlere elektrofil katılma reaksiyonlarının kinetiğinin araştırılması halojen molekülünün alken ile karşılıklı etkileşerek alken...halojen moleküler kompleksinin oluştuğu belirlenmiştir. Halojenyum katyonu alken...halojen moleküler kompleksinin heterolitik parçalanması sonucu oluşur. Alken...halojen moleküler kompleksinin yapı ve kararlılığının belirlenmesi katılma reaksiyonlarının mekanizmasının ve sterokimyasının hakkındaki düşüncelerin oluşmasında önemlidir. Halojenlerin alkenlere elektrofil katılma reaksiyonlarının özellikleri dikkate alınarak onların genel mekanizması aşağıdaki şemada verilmektedir.



Şekil 7. Halojenlerin alkenlere elektrofil katılma reaksiyonunun genel mekanizması

Halojenlerin alkenlere elektrofil katılma reaksiyonlarında halojenin alkene bağlanma basamağı yüksek ve alken...halojen moleküler kompleksinin parçalanma basamağı ise yavaş hızda gerçekleşir. Yani, reaksiyonda hız belirleyici basamak alken...halojen moleküler kompleksinin parçalanma basamağıdır. Bu reaksiyonlarda halojenyum iyonu (ve onun izomerlerinin) halojenid iyonlarıyla karşılıklı etkileşme basamağı hızlı gerçekleşir.

Halojenlerin alkenlere elektrofil katılma reaksiyonları ortamdan, sıcaklıktan ve diğer faktörlere bağlı olarak radikal ve moleküler mekanizması ile de gerçekleşmesi de mümkündür [71, 84, 90]. Yüksek sıcaklıklarda ve radikallerin katılımıyla katılma reaksiyonu genelde radikal mekanizması ile gerçekleşir. Bazı durumlarda katılma reaksiyonlarında iyon ve radikal mekanizması yavaş halde olur [84, 90, 91]. Apolar ortamda, alkenlerin halojenlenme reaksiyonları moleküler mekanizması ile gerçekleşmesi mümkündür. Moleküler mekanizma ile gerçekleşen mekanizmalarda genelde cis ürünler oluşur. Böylece halojenlerin alkenlere elektrofil katılma reaksiyonlarını belirleyen genel özellikler bu reaksiyonların stereokimyasının, kinetiğinin ve mekanizmasının daha iyi anlaşılması için önemlidir.

1.5.1. Gergin Yapılı Alkenlere Elektrofil Katılma Reaksiyonlarının Karakteristik Özellikleri

Halojenlerin gergin yapılı alkenlere elektrofil katılma reaksiyonları normal alkenlerin halojenlenme reaksiyonlarına ait olan genel özelliklerle beraber kendilerine özgü birçok karakteristik özelliklere sahiptirler. Bu reaksiyonlara özgü karakteristik özelliklerin meydana gelmesinde ve belirlenmesinde temel faktör alkenin yapısı ve tabiatıdır. Gerilmiş alkenlere halojenlerin elektrofil katılma reaksiyonlarında en karakteristik

özelliklerinden biri onların yüksek bölge ve yön seçiciliğine sahip olmasıdır. Yukarıda belirttiğimiz gibi, bu reaksiyonlarda bölge ve yön seçiciliğinin meydana gelmesinde çifte bağın geometrik ve elektron yapısı büyük öneme sahiptir. Piramitleşmiş alkenlerde çifte bağların elektron bulutunun dağılımının eşdeğer paylaşılması bozulduğu için halojenin π bağına saldırısı elektron yoğunluğu daha çok olan yönden gerçekleşmektedir. Farklı konfigürasyonlu iki ve daha çok çifte bağa sahip alkenlerde, halojen öncelikle daha aktif (daha çok piramitleşmiş ve daha yüksek moleküler orbitalinde elektron yoğunluğu daha çok olan) π bağına katılır. Bundan dolayı gerilmiş alkenlerin elektron yapısının detaylı araştırılması halojenlerin onlara elektrofil katılma reaksiyonlarında bölge ve yön seçiciliğinin belirlenmesinde büyük öneme sahiptir. Normal alkenlerin halojenlenme reaksiyonlarının aslında halojenyum iyonu üzerinden gerçekleştiği bellidir. Halojenlerin siklik (bi, tri, poli) gerilmiş alkenlere katılma reaksiyonları halojenyum iyonu ile beraber nonklasik katyonlar üzerinden de gerçekleştiği bilinmektedir. Gerilmiş alkenlerin halojenlenmesinde halojenyum üzerinden gerçekleşen reaksiyon ile nonklasik katyon üzerinden gerçekleşen reaksiyon yarış halinde bulunurlar. Halojenlerin gerilmiş alkenlere elektrofil katılma reaksiyonlarının ilk basamağında oluşan alken...halojen moleküler kompleksinin yapı ve özelliklerinin araştırılması bu reaksiyonlarının akışının genel özelliklerinin belirlenmesi için önemlidir.

Alken...halojen moleküler kompleksinin heterolitik parçalanması ile oluşan siklik yapılı halojenyum iyonunun izomer şekillerinin birbirine dönüşmesinin ve onların yapı ve kararlılığının araştırılması gereklidir. Bu araştırmalar, reaksiyonun iç mekanizmasının ve stereokimyasının öğrenilmesi ve reaksiyon ürünlerinin yapı ve özelliği hakkında fikir yürütülmesine imkan sağlamaktadır. Halojenyum iyonunun izomerleşmesi daha kararlı izomerin oluşması yönünde gerçekleşir. Katılma reaksiyonu genelde halojenyum iyonunun en kararlı izomeri üzerinden gerçekleşir. Böylece reaksiyonun akışının yönü halojenyum iyonunun kararlı izomere dönüşmesini yönlendiren faktörlerle belirlenir. Gerilmiş siklik alkenlerin halojenlenme reaksiyonlarının halojenyum iyonunun hangi izomeri üzerinden gerçekleştiğini belirlemek için bu izomerlerin yapı ve kararlılığının araştırılması gereklidir. Genelde bu reaksiyonların nonklasik izomer üzerinden gittiği düşünülmektedir. Ancak bu reaksiyonların birçok hallerde halojenyum siklik açık yapılı izomer üzerinden de gittiği bilinmektedir [1, 68, 70, 84]. Bundan dolayı her bir gerilmiş siklik alkenin halojenlenme reaksiyonunda oluşan katyon intermediyatın ve onun izomerlerinin araştırılması daha uygundur.

Halojenlerin paralel çifte bağlı bir çok gergin yapılu alkenlere elektrofil transionar katılma reaksiyonlarında çapraz ve paralel köprülü (N- ve U- tipli) ürünler meydana gelir [9]. Ancak alkenlerden bazılarının halojenlenme reaksiyonlarında bu ürünlerden yalnız bir tipinde (N- veya U- tipi) ürünler meydana gelir. İlk başlarda bu reaksiyonlarda N- tipli ürünlerin meydana gelmesi orbitalerin karşılıklı etkileşimlere göre açıklanmasına bakılmayarak, U- tipli ürünlerin meydana gelmesinin sebebi açıklanmamıştır. Daha sonraları Osawa ve onun arkadaşları bunun sebebini N- ve U- tipli ürünlerin termodinamik kararlılığına göre açıklamıştır [92]. Osawaya göre N- ve U- tipli ürünlerin termodinamik bakımdan kararlılık farkı 10 kcal/mol den az olduğu durumlarda her iki ürünün meydana gelmesinin mümkün olacağını belirtmiştir. Eğer ürünlerin termodinamik bakımdan kararlılık farkları 10 kcal/mol den büyük olduğunda daha kararlı ürünler meydana gelir. Yani, Osawa'ya göre bu reaksiyonların ürünlerinin meydana gelmesinde termodinamiki bakımdan bir açıklama getirmiştir. Ancak, Osawanın sunduğu empirik kural bu reaksiyonların yönünü belirleyen molekül içi iskelet izomerleşmesini (orbitalerin molekül içinde yeniden paylaşılması) yönlendiren esas faktörlerin açıklanmasına imkan sağlamamaktadır. Bu açıklamada, reaksiyonunda meydana gelen araürünlerin (intermediatların) tabiatını, yapı ve kararlılığını dikkate almamıştır. Bazı katılma reaksiyonlarının ürünlerinin sterokimyasını bu kurala göre açıklamak mümkün değildir. Diğer taraftan, ürünlerin termodinamik bakımdan incelenmesi yüksek sıcaklıklarda meydana gelen ürünlerin birbirine çevrilebilen reaksiyonlar için özgü özelliktedir. Bu reaksiyonların iç mekanizmasını ve dinamik sterokimyasını ayrıntılı öğrenmek ve alınan ürünlerin sterokimyasını açıklamak için reaksiyonda meydana gelen intermediatların yapı ve kararlılığının araştırılması gerekir.

Reaksiyonda oluşan alken...halojen moleküler kompleksinin heterolitik parçalanması ile meydana gelen köprülü halojenyum katyonunun iskelet izomerleşmesi (çifte bağa çapraz ve paralel bağlanması) sonucunda çapraz ve paralel köprülü (N- veya U- tipi) katyonlara çevrilmesi mümkündür. Molekülün iç iskeletinin çevrilmesi daha kararlı iskelet yapısının meydana gelmesi yönündedir. Yani, molekülün iç iskelet çevrilmesinin yönünü belirleyen temel faktör çevrilme sonucunda meydana gelen iskelet yapısının kararlılığıdır.

Halojenlerin paralel çifte bağlı gergin yapılu alkenlere katılma reaksiyonlarının yönü köprülü halojenyum katyonunun iskelet çevrilmesinin yönü ile belirlenir ve aynı zamanda reaksiyonu yönlendiren temel faktör iskelet çevrilmesi sonucunda meydana gelmesi mümkün olan N- veya U- tipli katyonların kararlılığıdır. Reaksiyon en kararlı katyonun

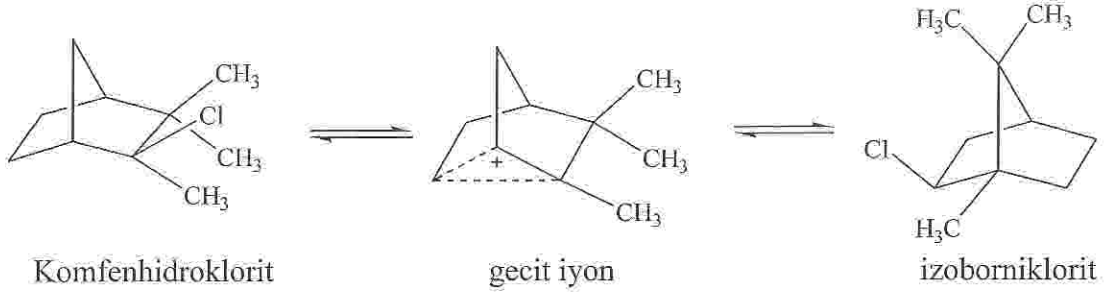
meydana gelmesi yönünde ilerler. Böylelikle, reaksiyonların intermediatlarının (alken...halojen moleküler kompleksinin, siklik köprülü, N- veya U- tipli kationların) yapı ve kararlılığının belirlenmesi ve kationların iskelet çevrilmesinin araştırılması reaksiyonun mekanizması ve sterokimyası hakkında geniş bilgi elde etmemize imkan sağlar. Aynı zamanda, N- veya U- tipli iyonların karbokation merkezlerinin yapılarının ve bu merkezlere nükleofil parçacığın (halojenid anyonunun) saldırması yönünün araştırılması reaksiyon ürünlerinin sterokimyasının belirlenmesinde önemli rol oynar.

Yukarda belirttiğimiz gibi, halojenlerin sterik engellenmiş alkenlere elektrofil katılma reaksiyonlarında alkenin yapı ve tabiatına bağlı olarak farklı ürünler meydana gelir. Bu reaksiyonların mekanizması ve sterokimyası önemli derecede alkenin yapısına bağlıdır. Alkenin yapısı ile onun halojenlenme reaksiyonlarında gösterdikleri özellikler arasındaki ilişkiyi belirlemek için alkenin ve reaksiyonda meydana gelen intermediatların (moleküler kompleksinin ve halojenyum iyonlarının) yapı ve özelliklerinin araştırılması şarttır. Alken...halojen moleküler kompleksinin ve halojenyum iyonlarının yapı ve kararlılığına etki eden elektron ve sterik faktörlerin araştırılması bir çok özelliklerin belirlenmesine imkan sağlar. Aynı zamanda , bu araştırmalar sonucunda özellikle, katılma reaksiyonlarının ürünlerinin sterokimyası hakkında fikir söylemek mümkündür.

1.5.2. Nonklasik Karbokationlar

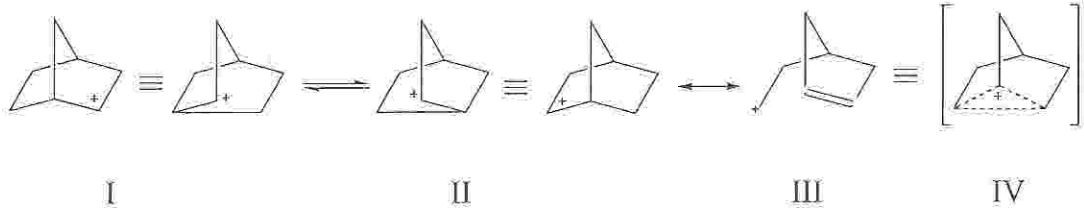
Halojenlerin gergin yapılu alkenlere elektrofil katılma reaksiyonları nonklasik karbokationlar üzerinden gerçekleştiği bilinmektedir. Bu reaksiyonların mekanizmasının ve sterokimyasının daha iyi öğrenilmesi ve anlaşılması için reaksiyonda meydana gelen nonklasik karbokationun kararlılığı , geometrisi ve elektron yapısı hakkında bilgi sahibi olunması gerekir. Nonklasik karbokationların yapısı ve kararlılığının araştırılması siklik (bi-,tri- ve polisiklik) alkenlerin elektrofil halojenlenme reaksiyonlarında gösterdikleri çok sayıda kimyasal, sterokimyasal ve kinetik özelliklerinin açıklanmasına da imkan sağlar. Bu iyonların kation merkezlerinin geometrisi ve elektron yapısının incelenmesi reaksiyon ürünlerinin yapı özelliklerinin belirlenmesinde önemli rol oynar. Bundan dolayı nonklasik karbokationların tabiatı, yapısı ve özellikleri hakkında bilgi verilmesi önemlidir.

Nonklasik karbokation ilk defa 1939 yılında komfenhidrokloridin izobornikloride çevrilmesi sırasında "geçit iyon " olarak tanımlanmıştır [93].



Şekil 8. Komfenhidrokloridin izobornikloride çevrilme mekanizması

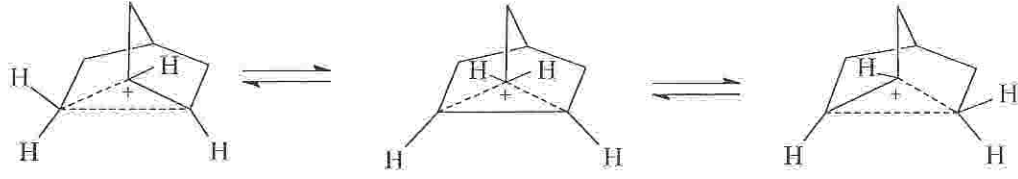
1952 yılında Winstein ve grubu bisiklik sistemlerini araştırırken meydana gelen ara ürünü “nonklasik” karbokatyonlar olarak tanımlamışlardır [94]. Onlar 2-norbornil kationunun nonklasik yapı (IV) ve onun üç izomer şekillerinin (I,II ve III) mümkün olabileceğini ileri sürmüşlerdir.



Şekil 9. Nonklasik kationun yapısı ve izomer şekilleri

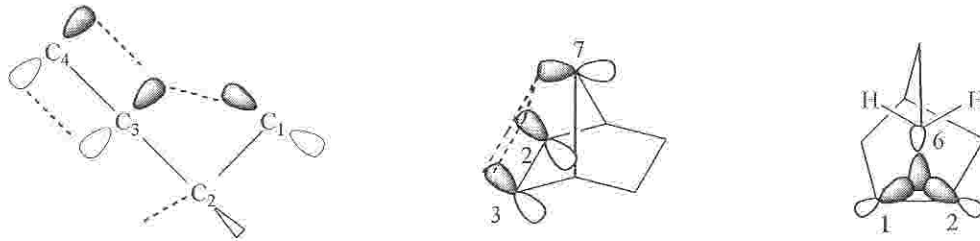
Winstein nonklasik karbokatyon kavramını organik kimyaya dahil ederek bunların yapı ve özelliklerinin öğrenilmesinin gerekli olduğunu ileri sürmüştür. 2-norbornil kationunun yapı ve özellikleri ise uzun süre tartışma konusu olmuştur. 2-norbornil kationunun simetrik köprülü nonklasik (IV) yapıya, yoksa birbirine çevrilebilen klasik (I, II) yapıya sahip olduğu konusunda uzun süre tartışılmıştır. Yapılan araştırmalar sonucunda onun simetrik köprülü nonklasik yapıya sahip olduğu belirlenmiştir [1, 25, 26, 86]. Kuantum kimyasının metotları ile yapılan hesaplamalar sonucunda 2-norbornil kationunun nonklasik yapısının, klasik yapıya göre 12-15 kcal/mol daha kararlı olduğu kanıtlanmıştır [95, 96]. Kationun yükü nonklasik yapıda klasik yapıdakine oranla daha çok delokallaşmıştır. Bu ise nonklasik yapının klasik yapıya oranla daha kararlı olmasına yol açmıştır. Klasik karbokatyonlarda kation merkezinin sp_2 hibritli karbon atomu bir düzlem üzerinde olan komşu üç atomla kovalent bağ ile bağlanmıştır. Klasik karbokatyonun üç koordinasyonlu elektrodonor merkezinin etrafı düzlem yapıya sahiptir. Nonklasik karbokatyonun beş koordinasyonlu karbokatyon merkezi komşu atomlarla üç kovalent ve bir de iki elektronlu üç merkezli bağ ile bağlanmıştır. G. Olaya göre klasik karbokatyon üç

koordinasyonlu karbonyum iyonudur, nonklasik karbokasyon ise dört- ve beş koordinasyonlu karbonyum iyonudur.



Şekil 10. Nonklasik 2 karbonil kationunun yapısı

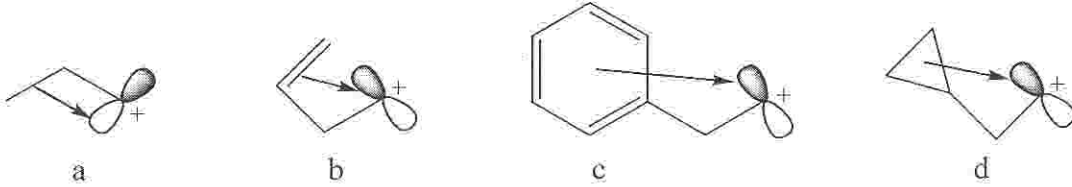
Nonklasik karbokasyonun en önemli özelliklerinden biri varolan yükün molekül içi delokallaşmasıdır. Ancak alil ve benzil tipli klasik kasyonlarda da yük molekül içinde delokallaşmıştır ve bu özellik nonklasik kasyonları tayin etmek için yeterli değildir. Alil ve benzil tipli klasik kasyonlarda yükün molekül içi delokallaşması atom orbitallerinin (karakasyon merkezinin boş p atom orbital ile π orbitallerinin) yanlardan örtüşmesi (π örtüşmesi) ile gerçekleşir ve moleküler orbitaller meydana gelir. Orbitallerin bu tür örtüşmesi ile stabilleşme klasik karbokasyonlara ait olan özelliklerdir. Nonklasik karbokasyonlarda yük molekül içi delokallaşması ve moleküler orbitallerin meydana gelmesi atom orbitallerinin kısmen σ - örtüşmesi ile olur. Atom orbitallerinin σ - örtüşmesi, simetrik homoallil iyonunda olduğu gibi az veya 7-norbornenil iyonundaki gibi büyük de olabilir.



Şekil 11. Homoallil iyonu, 7-norbornenil iyonu ve 2-norbornil iyonunun şekilleri

7-norbornenil iyonunda C2 ve C3 karbon atomlarının p orbitali arasındaki karşılıklı etkileşim π özelliklidir ve π -örtüşmesi kuralına göre gerçekleşir. C2,C7 ve C3,C7 karbon atomlarının p orbitali ile arasındaki etkileşim σ özelliktedir ve σ - örtüşmesi ile gerçekleşir. 2-norbornil kationunda C6 karbon atomunun sp_3 orbitali ile C1 ve C2 karbon atomlarının p orbitallerinin σ - örtüşmesi sonucunda meydana gelen bağ iki elektronlu üç mekezli moleküler orbital olarak adlandırılır. Nonklasik karbokasyonları, klasik karbokasyonlardan

ayırان en önemli özelliklerden biri, yükün delokallaşmasının bir kısmı kimyasal bağ ile bağlı olmayan atomların orbitallerinin birbirlerini örtmesi sonucunda meydana gelen moleküler orbitallerin yardımı ile gerçekleşmesidir. Böylelikle, yükün delokallaşmasının bir kısmı kimyasal bağ ile bağlı olmayan atomların kısmen σ - örtüşmesi ile meydana gelen çok merkezli moleküler orbitallerin yardımı ile gerçekleşen iyonlar nonklasik katyonlar olarak adlandırılır. Nonklasik katyonlar çok merkezli iyonlardır. Bu katyonlarının merkezlerinin elektron yapılarının ve onlara halojenid (X⁻) iyonlarının saldırmasının sterik bakımdan mümkünlüğünün araştırılması halojenlerin gergin yapıli alkenlere elektrofil katılma reaksiyonlarının seçiciliği ve ürünlerin stereokimyası hakkında fikir söylemeye imkan sağlar. Nonklasik karbokatyonlarda yükün delokallaşması var olan komşu grubların atom orbitallerinin katyon merkezi ile karşılıklı etkileşmesi sonucunda gerçekleşmesi mümkündür. Komşu grubların σ - bağını (a), π -bağını (b), benzol halkasını (c) ve siklopropan halkasını(d) göstermek mümkündür.



Şekil 12. Benzol halkasında (c) ve siklopropan halkasında(d) meydana gelen etkileşimler

1.6. Halojenlerin Gergin Yapılı Alkenlere Elektrofil Katılma Reaksiyonlarında Bölge ve Yön Seçiciliğinin Teorik Araştırılması

Halojenlerin gergin yapıli alkenlere elektrofil katılma reaksiyonlarında regio- ve stereokimyasal özelliklerini araştırmak, reaksiyon ürünlerinin stereokimyasını önceden tahmin etmek için birçok model, metot ve yaklaşımlardan yararlanır. Bunlardan çifte bağın geometrik yapı modelini, sınır orbitallerinin analizi ve moleküler elektrostatik potansiyelin hesaplanması metotlarının, reaksiyon araürünlerinin kararlılığının belirlenmesi yaklaşımını göstermek mümkündür [97].

1.6.1. Çifte Bağın Geometrik Yapısı Modeli (Geometrik Sapma Modeli)

Alkenlerde çifte bağlar yüksek elektron yoğunluğuna sahip kimyasal aktif bölgelerdir. Bu bölgeler elektron bulutları çok esnek ve yüksek polarlaşma kabiliyetine sahiptir. Halojenlerin alkenlere katılma reaksiyonları halojenin alkenin bu bölgesine saldırısı ile gerçekleşir. Gergin yapıli alkenlerde çifte bağın geometrisi ve elektron yapısı

normal çifte bağa göre farklıdır. Gergin yapılı alkenlerde çifte bağın piramitleşmesi onun geometrik yapısı ve elektron bulutunun paylaşılması bakımından simetrik olmayan yapı değişimine uğramasına neden olur. Piramitleşmiş çifte bağın elektron bulutunun yoğunluğu atomların bükülme yönünden zıt tarafında çoktur. Piramitleşmiş çifte bağın simetrik olmayan yapısı halojenlerin elektrofil katılma reaksiyonlarında yön seçiciliğine sebep olur. Halojenlerin çifte bağa saldırısı elektron yoğunluğu çok olan ve sterik engel bakımından daha uygun yönden gerçekleşir. Böylelikle, elektrofil katılma reaksiyonlarında π - yön seçiciliğinin esas nedenlerinden biri çifte bağın piramitleşmesidir. Piramitleşmiş çifte bağa halojenlerin saldırısının seçiciliği bağın geometrisi ve elektron yapısına özgü özellikleri ile alakalıdır. Genellikle, halojenlerin piramitleşmiş alkenlere saldırısının yön (yüz) seçiciliği ile çifte bağın piramitleşmesi arasında paralellik mevcuttur [98, 99]. Bu paralellik halojenlerin saldırısı sterik ve diğer faktörler tarafından engellenmediği durumlarda olur. Diğer yandan, çifte bağın piramitleşme derecesi arttıkça, onun kimyasal aktifliği de artar [156]. Gergin yapılı alkenlerde farklı konfigürasyonlara sahip olan çifte bağların piramitleşme dereceleri de farklı olacak ve daha çok piramitleşmiş çifte bağın kimyasal aktifliği de daha yüksek olacaktır. Bundan dolayı farklı konfigürasyonlu çifte bağlara sahip piramitleşmiş alkenlere halojenlerin saldırısında bölge seçiciliği incelenir. Halojenlerin farklı konfigürasyonlu çifte bağlara sahip olan gergin yapılı alkenlere elektrofil katılma reaksiyonlarında halojenin ilk başta daha çok piramitleşmiş ve kimyasal aktifliği yüksek olan çifte bağa saldırır. Böylelikle, çifte bağın geometrisi ve elektron yapısının araştırılması, onların piramitleşme parametrelerinin değerlerinin hesaplanması katılma reaksiyonlarında halojenlerin alkenin hangi çifte bağına ve hangi yönden saldırısının belirlenmesinde önemli rol oynar.

1.6.2. Sınır Orbitalleri Metodu

Molekülün yapısı ile onun reaksiyona girme kabiliyeti arasındaki ilişkinin belirlenmesi kimyanın önemli konularındandır. Moleküllerin karşılıklı etkileşmesinde onların elektron yapısı, ilk başta sınır orbitallerinin yapısının incelenmesi önemli rol oynar. Moleküllerin kimyasal reaksiyonlardaki davranışları ile onların orbital özellikleri arasındaki ilişkinin belirlenmesinde en önemli teorilerden birisi Fukunun sınır orbitalleri (yüksek enerjili moleküler orbital, HOMO ve düşük enerjili moleküler orbital, LUMO) teorisidir [62]. Bu teori, molekülün reaksiyona girme kabiliyetinin açıklanmasında ve onun kimyasal

reaksiyonlarda gösterdiği özelliklerin belirlenmesinde sınır orbitallerinin elektron dağılımının, orbitallerin simetrisinin ve enerjisinin önemli rol oynadığını göstermektedir. Kimyasal reaksiyonlarda moleküllerin karşılıklı etkileşmesi ağırlıklı olarak sınır orbitallerinin karşılıklı etkileşmesiyle belirlenir. Bu teoriye göre, kuvvetli karşılıklı etkileşim moleküllerden birinin (donorun) HOMO'su ile diğ erinin (akseptörün) LUMO'su arasında gerçekleşir. Sınır orbitallerinin simetrisi ve enerjileri birbirine yakın oldukça, onların karşılıklı etkileşimi daha da güçlenir. Yani, en kuvvetli karşılıklı etkileşim simetri ve enerji bakımından uygun sınır orbitalleri arasında gerçekleşir. Sınır orbitallerinin etkili ve optimal örtüşmesine ortam sağlayan faktörler moleküller arasında kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesine de ortam sağlar. Moleküllerin uzaydaki durumları ve onların birbirine yaklaşma durumu sınır orbitallerinin örtüşmesine önemli derecede etki eder. Moleküllerin, sınır orbitallerin en uygun örtüşmesine imkan sağlayan uzay yönelmesi ve onların birbirine yaklaşma tarzı kimyasal reaksiyonların kolay gerçekleşmesine imkan sağlar.

Genelde, iki molekülün arasındaki karşılıklı etkileşim enerjisi Klopman-Salem denklemleri ile ifade edilir [100]:

$$\Delta E = - \sum \frac{Q_{\mu} \cdot Q_{\nu}}{R_{\mu\nu}} + \sum_i \sum_j \frac{2 \left(\sum_{\mu\nu} C_{\mu i} \cdot C_{\nu j} \cdot \beta_{\mu\nu} \right)^2}{\epsilon_i - \epsilon_j} \quad (16)$$

Burada, ΔE - moleküllerin karşılıklı etkileşim enerjisi, Q_{μ} , Q_{ν} - μ ve ν atomlarındaki yükler, $R_{\mu\nu}$ - μ ve ν atomları arasındaki mesafe, $c_{\mu i}$ - i MO- da μ AO'nun katsayısı, $c_{\nu j}$ - j MO'da ν AO'nun katsayısı, ϵ_i ve ϵ_j - i ve j MO'nun enerjileri, $\beta_{\mu\nu}$ - μ ve ν AO-ın arasındaki rezonans integralleridir. (16) denkleminde birinci bileşen moleküller arasındaki elektrostatik, ikinci bileşen ise orbitaller (kovalent) arasındaki karşılıklı etkileşimi ifade eder. Elektrostatik karşılıklı etkileşim yüklü moleküller arasında gerçekleşir. Organik reaksiyonlarda, moleküller arasında gerçekleşen orbitallerin karşılıklı etkileşimi önemli rol oynar. Belirttiğimiz gibi, karşılıklı etkileşim esnek ve yüksek polarlaşma kabiliyetine sahip HOMO ve LUMO arasında gerçekleşir. Bu yaklaşım kullanılarak (16) denkleminin ikinci bileşeni aşağıdaki gibi yazılır:

$$\Delta\varepsilon = 2 \sum_{\mu\nu} (C_{\mu, HOMO} \cdot C_{\nu, LUMO} \cdot \beta)^2 / (\varepsilon_{HOMO} - \varepsilon_{LUMO}) \quad (17)$$

$\varepsilon_{HOMO} - \varepsilon_{LUMO}$ enerji yarılmalarının değerinin azalması ile HOMO ve LUMO arasındaki karşılıklı etkileşim güçlenir, onların birbirleriyle örtüşmesi artar ve reaksiyon sınır orbitalleri ile belirlenir. Reaksiyonun yönü sınır orbitallerinde elektron yoğunluğunun ($q_{\mu, HOMO} = 2 c_{\mu}^2_{LUMO}$) paylaşılması ile belirlenir. Kimyasal reaksiyon, sınır orbitallerinde en çok elektron yoğunluğuna sahip olan atomların arasında kimyasal bağın oluşması yönünden gerçekleşir. Halojenlerin alkenlere elektrofil katılma reaksiyonlarında halojen (akseptör) alkenin (donör) HOMO da elektron yoğunluğu daha çok olan merkeze (çifte bağa) katılır. Alkenin yüksek enerjili moleküler orbitalinde elektron yoğunluğunun paylaşılması araştırılarak halojenin saldırısının yönünü belirlemek mümkündür. Böylelikle, halojenlerin gergin yapıli alkenlere elektrofil katılma reaksiyonlarında bölge ve yön seçiciliğinin belirlenmesinde alkenin yüksek enerjili moleküler orbitalinde elektron yoğunluğunun dağılımını gösteren diyagramların hesaplanması önemli rol oynar.

1.6.3. Moleküler Elektrostatik Potansiyelin Hesaplanması Metodu

Elektrofil katılma reaksiyonlarında halojenin alkene saldırısının yönünü ve yerinin belirlenmesinde en doğru ve geniş kullanılan metotlarından biri de alkenin moleküler elektrostatik potansiyelinin (MESP) hesaplanmasıdır[105]. MESP metodunun yardımı ile alkenin halojen ile maksimum derecede karşılıklı etkileşime sahip olan bölgesi belirlenir. Molekülün elektrostatik potansiyeli $U(r_i)$ aşağıdaki gibi hesaplanır ve harita şeklinde gösterilir.

$$U(r_i) = - \int \frac{P(r_i)}{r_i} dr + \sum \frac{Z_{\mu}}{r_{\mu i}} \quad (18)$$

Burada, $P(r_i)$ - molekülün elektron yoğunluğunun paylaşılma fonksiyonu, r_i - potansiyelin hesaplandığı mesafe, Z_{μ} - atom yüküdür. Bu denklemde birinci bileşen elektron çekim gücünü, ikinci bileşen ise çekirdeğin itme gücünü ifade eder. Molekülün yüklü parçacığı (proton) ile aynı karşılıklı etkileşime sahip olan noktaların çizgilerle birleştirilmesi potansiyelin haritasını verir. $U(r_i)$ -fonksiyonunun minimumuna bakılarak halojenin alkene saldırısının yönü ve yeri belirlenir. İfade ettiğimiz gibi, molekülün MESP

özellikle, kuantum kimyasının DFT metotları ile hesaplanır. Molekülün MESP'i bir çok minimuma ve maksimuma sahip ve topoloji değişmelerinin dikkate alındığı bir yüzeydir. Alkenlerin MESP'inin yüzeyinde her bir π -bağı lokal minimuma sahiptir. Molekülün MESP'inin yüzeyinde, piramitleşmiş ve farklı konfigürasyonlu π -bağlarına karşılık gelen minimumların derinlikleri farklıdır. Alkenin MESP'inin yüzeyinde büyük potansiyelli bölgeler elektrofilin saldırısının yönlendirilmesinde önemli rol oynar. Yani, elektrofil MESP'inin yüzeyinde en büyük potansiyele (en derin minimuma) sahip bölgeye saldırır. Buna göre de, alkenin MESP'inin yüzeyinin hesaplanması halojenin elektrofil katılma reaksiyonunda bölge ve yön seçiciliğini önceden tahmin etmeye imkan sağlar. Bu metot bir çok reaksiyonlarda yön ve bölge seçiciliğinin belirlenmesinde de etkili bir metottur [1, 97].

1.6.4. Ara Ürünlerin Kararlılığına Göre Elektrofil Katılma Reaksiyonlarında Yön ve Bölge Seçiciliğinin Belirlenmesi

Halojenlerin alkenlere elektrofil katılma reaksiyonları, reaksiyonun ilk basamağında oluşan, alken...halojen moleküler kompleksler (yükün göç etmesi ile meydana gelen kompleksler) üzerinden meydana gelir. Alken...halojen moleküler kompleksinin yapı ve kararlılığı, özellikle alkenin yapı ve özelliğine bağlıdır. Sınır orbitaller teorisine göre, alkenin (donorun) yüksek enerjili (HO) ve halojenin düşük enerjili (LU) moleküler orbitallerinin karşılıklı etkileşimi alken...halojen moleküler kompleksinin meydana gelmesinde önemli rol oynar[1, 101].

$HOMO_{alken} - LUMO_{halojen}$ karşılıklı etkileşimini kuvvetlendiren, orbitallerin birbirini maksimum derecede örtüşmesini ve alkenden halojen'e yükün göç etmesini sağlayan faktörler alken...halojen moleküler kompleksinin kararlılığının artmasına sebep olur. (18) denkleminde görüldüğü gibi, $\epsilon_{HOMO} - \epsilon_{LUMO}$ enerji yarılmalarının azalması ve alkenin HOMO-da elektron yoğunluğunun ($q_{\mu,HOMO}$) artması ile alken...halojen moleküler kompleksinin kararlılığı artar. Böylece, kararlı alken...halojen moleküler kompleksi halojenin alkenin HOMO da elektron yoğunluğu ($q_{\mu,HOMO}$) daha çok olan yönden saldırısı ile meydana gelmelidir. Halojenin farklı konfigürasyonlu çifte bağına sahip olan alkenin, HOMO-da elektron yoğunluğu daha çok olan çifte bağına katılması ile meydana gelen alken...halojen moleküler kompleksi daha kararlı olmalıdır. Diğer yandan, halojenlerin alkenlere elektrofil katılma reaksiyonları en kararlı ara ürünlerin (intermediatın) meydana

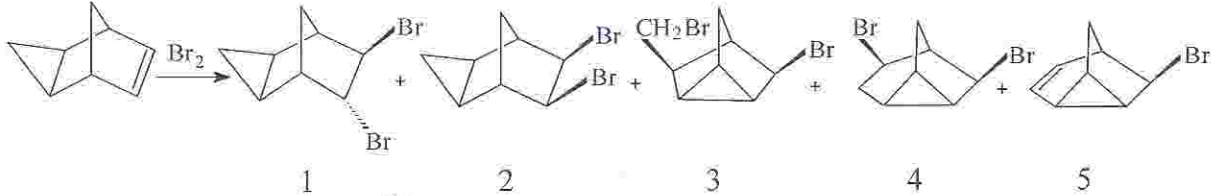
gelmesi yönünde ilerler. Yani, halojenin alkenin farklı konfigürasyonlu çifte bağda farklı yönlerden katılması ile meydana gelen alken...halojen moleküler komplekslerinin termodinamik kararlılığının araştırılması katılma reaksiyonlarında yön ve bölge seçiciliği hakkında fikir söylemek için büyük öneme sahiptir. Alken...halojen moleküler kompleksinin kararlılığı elektron faktörleri ile birlikte, sterik faktörlere de bağlıdır. Buna göre, alken...halojen moleküler kompleksinin kararlılığı araştırılırken sterik faktörlerde dikkate alınmalıdır. Moleküler kompleksin meydana gelmesinde $HOMO_{alken}-LUMO_{halojen}$ karşılıklı etkileşiminin etkili olması için halojenin alkenin çifte bağına saldırısı sterik bakımdan engellenmemelidir. Yani, orbitallerin karşılıklı etkileşiminin etkili olması için halojenin alkene saldırısında herhangi bir zorlukla karşılaşmamalıdır. Alken...halojen moleküler komplekslerinin yapı ve kararlılığının araştırılması katılma reaksiyonlarında sterik faktörlerin etkisi hakkında da bilgi alınmasına imkan sağlar. Alken...halojen moleküler komplekslerinin heterolitik parçalanması sonucunda meydana gelen köprülü halojenyum iyonlarının termodinamik kararlılığının hesaplanması halojenin alkene yaklaşma yolunun ve katılma merkezinin belirlenmesinde önemli rol oynar. Böylelikle, halojenlerin gergin yapıli alkenlere elektrofil katılma reaksiyonlarının araürünlerinin (alken...halojen moleküler komplekslerinin ve halojenyum iyonlarının) termodinamik kararlılığının ve yapısının araştırılarak reaksiyonun yönü ve bölge seçiciliği hakkında geniş bilgi edinmek mümkündür.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1 Gergin Yapılı Siklik Alkenlere Bromun Elektrofil Katılma Reaksiyonunun Mekanizmasının ve Sterokimyasının Teorik İncelenmesi

2.1.1 Brom Molekülünün Exo-trisiklo[3.2.1.0^{2,4}]okta-6-en Molekülüne Elektrofil Katılma Reaksiyonunun Mekanizmasının ve Sterokimyasının Kuantum Kimyası Bakımından Araştırılması

Brom molekülünün exo-trisiklo[3.2.1.0^{2,4}]okta-6-en molekülüne elektrofil katılma reaksiyonunda iki normal katılma ürünü: 6-exo-7-endo-dibrom-exo-trisiklo[3.2.1.0^{2,4}]oktan(1), 6-exo-7-exo-dibromo-exo-trisiklo[3.2.1.0^{2,4}]oktan (2) ve üç iskelet izomerleşmesi ürünü: 5-exo-brom-3-exo-bromometiltrisiklo[2.2.1.0^{2,6}]heptan(3), 4-exo-6-exo-dibromotrisiklo[3.2.1.0^{2,7}]oktan(4), 6-exo-bromotrisiklo[3.2.1.0^{2,7}]okta-3-en (5) oluşur [70].



Şekil 13. Exo-trisiklo[3.2.1.0^{2,4}]okta-6-en molekülüne bromun elektrofil katılma reaksiyonunun ürünleri

Reaksiyonun iç mekanizmasının ve sterokimyasal özelliklerinin belirlenmesi için araürünlerin (intemediatların) geometrisi ve elektron yapılarının ayrıntılı araştırılması oldukça önemlidir. Bu araştırmalar iyonların katyon merkezleri ile siklopropan halkasının karşılıklı etkileşmesinin önemini ve iskelet izomerleşmesinin sebeplerinin daha iyi anlaşılmasına imkan sağlar. Aynı zamanda teorik araştırmalar diğer reaksiyonlardan (bromun norbornodiene, bisiklo[2.2.2]okta-2,5-diene ve bisiklo[3.2.2]nona-6,8-diene katılma reaksiyonlarından) farklı olarak normal katılma ürünlerinde (1 ve 2) oluşmasının sebeplerinin açıklanması için önemlidir. Katılma reaksiyonlarında brom molekülünün saldırısında yön seçiciliğinin ve onun sebeplerinin araştırılması reaksiyonun mekanizması ve sterokimyası hakkında ki düşüncelerin geliştirilmesi için de önemlidir. Bunun yanında, 5-exo-brom-3-exo-bromometiltrisiklo[2.2.1.0^{2,6}] heptan (3) ürününün hangi katyon (klasik

exo-bromonyum katyonun, yoksa bu katyonun Vaqner-Meerveyn düzenlenmesi ile çevrildiği katyonun) üzerinden meydana geldiği tartışma konusudur.

Bromun exo-trisiklo [3.2.1.0^{2,4}] okta-6-en (exoTCO) elektrofil katılma reaksiyonunun mekanizmasının ve sterokimyasını ayrıntılı öğrenmek ve açıklamak için exoTCO molekülünün ve katılma reaksiyonunun intermediatlarının (moleküler komplekslerin ve intermediatların) geometrisi ve elektron yapıları kuantum kimyasının metotları ile araştırılmıştır .

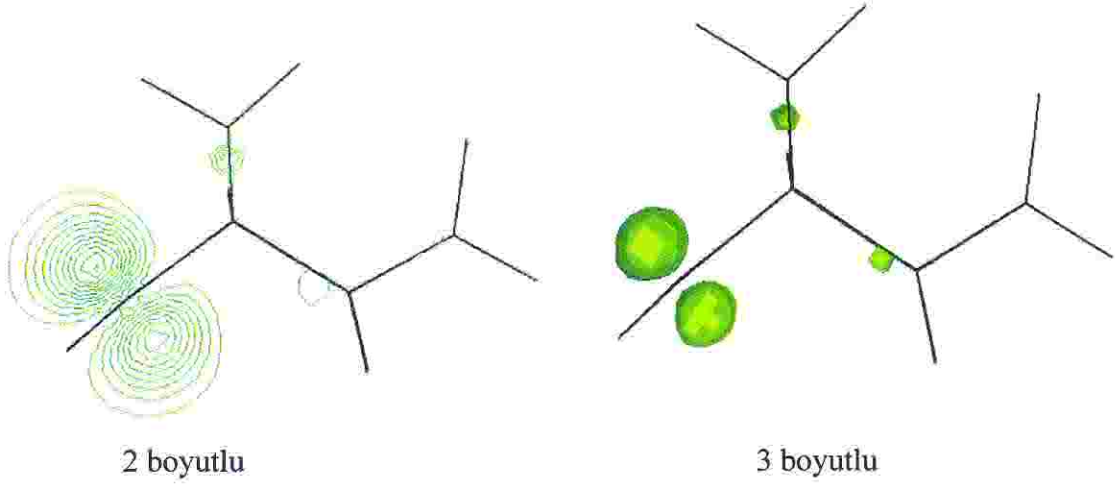
Exo-trisiklo[3.2.1.0^{2,4}]okta-6-en (exoTCO) geometrik yapısı Density Function Teori (DFT) ile Lee-Yang-Pparr korelasyon fonksiyonu (LYP) ve Perdew-Wang's 91 fonksiyonu (PW91) ile araştırılmıştır. Bütün hesaplamalar 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) bazisleriyle yapılmıştır. ExoTCO...Br₂ moleküler komplekslerinin geometrisi B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile optimize edilmiş ve onların kararlı konfigürasyonları belirlenmiştir. Katyonik ara ürünlerin geometrik yapıları B3LYP ve B3PW91 metotları ile 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) bazisleri kullanılarak araştırılmış ve onların kararlılıkları değerlendirilmiştir. ExoTCO molekülünün elektron ve geometrik yapısı DFT metotları ile araştırılarak çifte bağın piramitleşme parametreleri (ϕ ve χ açıları) hesaplanmış (Tablo 1.) ve çifte bağın endo piramitleştiği belirlenmiştir. Hesaplamalar exoTCO molekülünün çifte bağının norbornedien molekülünün çifte bağına göre daha çok piramitleştiğini göstermektedir.

Tablo 1. Exo-trisiklo[3.2.1.0^{2,4}]okta-6-en (exoTCO) molekülünün sınır orbitallerinin (ϵ_{HOMO}), çifte bağının uzunluğunun ($r_{\text{C-C}}$) ve piramitleşme açılarının (ϕ ve χ) hesaplanmış değerleri

Metot	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	$r_{\text{C-C}}$	ϕ	χ
B3LYP/6311G(d,p)	-6.504	0.191	1.338	4.326	5.338
B3LYP/6311++G(d,p)	-6.558	0.245	1.339	4.369	5.412
B3PW91/6311G(d,p)	-6.531	0.163	1.337	4.384	5.578
B3PW91/6311++G(d,p)	-6.585	0.055	1.338	4.964	5.592

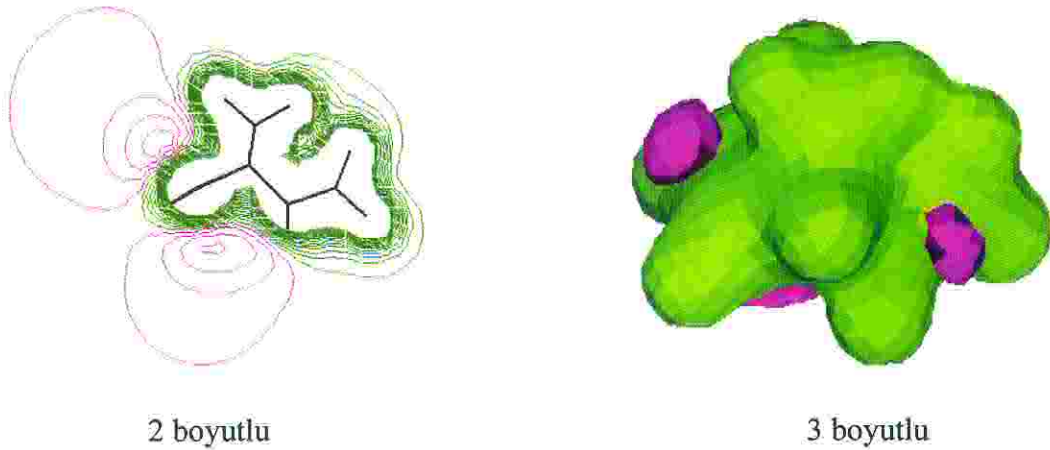
Molekülün yüksek enerjili moleküler orbitalinin yapısı incelenmiş ve elektron yoğunluğunun ($q_{\mu,\text{HOMO}}$) iki ve üç boyutlu diyagramları hesaplanmıştır (Şekil 14). Şekilden de görüldüğü gibi HOMO orbitali en çok endo piramitleşmiş çifte bağda lokalleşmiş ve bağın exo yüzünde elektron yoğunluğu ($q_{\mu,\text{HOMO}}$) endo yüzündekinden daha fazladır.

Buna göre, bromun exoTCO molekülüne elektrofil katılma reaksiyonu yön seçiciliğiyle gerçekleşir ve brom alkenin çifte bağına exo yönden bağlanır.



Şekil 14. Exo-trisiklo[3.2.1.0^{2,4}]okta-6-en molekülünün HOMO orbitalinin 2 ve 3 boyutlu diyagramları (B3LYP/6311++G(d,p))

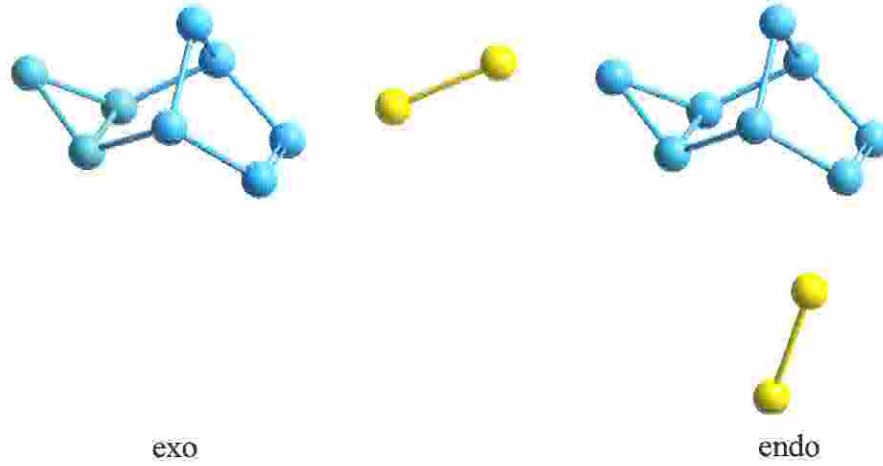
Yukarda da bahsettiğimiz gibi, halojen molekülünün alkene saldırısının yönünü belirlemek için yararlanılan en doğru metotlardan biri moleküler elektrostatik potansiyelin (MESP) hesaplanmasıdır. Hesaplamalar sonucu molekülün MESP'inin yüzeyinde en büyük eksi potansiyel çifte bağın exo yüzünde olduğunu gösterir. Yani, molekülün MESP'inin hesaplanması da bromun saldırısının çifte bağın exo yüzünden gerçekleştiğini gösterir.



Şekil 15. Exo-trisiklo[3.2.1.0^{2,4}]okta-6-en molekülünün elektrostatik potansiyelinin (MESP) diyagramı (kcal/mol) (B3LYP/6311++G(d,p))

Elektrofil katılma reaksiyonlarının ilk basamağında meydana gelen moleküler komplekslerin kararlılığını ve yapısını belirlemek için exoTCO-Br₂ sistemi ayrıntılı bir

şekilde araştırılmıştır. ExoTCO-Br₂ sisteminin çeşitli konfigürasyonlarının geometrik yapıları B3LYP/6311++G(d,p) metodu ile tam optimize edilerek sistemin minimum enerjili iki kararlı konfigürasyonu belirlenmiştir. En kararlı konfigürasyon bromun exoTCO molekülünün çifte bağına exo yönden katılması ile meydana gelen exoTCO...Br₂(exo) moleküler kompleksine karşılıktır. Diğer kararlı konfigürasyon ise,



Şekil 16. Exo-TCO... Br₂(exo) ve exoTCO... Br₂(endo) moleküler komplekslerinin optimize edilmiş geometrik yapıları

bromun çifte bağa endo yüzden saldırısıyla meydana gelen exoTCO... Br₂(endo) kompleksine karşılıktır. Moleküler komplekslerin hesaplanmış stabilleşme enerjisi (ΔE), denge mesafesi (R) ve diğer özellikleri Tablo 2' de verilmiştir.

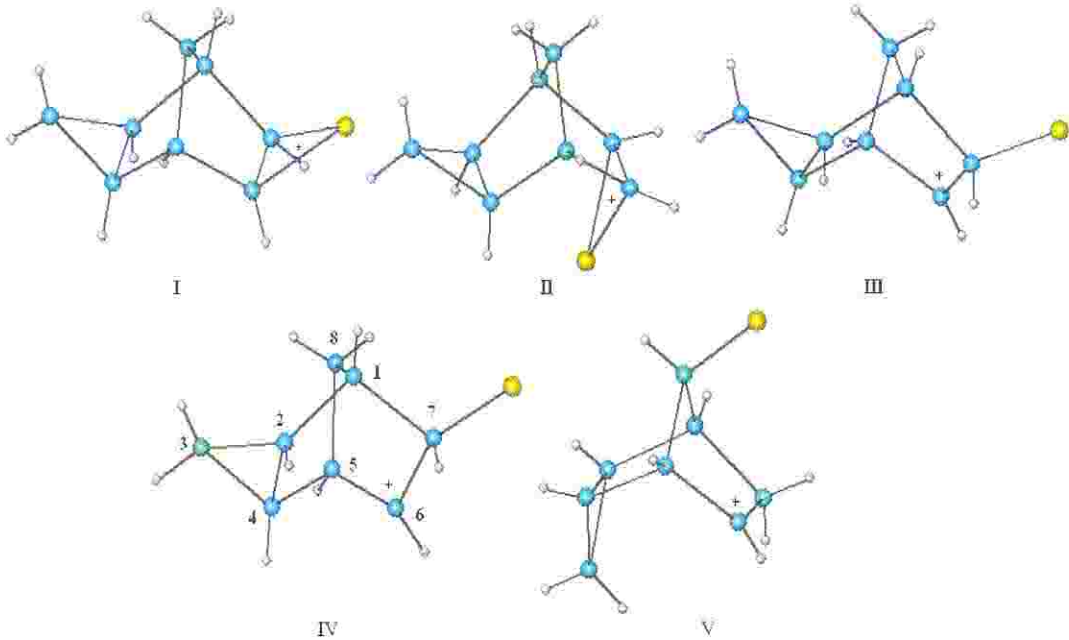
Tablo 2. Exo-TCO...Br₂(exo) ve exo-TCO...Br₂(endo) moleküler komplekslerinin hesaplanmış özellikleri (B3LYP/6311++G(d,p))

Moleküler kompleks	Stabilleşme enerjisi (kcal/mol)	Aralık mesafesi, R (Å)	R _{Br-Br} (Å)	exoTCO'dan Br ₂ aktarılan yük (e)
exoTCO...Br ₂ (exo)	4.792	2.856	2.407	0.049
endoTCO...Br ₂ (endo)	3.242	3.014	2.384	0.028

Tablo 2. dende görüldüğü gibi, exo moleküler kompleks 1.55 kcal/mol endo kompleksden daha karardır. Reaksiyon daha kararlı araürünlerin (intermediatlar) meydana gelmesi yönünde gerçekleşir. Yani, reaksiyon exo moleküler kompleksin meydana gelmesi yönünde ilerler ve exo yön seçiciliği ile gerçekleşir.

Exo moleküler kompleksin endo komplekse göre kararlılığının artmasında ve exo yön seçiciliğinin belirlenmesinde sterik ve elektron faktörler büyük öneme sahiptir. ExoTCO molekülünde metilen köprüsünün hidrojen atomunun oluşturduğu sterik engel etilen köprüsünün hidrojen atomlarının sterik engelinden daha azdır. Exo kompleksin meydana gelmesi sterik bakımdan daha az engellenmiştir. Çifte bağın exo yüzünde elektron yoğunluğu endo yüzündekinden daha çoktur. Buna göre, exo moleküler kompleksin meydana gelmesinde çifte bağın exo yüzünden gerçekleşen $HOMO_{TCO} - LUMO_{Br_2}$ karşılıklı etkileşimi endo yüzünden gerçekleşen etkileşime göre daha kuvvetli olur ve exo kompleksin kararlılığı artar.

ExoTCO... Br₂ (exo) moleküler kompleksinde brom molekülü kısmen polarlaşmıştır ve brom atomları arasındaki uzaklık normal brom molekülünün bağ uzunluğuna göre daha büyüktür (Tablo 2). Bu kompleksin heterolitik parçalanması sonucunda köprülü exo-bromonyum katyonu meydana gelir. Köprülü exo-bromonyum katyonun ve onun izomerlerinin geometrisi ve elektron yapıları DFT metodu ile araştırılmış ve kararlılıkları belirlenmiştir.



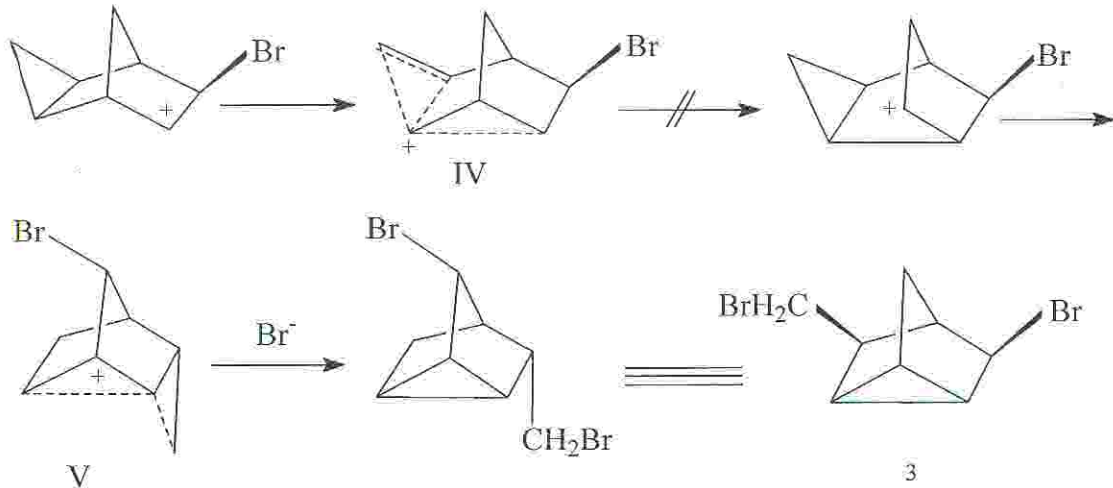
Şekil 17. Bromun exoTCO molekülüne elektrofil katılma reaksiyonunun kation intermediatlarının optimize edilmiş geometrileri(B3LYP/6-311G(d,p))

Kasyon intermediatların geometrik yapıları DFT/B3LYP ve /B3PW91 metotları ve 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) bazisleriyle incelenmiştir ve onların kararlılıkları değerlendirilmiştir.

Tablo 3. Kasyon intermediatların hesaplanmış enerjileri

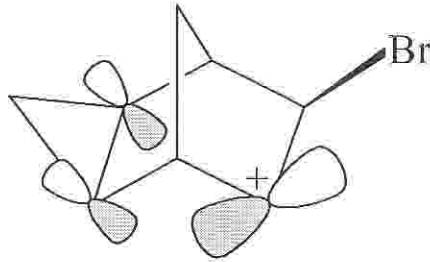
Kasyonlar	E_{tam} (kcal/mol)			
	B3LYP/6-311G(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p)	B3PW91/6-311G(d,p)	B3PW91/6-311G(d,p)
I	1.971	1.885	2.365	3.403
II	9.773	9.659	10.287	10.802
III	7.380	7.231	9.697	8.636
IV	0.0	0.0	0.0	0.0
V	15.448	14.751	16.729	14.239

Teorik araştırmaların sonuçlarına göre, köprülü exo-bromonyum kasyonu (I) endo-bromonyum kasyonuna (II) göre daha karardır. Bu sonuçlarda, elektrofil katılma reaksiyonunda exo yön seçiciliği ile gerçekleştiğini destekliyor. Köprülü exo-bromonyum (I) ve açık yapılı bromokarbonyum (III) iyonlarının kararlılığı çok az farklı ve bu iyonların dinamik dengede olmaları söz konusudur. Nonklasik kasyon (IV) bu iyonlardan daha karardır. Bu sonuçlar, 6-trisiklo[3.2.1.1.0^{2,4}]oktil kasyonu için literatürde elde edilmiş sonuçlarla uyumludur [1, 26]. V kasyonu exo-bromonyum ve nonklasik kasyonlardan daha kararsızdır. Buna göre de, exo-bromonyum (veya nonklasik) kasyonunun Vaqner-Meerveyn düzenlenmesi sonucunda V kasyonuna çevrilmesi mümkün değildir. Bundan dolayı, 5-exo-brom-3-exo-bromometil-siklo[2.2.1.0^{2,4}]heptan(3) molekülünün V kasyonu üzerinden meydana gelmesi mümkün değildir (Şekil 18).



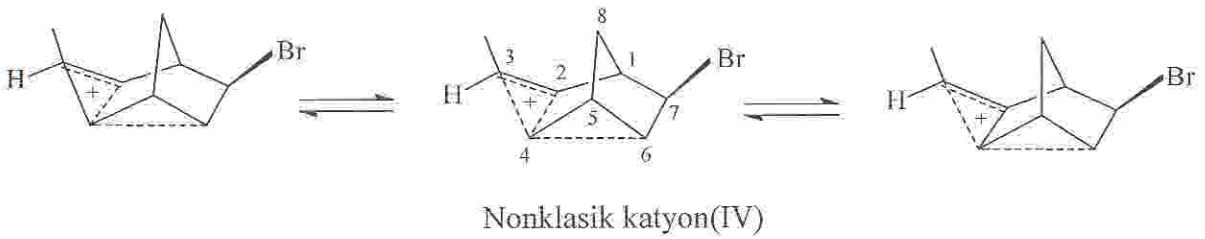
Şekil 18. Reaksiyonun V kasyonu üzerinden gerçekleşmeyeceğini gösteren mekanizma

Kasyon intermedialardan en kararlısı nonklasik katyondur(IV). Siklopropan halkası bir çok durumlarda çifte bağ (alken) gibi davranır [103]. Nonklasik iyonda (IV) siklopropan halkasının elektron bulutunun kasyon merkezi ile karşılıklı etkileşerek artı yükün delokallaşmasına ve kasyonun kararlılaşmasına neden olur. Nonklasik iyonun C6 kasyon merkezinin boş P orbitali ile siklopropan halkasının orbitalleri (özellikle, C4 karbon atomunun orbitalleri) arasında gerçekleşen σ tipli karşılıklı etkileşim (homokonjugasyon) sonucunda iyonun kararlılığı artar.



Şekil19. Nonklasik karbokatyonda C6 kasyon merkezinin boş P orbitali ile siklopropan halkasının orbitalleri arasındaki σ tipli karşılıklı etkileşim

Çok merkezli nonklasik katyonda (IV) gerçekleşen bu karşılıklı etkileşimler sonucunda kasyonun yapısında belirli değişiklikler meydana gelir.Yani, nonklasik katyonda (IV) C1-C2 normal tek katlı bağın uzunluğuna göre C2–C4, C3–C4 ve C4–C5 bağının uzunluğu artmıştır, C2–C3 ve C5–C6 bağının uzunluğu ise azalmıştır. Tablo 4’ de bağların hesaplanmış uzunlukları gösterilmiştir.



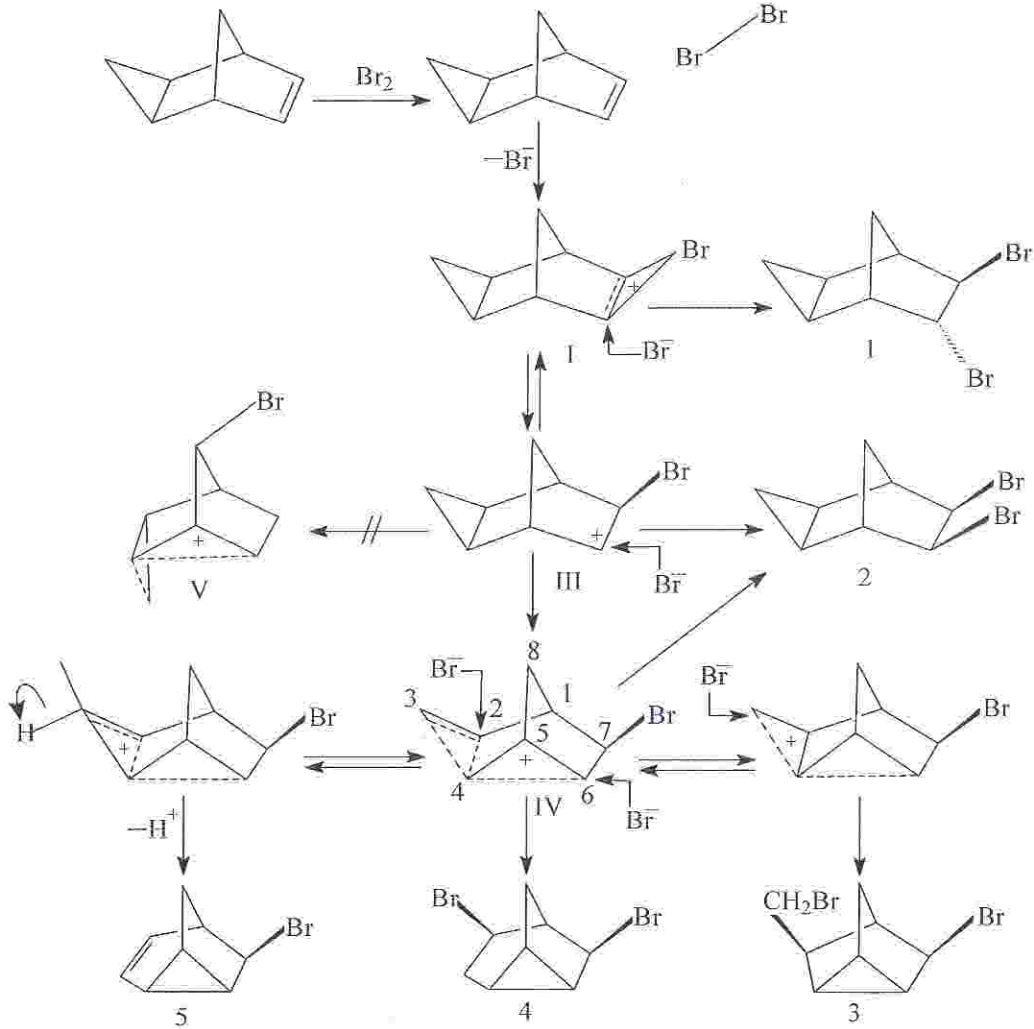
Şekil 20. Nonklasik kasyonun(IV) yapısı

Tablo 4. Nonklasik kationun çeşitli metotlarla ve 6-311++G(d,p) bazisinde hesaplanmış bağ uzunlukları

	C1-C2	C2-C3	C2-C4	C3-C4	C4-C5	C4-C6	C5-C6
B3LYP	1.536	1.428	1.645	1.631	1.565	1.730	1.453
B3PW91	1.529	1.425	1.637	1.621	1.561	1.700	1.451

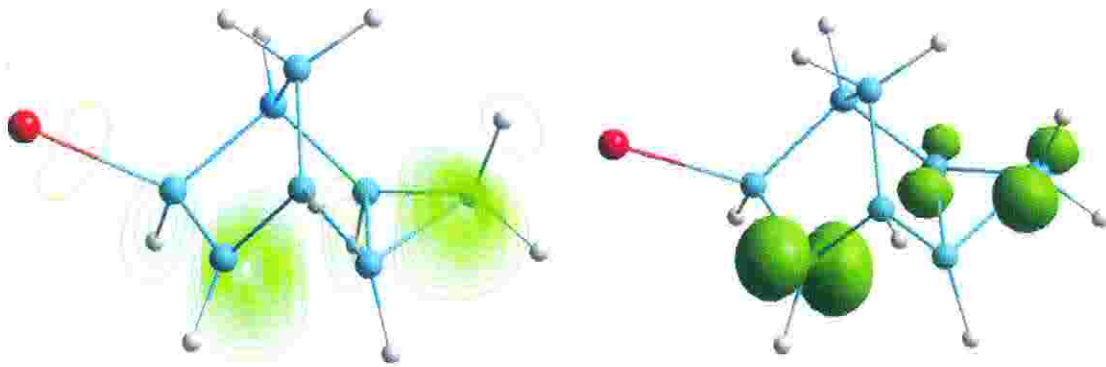
Görüldüğü gibi nonklasik katyonda (IV) C2–C4 ve C3–C4 bağları kırılmaya C4–C6 bağı ise meydana gelmek üzeredir. Bromit anyonunun (Br^-) çok merkezli nonklasik kationunun (IV) farklı merkezlerine saldırısı sonucunda farklı reaksiyon ürünleri meydana gelir. Diğer yandan, C3–H bağının uzunluğu ve hidrojen atomunun yükü artmıştır. Yani, C3 karbon atomuna bağlanmış hidrojenin proton (H^+) şeklinde ayrılması kolaylaşmıştır.

Teorik araştırmaların sonuçlarına göre bromun exoTCO molekülüne elektrofil katılma reaksiyonunun meknizmi şekil 21’de gösterilmiştir.



Şekil 21. Bromun exoTCO molekülüne elektrofil katılma reaksiyonunun meknizması

Nonklasik (IV) ve köprülü exo-bromonyum (I) iyonlarının enerjilerinin farkı azdır. Bu katyonların kararlılıkları arasında az bir fark olduğuna göre (katyonlar dinamik dengede olduklarına göre) reaksiyon ortamında her iki katyonun olması söz konusudur. Halojenlerin alkenlere elektrofil katılma reaksiyonlarında trans ürünler özellikle köprülü halojenyum iyonları üzerinden meydana gelir. Görüldüğü gibi, 6-exo-7-endo-dibromo-exo-trisiklo[3.2.1.0^{2,4}]oktan (1) molekülü bromit (Br⁻) anyonunun köprülü exo-bromonyum iyonunun (I) katyon merkezine endo yönden katılması ile meydana gelir. Cis ürünler kural olarak, klasik halojenyum katyonları üzerinden meydana gelir. 6-exo-7-exo-dibrom-exo-trisiklo[3.2.1.1.0^{2,4}]oktan(2) molekülünün meydana gelmesi bromit anyonunun klasik bromokarbonyum iyonunun (III) katyon merkezine exo yönden saldırısı ile gerçekleşir. Bu ürün aynı zamanda bromit iyonunun nonklasik katyonunun (IV) C6 katyon merkezine saldırısı sonucunda da meydana gelir. Çok merkezli nonklasik katyonda (IV) C3, C6 ve C2 karbon atomları en çok yüke sahip olan merkezlerdir. Nonklasik katyonun (IV) LUMO orbitalinin analizi, bu orbitalin ağırlıklı olarak C-2, C-3 ve C-6 atomlarının orbitallerinden oluştuğunu göstermektedir. Yani, nonklasik katyonun LUMO orbitalinin loblarının en fazla C-6, C-3 ve C-2 karbon atomlarında olduğu gözlenmektedir. Dolayısıyla, nonklasik karbokatyona nükleofilin (bromit anyonunun) saldırısı bu karbon atomlarından gerçekleşir ve farklı reaksiyon ürünleri oluşur.



Şekil 22. Nonklasik karbokatyonun(IV) LUMO orbitalinin 2 ve 3 boyutlu diyagramları

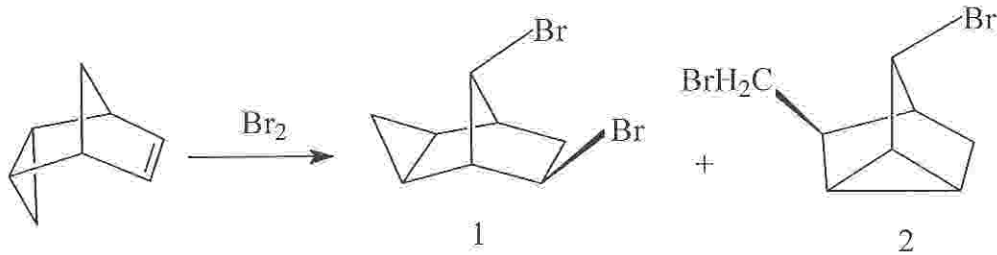
Bromit anyonunun nonklasik katyonun (IV) C3 katyon merkezine saldırısı, zayıflamış C3-C4 bağının kırılması ve C4-C6 bağının oluşması ile 5-exo-brom-3-exo-bromometiltrisiklo[2.2.1.0^{2,6}]heptan (3) ürününü meydana gelir. Nonklasik katyonun (IV)

C2 merkezine bromit anyonunun nükleofil saldırısı sonucunda zayıf C2-C4 bağının kırılması ve C4-C6 bağının oluşması ile 4-exo-6-exo-dibromotrisiklo[3.2.1.0^{2,7}]oktan (4) ürünü meydana gelir. Nonklasik katyondan (IV) hidrojenin proton (H⁺) şeklinde ayrılması ile 6-exo-bromotrisiklo[3.2.1.0^{2,7}]okta-3-en (5) molekülü oluşur.

Böylelikle, bromun exo-trisiklo[3.2.1.0^{2,4}]okta-6-en (exoTCO) molekülüne elektrofil katılma reaksiyonunun teorik araştırılması sonucunda önemli sonuçlar elde edilmiştir. ExoTCO molekülünün çifte bağı endo piramitleşmiştir. Katılma reaksiyonunda exo yön seçiciliğinde elektron ve sterik faktörler önemli rol oynamaktadır. Kararlılıkları çok az farklı olan klasik ve nonklasik iyonlar dinamik dengededirler. Ancak, nonklasik katyon daha ağırlıklıdır. Köprülü exo-bromonyum ve nonklasik katyonlar Vaqner-Meerveyn düzenlenmesi ile oluşan V katyonundan daha kararlıdır. Normal katılma ürünleri (trans-ve cis-ürünler), klasik katyonların üzerinden meydana gelir. Cis ürünün nonklasik katyon üzerinden de meydana gelmesi mümkündür. İskelet izomerleşmesi ürünleri çokmerkezli nonklasik katyon üzerinden meydana gelir.

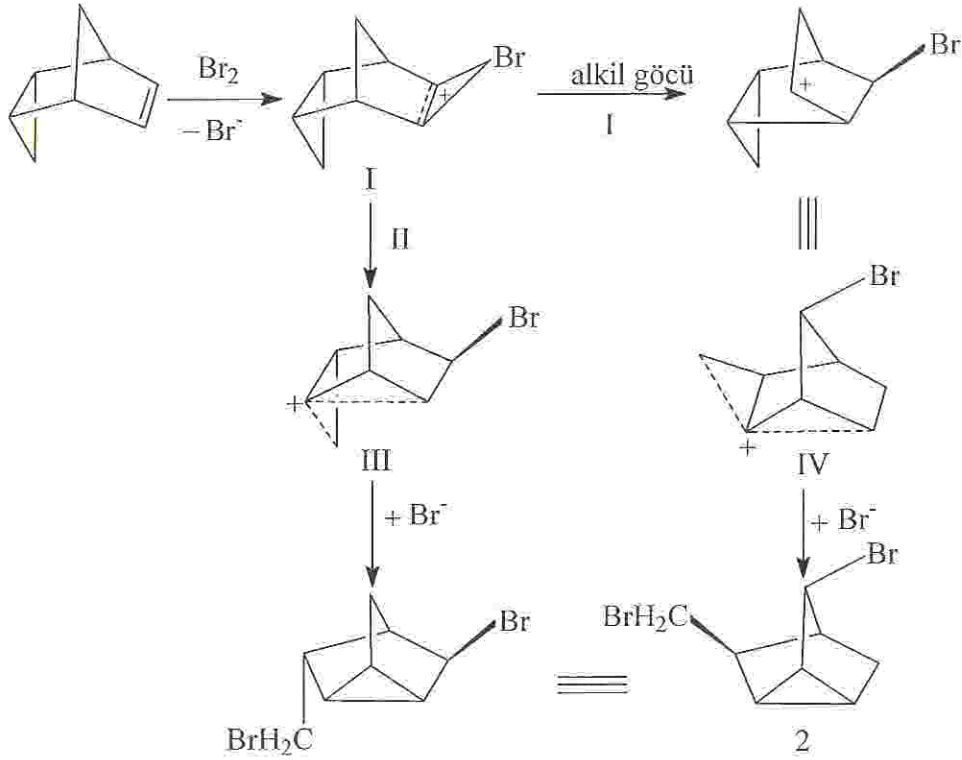
2.1.2 Brom Molekülünün Endo-trisiklo[3.2.1.0^{2,4}]okta-6-en Molekülüne Elektrofil Katılma Reaksiyonunun Mekanizmasının ve Sterokimyasının Kuantum Kimyası Bakımından Araştırılması

Bromun endo-trisiklo[3.2.1.0^{2,4}]okta-6-en (endoTCO) elektrofil katılma reaksiyonunda iki iskelet izomerleşmesi ürünleri, 6-exo-8-anti-dibromo-exo-trisiklo[3.2.1.0^{2,4}]oktan(1) ve 5-exo-brom-3-endo-bromometiltrisiklo[2.2.1.0^{2,6}] heptan (2) den meydana gelir [70].



Şekil 23. Endo-trisiklo[3.2.1.0^{2,4}]okta-6-en molekülüne bromun elektrofil katılma reaksiyonunun ürünleri

Reaksiyon ürünlerinin meydana gelme mekanizmasının ve sterokimyasının inceliklerini bütün ayrıntılarıyla araştırılması oldukça önemlidir. Çünkü 2 ürününün oluşma reaksiyonunun şekil 24'de gösterilen yönlerden hangisi ile gerçekleştiği tartışma konusudur. Bundan dolayı, 2 ürününün klasik exo-bromonyum katyonun üzerinden (III), ya da Vaqner-Meerveyn düzenlenmesi sonucunda oluşan katyonun (IV) üzerinden mi meydana geldiği tam olarak bilinmemektedir. Genellikle reaksiyon ürünlerinin klasik yada nonklasik katyon üzerinden meydana geldiği tartışma konusudur. Reaksiyonun exo yön seçiciliğinin nedenlerinin araştırılması ve belirlenmesi son derece önemlidir. Aynı zamanda, bu reaksiyonun, bromun endo-TCO molekülünün exo izomeri ile reaksiyonundan farklı olarak normal katılma ürünlerinin meydana gelmemesinin sebeplerinin araştırılmasında önemli konulardandır. Bu konuları ve reaksiyon mekanizmasını ayrıntılı açıklamak için endo-trisiklo[3.2.1.0^{2,4}]okta-6-en (endoTCO) molekülünün ve onun bromla katılma reaksiyonunun intermediallarının (moleküler kompleks ve katyonların) geometrisi ve elektron yapısı kuantum kimyası metotları ile detaylı araştırılmıştır.



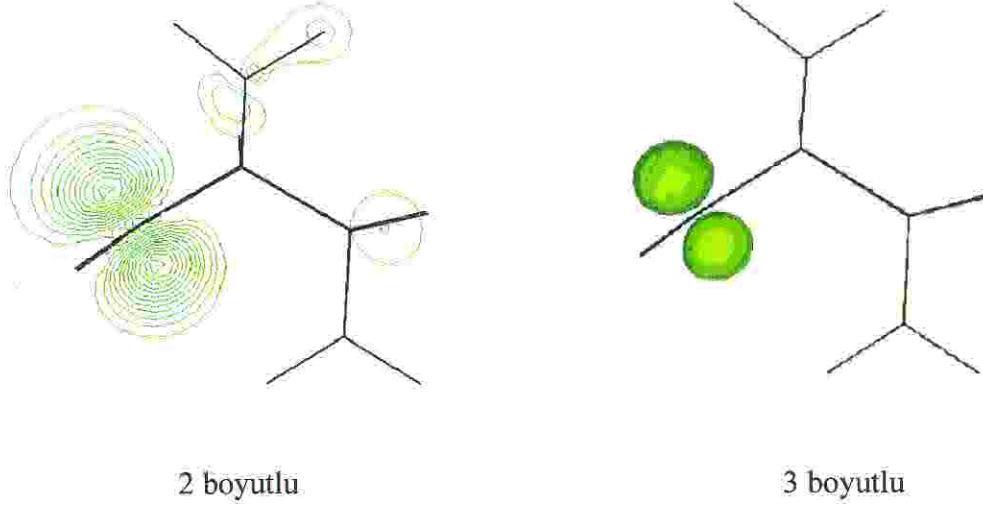
Şekil 24. İki (2) ürününün meydana gelme mekanizması

EndoTCO molekülünün geometrisi DFT/B3LYP ve /B3PW91 metotları ile 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) bazislerinde tam optimize edilerek onun geometrik ve elektron yapısı detaylı araştırılmıştır. Çifte bağın piramitleşme açıları (ϕ ve χ) (Tablo 5) hesaplanarak molekülün endo piramitleştiği belirlenmiştir. EndoTCO molekülü onun izomeri olan exoTCO molekülünden daha çok piramitleşmiştir. (Tablo 1) Bu endoTCO molekülünün exoTCO molekülüne oranla daha gergin yapılı bir molekül olduğunu ve onun çifte bağının daha çok yapısal değişmeye uğradığını gösterir.

Tablo 5. Endo-trisiklo[3.2.1.0^{2,4}]okta-6-en(exoTCO) molekülünün sınır orbitallerinin (eV), çifte bağın uzunluğunun (Å), ve piramitleşme açılarının (derece) hesaplanmış değerleri

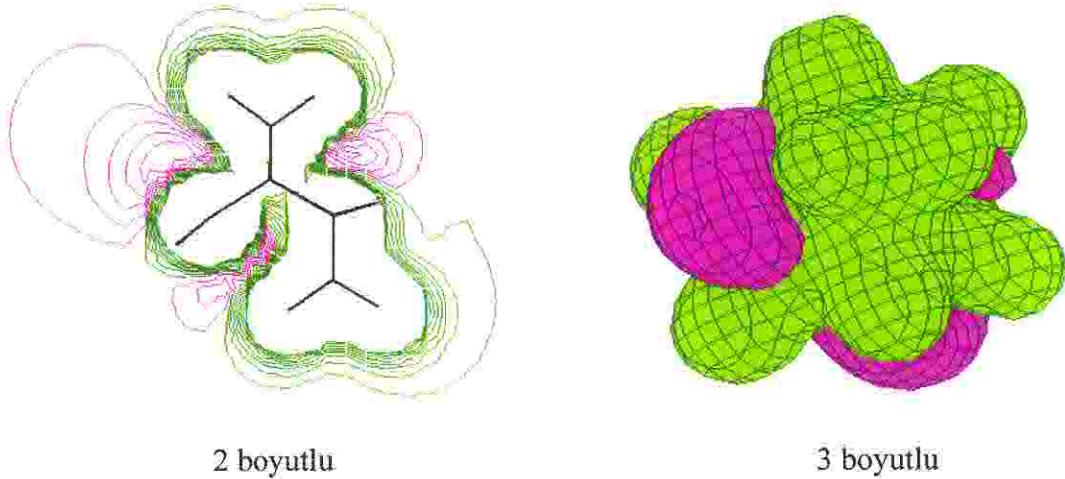
Metot	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	$r_{\text{C-C}}$	ϕ	χ
B3LYP/6311G(d,p)	-6.639	0.191	1.338	5.719	5.886
B3LYP/6311++G(d,p)	-6.694	0.218	1.339	5.687	5.854
B3PW91/6311G(d,p)	-6.667	0.163	1.337	5.833	5.997
B3PW91/6311++G(d,p)	-6.721	0.027	1.338	5.869	6.035

Molekülün çifte bağı endo piramitleştiği için moleküle bromun saldırısı çifte bağın exo yüzünden gerçekleşmeli ve katılma reaksiyonunda exo yön seçiciliği görülmelidir. Molekülün yüksek enerjili moleküler orbitalinin analizi çifte bağın exo yüzde elektron yoğunluğunun ($q_{\mu, \text{HOMO}}$) daha çok olduğunu gösterir. Bromun çifte bağa exo yüzden saldırısı daha etkili olmalıdır ve katılma bu yüzden gerçekleşmelidir.



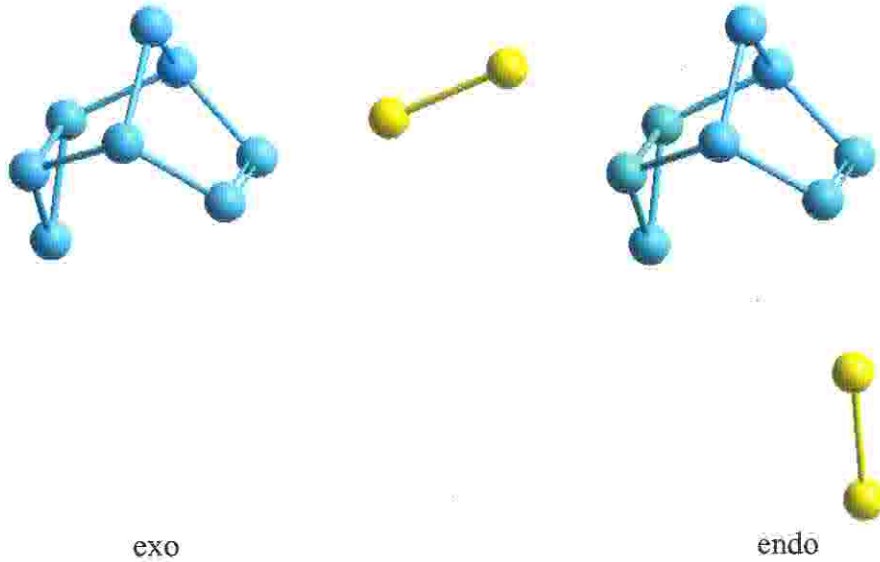
Şekil 25. Endo-trisiklo[3.2.1.0^{2,4}]okta-6-en molekülünün HOMO orbitalinin 2 ve 3 boyutlu diyagramları (B3LYP/6311++G(d,p))

Endo-TCO molekülünün elektrostatik potansiyelinin(MESP) hesaplanmasında en büyük eksi potansiyele (en derin minimuma) sahip olan bölgenin çifte bağın exo yüzü olduğunu gösterir. Böylelikle, molekülün MESP'inin hesaplanması da bromun endoTCO molekülüne saldırısının çifte bağın exo yüzünden gerçekleştiğini gösterir.



Şekil 26. Endo-trisiklo[3.2.1.0^{2,4}]okta-6-en molekülünün elektrostatik potansiyelinin haritası (kcal/mol) (B3LYP/6311++G(d,p))

Bromun endoTCO molekülüne elektrofil katılma reaksiyonunun ilk basamağında meydana gelen moleküler komplekslerin yapı ve kararlılıklarını belirlemek için endoTCO-Br₂ sistemi B3LYP/6311++G(d,p) metodu ile ayrıntılı bir şekilde araştırılmıştır. Sistemin en kararlı konfigürasyonu bromun endoTCO molekülünün çifte bağının exo yüzünden katılması ile meydana gelen endoTCO...Br₂ (exo) moleküler kompleksine karşılık gelir (Şekil 27). Daha az kararlı konfigürasyon ise bromun çifte bağın endo yüzünden saldırısı ile meydana gelen endoTCO...Br₂(endo) moleküler kompleksine uygun gelir. Moleküler komplekslerin hesaplanmış özellikleri tablo 6' da verilmiştir. Görüldüğü gibi, endoTCO...Br₂(endo) moleküler kompleksinin stabilleşme enerjisi çok az ve denge mesafesi büyüktür. Endo kompleks exo komplekse oranla çok kararsızdır. Bunun nedenini aşağıdaki gibi açıklamak mümkündür. EndoTCO molekülünün endo piramitleşmiş çifte bağının exo yüzündeki elektron yoğunluğu ($q_{\mu, \text{HOMO}}$) daha çok olduğundan dolayı bu yüzden gerçekleşen HOMO_{TCO} - LUMO_{Br₂} karşılıklı etkileşimi endo yüzden gerçekleşen etkileşime göre daha kuvvetlidir ve exo kompleksin kararlılığı artar.



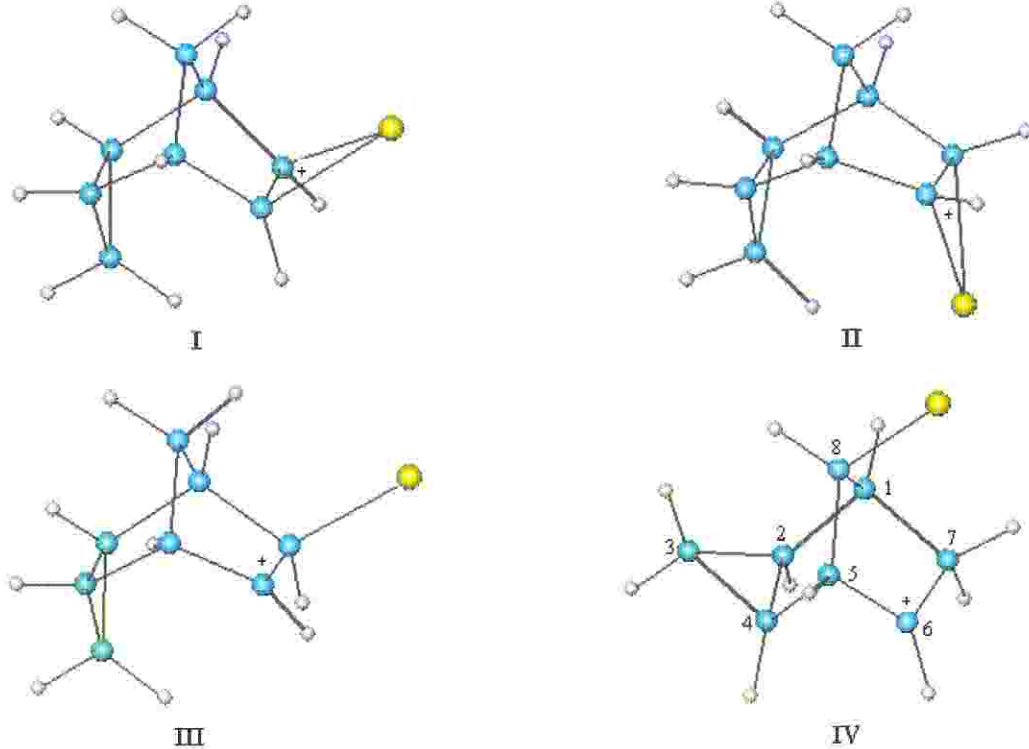
Şekil 27. EndoTCO...Br₂ (exo) ve endoTCO...Br₂ (endo) moleküler komplekslerinin geometrik yapıları

Tablo 6. EndoTCO...Br₂ moleküler kompleksinin hesaplanmış özellikleri (B3LYP/6-311++G(d, p))

Moleküler kompleks	Stabilleşme enerjisi (kcal/mol)	Denge mesafesi R _e (Å)	R _{Br-Br} (Å)	endoTCO'dan Br ₂ aktarılan yük, (e)
endoTCO... Br ₂ (exo)	4.569	2.882	2.398	0.044
endoTCO...Br ₂ (endo)	0.860	3.466	2.348	0.040

Diğer taraftan, endoTCO molekülünde siklopropan halkasının oluşturduğu sterik engel çifte bağın endo yüzünden gerçekleşen moleküller arası karşılıklı etkileşimi engeller ve endo kompleksin kararlılığının azalmasına neden olur. Yani, bromun endoTCO molekülüne çifte bağın endo yüzünden saldırısı sterik engellenmiştir. Bundan dolayı, bromun endoTCO molekülüne saldırısı çifte bağın exo yüzünden olur ve katılma reaksiyonu exo yön seçiciliğiyle gerçekleşir. Böylelikle exo kompleksin endo kompleksden daha kararlı olmasına ve exo yön seçiciliğine neden olan etkenler elektron ve sterik faktörlerdir.

EndoTCO...Br₂ moleküler kompleksinde kısmen polarlaşmış ve uzunluğu artmış brom-brom bağının heterolitik parçalanması sonucunda köprülü exo-bromonyum katyonu meydana gelir. Köprülü exo-bromonyum iyonunun ve onun izomerlerinin (Şekil 28)



Şekil 28. Katyonların optimize edilmiş geometrileri(B3LYP/6-311G(d,p))

geometrisi ve elektron yapısı kuantum kimyasının metotlarıyla araştırılmış ve onların kararlılıkları belirlenmiştir.

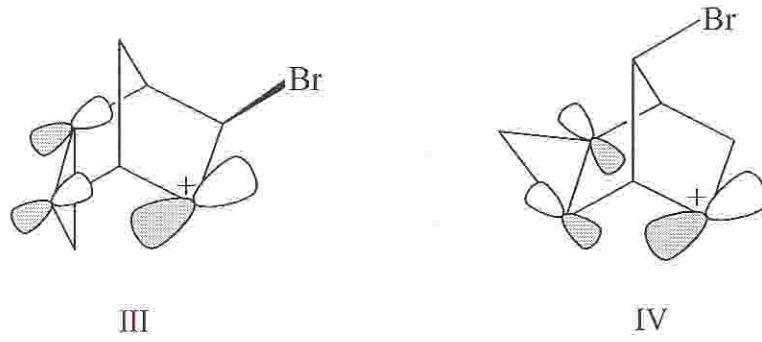
Kasyon intermediatların geometrik yapısının tam optimizasyonu DFT/B3LYP ve /B3PW91 metotları ve 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) bazisleriyle yapılmış ve onların kararlılıkları değerlendirilmiştir. Kasyon intermediatların hesaplanmış nispi (relative)(E_r) enerjileri tablo 7 de verilmiştir.

Tablo 7. Kation-intermediatların hesaplanmış nispi enerjileri

Kasyonlar	E_r (kcal/mol)			
	B3LP/6-311G(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p)	B3PW91/6-311G(d,p)	B3PW91/6-311G(d,p)
I	7.530	6.903	7.530	7.531
II	18.825	18.198	21.963	21.336
III	17.570	16.943	20.708	20.080
IV	0.0	0.0	0.0	0.0

Hesaplamalara göre köprülü exo-bromonyum kasyonu (I) endo-bromonyum kasyonundan daha karardır. Köprülü endo-bromonyum kasyonunun (II) kararsız olmasında siklopropan halkasının oluşturduğu sterik engel önemli rol oynamaktadır. Köprülü endo-bromonyum kasyonunda brom atomu ile metilen grubunun hidrojen atomu arasındaki karşılıklı itme fazladır. Endo-bromonyom kasyonu normal olarak meydana gelemez ve reaksiyon exo-bromonyum iyonunun meydana gelmesi yönünde gerçekleşir. Kuantum kimyasının metotları ile yapılan hesaplamalar köprülü exo-bromonyum kasyonunun (I) klasik bromokarbonyum kasyonundan (III) daha kararlı olduğunu gösterir. Bu sonuçlara göre, köprülü exo-bromonyum ve klasik bromokarbonyum kasyonlarının kararlılıkları için kuantum kimyasının çağdaş metotları ile elde edilmiş sonuçlara uygundur [104, 105]. Kasyon intermediatlardan en kararlısı köprülü exo-bromonyum kasyonunun Vaqner-Meerveyn düzenlenmesi sonucunda oluşan nonklasik katyondur (IV). Böylelikle, bromun endoTCO molekülüne elektrofil katılma reaksiyonunda oluşan en kararlı kasyon nonklasik katyondur ve reaksiyon ürünleri bu kasyon üzerinden meydana gelir. Buna göre de, iki(2) ürünün oluşma reaksiyonu (Şekil 24) birinci(I) yönde, daha kararlı nonklasik kasyon üzerinden gerçekleşmelidir. Nonklasik kasyonun C6 kasyon merkezinin boş P orbitali ile siklopropan halkasının orbitallerinin karşılıklı etkileşimi (homokonjugasyon) sonucunda homoaromatik özelliğe sahip olan sistemin oluşması ile iyonun kararlılığı artar.

İyonun kation merkezinin boş P orbitalinin siklopropan halkasının orbitalleri ile karşılıklı etkileşimde olması için siklopropan halkasının kation merkezine göre, bu karşılıklı etkileşimin gerçekleşmesine imkan sağlayan bir durumda yerleşmesi şarttır. Şekil 29' da görüldüğü gibi, nonklasik iyonda (IV) kation merkezinin boş P orbitali ile exo konumda olan siklopropan halkasının P ye benzer orbitali arasında gerçekleşen σ tipli karşılıklı etkileşim etkilidir ve kationun stabilleşmesi ile sonuçlanır. Klasik bromokarbonyum iyonunda (III) ise kation merkezinin boş P orbitali ile endo konumunda olan siklopropan halkasının orbitali arasındaki karşılıklı etkileşim imkansızdır.



Şekil 29. III ve IV iyonlarında kation merkezinin boş P orbitalinin ve siklopropan halkasının orbitallerinin konumları

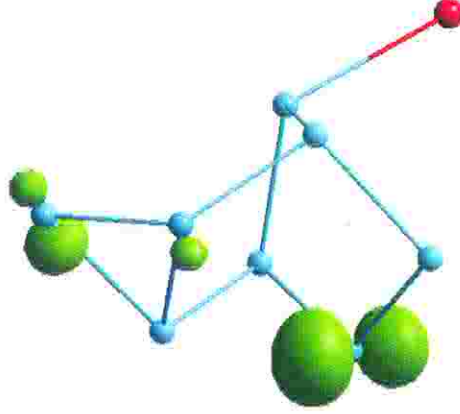
Nonklasik katyonda (IV) gerçekleşen karşılıklı etkileşimler sonucunda molekülün geometrisinde ve elektron yapısında belirli değişiklikler meydana geldiği görülmektedir. Nonklasik katyonda (IV) C1-C2 normal bağının uzunluğuna oranla C2-C4, C3-C4 ve C4-C5 bağlarının uzunlukları artar, C2-C3 ve C5-C6 bağlarının uzunlukları ise azalır. C1-C2, C2-C3, C2-C4, C3-C4, C4-C5 ve C5-C6 bağlarının uzunlukları aşağıdaki tabloda belirtilmiştir.

Tablo 8. Nonklasik kationun çeşitli metotlarla 6-311++G(d,p) bazisinde hesaplanmış bağ uzunlukları

	C1-C2	C2-C3	C2-C4	C3-C4	C4-C5	C4-C6	C5-C6
B3LYP	1.565	1.646	1.623	1.429	1.541	2.352	1.541
B3PW91	1.558	1.635	1.619	1.425	1.534	2.337	1.534

Çok merkezli nonklasik katyonda yükün C6 ve C3 atomları arasında paylaştığı gözlenmektedir. Yani, nonklasik iyon iki kation merkezine sahiptir. Nonklasik kationun (IV) LUMO orbitali analiz edildiğinde bu orbitalin, ağırlıklı olarak, C-3 ve C-6 karbon

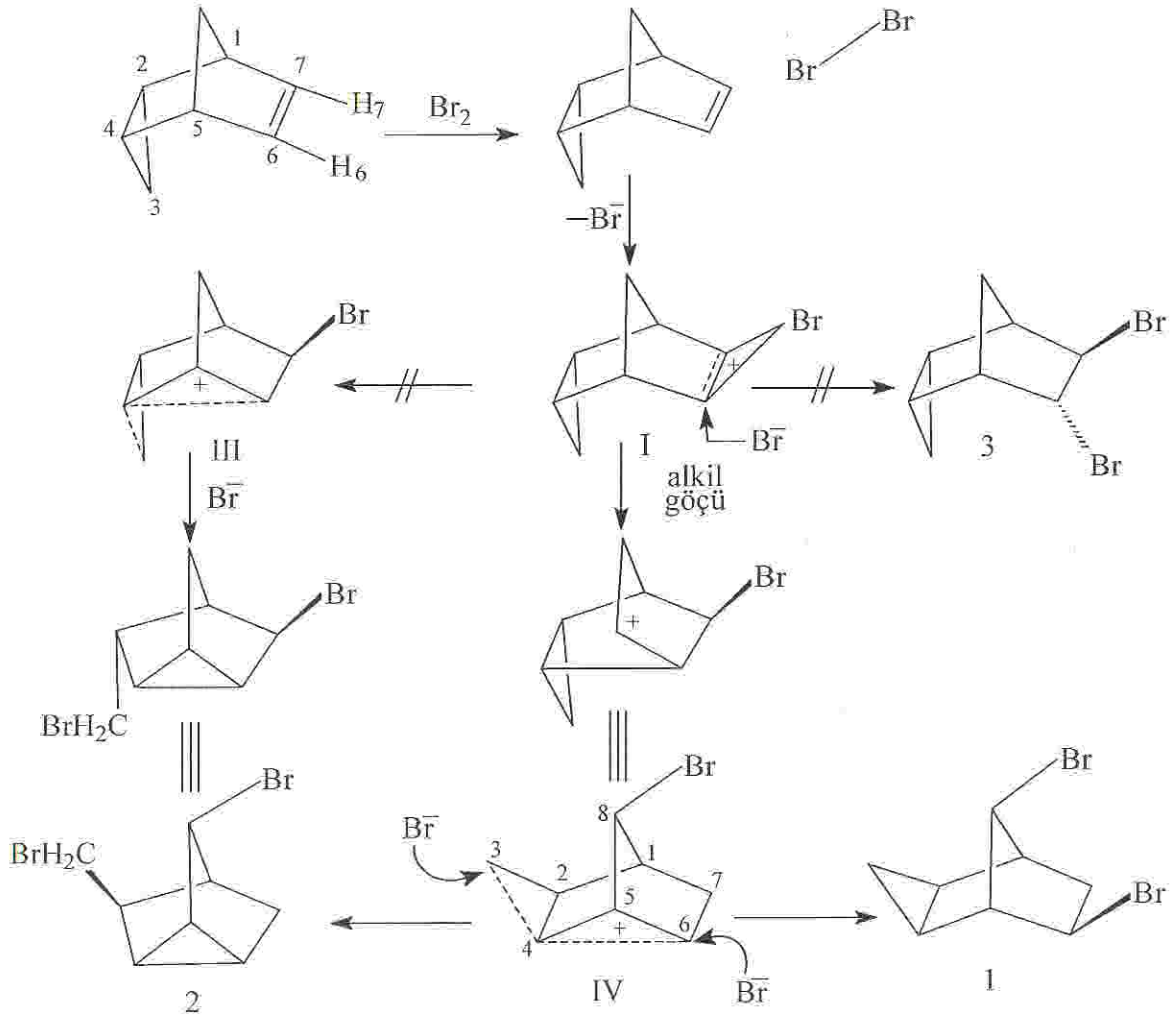
atomlarının orbitallerinden oluştuğu görülmektedir. Bundan dolayı, nonklasik katyona brom anyonunun nükleofil saldırısı bu karbon atomlarından gerçekleşir ve reaksiyon ürünleri oluşur.



Şekil 30. Nonklasik karbokatyonun(IV) LUMO orbitalinin 3 boyutlu diyagramı

Teorik araştırmaların sonucunda, bromun endoTCO molekülüne elektrofil katılma reaksiyonunda ürünlerin meydana gelme mekanizması Şekil 31. de gösterilmiştir. Nonklasik iyonun C6 katyon merkezi endo yönden, siklopropan halkasının elektron bulutu ile karşılıklı etkileşimde olduğu için, bu merkeze bromit iyonunun (Br^-) nükleofil saldırısı exo yönden gerçekleşir ve Vaqner-Meerveyn düzenlenmesi ürünü olan 6-exo-8-anti-dibromo-exo-trisiklo[3.2.1.0^{2,4}]oktan (1) molekülü meydana gelir. Bromit anyonunun nonklasik iyonun (IV) C3 katyonun merkezine saldırısı, zayıflamış C3-C4 bağının kırılması ve C4-C6 bağının oluşması ile 5-exo-brom-3-endo-bromo-metil trisiklo[2.2.1.0^{2,4}]heptan (2) ürününü meydana gelir.

Halojenlerin alkenlere elektrofil katılma reaksiyonlarında trans ürünler özellikle, köprülü halojenyum iyonları üzerinden meydana gelir. Köprülü exo-bromonyum katyonunda siklopropan halkasının neden olduğu engelden dolayı bu katyona bromit iyonunun endo saldırısı (Şekil 27) sterik engellenmiştir. Bundan dolayı, bromun endoTCO molekülüne elektrofil katılma reaksiyonunda trans ürünler meydana gelemez. Hatırlayacak olursak, elektrofil katılma reaksiyonlarında cis ürünler özellikle, klasik halojenkarbonyum katyonları üzerinden meydana gelir. Klasik bromokarbonyum katyonu(III) (Tablo 7.) köprülü exo-bromonyum katyonundan (I) daha kararsız olduğu için meydana gelebilme



Şekil 31. Endo-TCO molekülüne bromun elektrofİL katılma reaksiyonunun ürünlerinin meydana gelme mekanizması

olasılığı azdır. Bundan dolayı reaksiyonda cis ürünler meydana gelemez.

Böylelikle, bromun endoTCO molekülüne elektrofİL katılma reaksiyonun kuantum kimyası metotları ile araştırılması bize aşağıdaki sonuçları vermektedir: EndoTCO molekülü exoTCO molekülüne göre daha çok piramitleşmiş alkendir. Bromun endoTCO molekülüne katılma reaksiyonunda yön seçiciliğinin belirlenmesinde elektron ve sterik faktörlerin katkısı daha çoktur. Köprülü exo-bromonyum katyonuna (I) bromit iyonunun (Br^-) nükleofil saldırısı sterik engellenmiştir ve katılma reaksiyonunda trans ürünler meydana gelemez. En kararlı kation intermediatlar, köprülü bromonyum katyonunun Vaqner-Meerveyn düzenlenmesi sonucunda meydana gelen nonklasik katyondur(IV). Reaksiyon ürünleri iki kation merkezine sahip olan nonklasik iyonun üzerinden meydana

gelir. Reaksiyonda klasik bromokarbonyum katyonunun(III) meydana gelmesi az ihtimalli olduğu için cis ürünlerin meydana gelebileceği açıklanmış oldu.

3. BULGULAR

Yapılan çalışmalarda halojenlerin gergin yapılı alkenlere elektrofil katılma reaksiyonlarının mekanizmasının ve stereokimyasının kuantum kimyasının metotlarıyla araştırılarak bu reaksiyonların genel teorisinin geliştirilmesi için imkanlar sağlamıştır.

Reaksiyon yolunda oluşan nonklasik karbokasyonların elektron ve geometrik yapıları ve bu kasyonlarda orbital karşılıklı etkileşimleri araştırılarak nonklasik karbokasyonların yapıları ve özellikleri hakkındaki bilgiler daha da geliştirilmiştir.

4. TARTIŞMA

Teorik hesaplamalar ile elde edilmiş sonuçlar deneysel sonuçları desteklemektedir ve bazı deneysel sonuçların yorumlanması için önemlidir. Yapılan çalışmada bulunan sonuçlar literatürde bulunmuş olan sonuçlarla uyumludur.

5. SONUÇLAR

1. Bromun endo piramitleşmiş exo-trisiklo[3.2.1.0^{2,4}]okta-6-en molekülünün çifte bağına elektrofil katılma reaksiyonunda araştırılan exo yön seçiciliğinin sebebi elektron ve sterik faktörlerdir. Kararlılıkları çok az farklılık gösteren çok merkezli nonklasik katyon ve exo bromonyum iyonları reaksiyonun en kararlı katyonlarıdır ve reaksiyon ürünleri bu iyonlar üzerinden meydana gelir.

2. Köprülü bromonyum katyonunun ve çok merkezli nonklasik karbokasyonun kararlılıklarının az farklılık gösterdiği durumlarda (bu katyonlar, dinamik dengede buldukları durumda) katılma reaksiyonlarında normal ve iskelet izomerleşme ürünlerinin oluşması mümkündür.

3. Endo-trisiklo[3.2.1.0^{2,4}]okta-6-en molekülünün çifte bağı endo piramitleşmiştir. Bromun endo-trisiklo[3.2.1.0^{2,4}]okta-6-en molekülüne elektrofil katılma reaksiyonunda exo yönünün seçiciliğinin nedeni öncelikle, sterik faktördür. Katılma reaksiyonu, köprülü exo bromonyum katyonundan Vaqner-Meerveyin düzenlenmesi ile meydana gelen nonklasik katyon üzerinden meydana gelir. Köprülü exo bromonyum katyonuna bromit anyonunun saldırısı sterik engellendiği için reaksiyonda trans katılma ürünleri meydana gelemez. Köprülü exo bromonyum katyonu klasik bromokarbonyum katyonundan daha kararlıdır.

4. Halojenlerin gergin yapılu alkenlere elektrofil katılma reaksiyonlarında, eğer halojenin saldırısı sterik engellenmemişse yön ve bölge seçiciliği ile çifte bağı piramitleşmesi arasında paralellik gösterir. Alken...halojen moleküler komplekslerinin kararlılığını belirleyerek reaksiyonun yönü hakkında önceden fikir söylemek mümkün olabilir.

6. ÖNERİLER

Gergin yapılı alkenlere halojenlerin elektrofil katılma reaksiyonlarının mekanizmasının ve sterokimyasının teorik araştırılmasına son yıllarda daha çok ağırlık verilmektedir. Bu çalışmalar, katılma reaksiyonlarının birçok özelliklerinin açıklanmasında ve onların genel teorisinin geliştirilmesinde önem taşımaktadırlar. Bu araştırmaların daha da geliştirilmesi katılma reaksiyonlarının iç mekanizmasının ve dinamik sterokimyasının belirlenmesinde çok yararlı olacağı düşüncesindeyim.

7. KAYNAKLAR

1. Abbasoğlu (Abbasov), R., Gergin Kuruluşlu Alkenlere Klor ve Bromun Elektrofil Birleşme Reaksiyalarının Mexanizminin ve Stereokimyasının Kvant-Kimyevi Araştırılması, Profesörlük Tezi, Azerbaycan Teknolojiya Üniversitesi, Gence, 2004
2. De La More, P.ve Balton, J., Electrophilic Addition to Unsaturated Systms, New York: Elsevier, 1nd Ed. (1982) 310.
3. Ingold, C. Structure and Mechanism in Organic Chemistry, Bell: 2nd Edition, (1969) 1055.
4. Brown, R., Investigation of the early steps in electrophilic bromination through the study of the reaction with sterically anumbered olefins , Acc. Chem. Res., 30 (1997) 131-137.
5. Lenoir, D. ve Chiappe, C., What is the nature of the trist-formed intermediates in the electrophilic halogenation of alkynes and allencs? ,Chem. Eur. J., 9 (2003) 1036-1044.
6. Lin, C. Wang, N. ve Tseng, H., et al. Synthesis and transannular reactions of a polycyclic compound containing three paralel facI-to-facI double bonds , J. Org. Chem., 62 (1997) 4857-4861.
7. Barkhash, V., Nonclassical carbocations , Top. Curr. Chem., 116-117 (1984) 1-265.
8. Olah, G., Prakash, G. ve Williams, R., Hypercarbon chemistry, New York: John Wiley, (1987) 335.
9. Lin, C., Wang, N. ve Yeh, Y., et al. Synthesis, reactions and thermal properties of endo-5,12: endo-6,11-dietheno-5,5a,6,11,11a,12-hexahydronaptacene, Tetrahedron, 51 (1995) 2907-2928.
10. Csizmadia, I. Theory and practice of MO calculation of organic molecules, Amsterdam: Elsevier, (1976) 378.
11. Gramer, J. Essentials of computational chemistry, Theories and model, England: John Wiley, (2003) 529.
12. Gunsteren, W. ve Berendsen, H., Computer Simulation of Molecular Dynamics-Methodology, Applications and Perspectives in Chemistry , Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 29 (1990) 992-1023.
13. Steinfeld, J., Francisco ve J. ve Hase, W., Chemical Kinetics and Dynamics, New Jersey: Upper Saddle River, (1999) 518.
14. Olah, G. Halonium Ions, New York: Wiley-Interscience, (1975) 190.

15. Bojin, D.M. ve Tantillo, J. D., Nonclassical Carbocations as C-H Hydrogen Bond Donors, *J. Phys. Chem. A*, 110 (2006) 4810-4816.
16. Cecchi, A., Bartalucci, G. ve Chiappe C., et al. Competing Kinetic Pathways in the Bromine Addition to Allylic Ethers in 1,2-Dichloroethane: Opposite Temperature Effects, *Inter. J. Chem. Kinetics*, 39 (2007) 197-203.
17. Chiappe, C., Lenoir, D. ve Pomelli, C. S., et al. Influence of alkene structure on the stability of alkene-Br₂ complexes: Effect of chlorine substitution *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6 (2004) 3235-3240.
18. Chiappe, C., Pomelli, C. S. ve Lenoir, D., et al. The first intermediates in the bromination of bicyclo[3.3.1]nonylidenebicyclo[3.3.1]nonane, combination of experiments and theoretical results, *J. Molecular Modeling, Springer*, 12 (2006) 631-639.
19. Herges, R., Papafliopoulos A. ve Hess K., et al. Cis-Bromination of Alkynes without Cationic Intermediates, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44 (2005) 1412-1416.
20. Kurosaki, Y., Ab initio molecular orbital study of C₂H₄+Cl₂ = C₂H₄Cl₂ reaction, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 503 (2000) 231-240.
21. Kurosaki, Y., Potential energy surface for the C₂H₄+Cl₂ = C₂H₄Cl + Cl reaction: ab initio molecular orbital study, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 545 (2001) 225-232.
22. Smith, B.W., Nature of the 2-Bicyclo[3.2.1]octanyl and 2-Bicyclo[3.2.2] nonanyl Cations, *J. Org. Chem.*, 66 (2001) 376-380.
23. Teberkidis, V. ve Sigalas, M., Density functional study of potential energy surfaces and relative stabilities of halogenium cations of ethylene and cyclopentenes, *Tetrahedron*, 58 (2002) 6171-6178.
24. Wang, S.C. ve Tantillo, D.J., The Mechanism of Semibullvalene Bromination, *Eur. J. Org. Chem.*, (2006) 738-745.
25. Werstiuk, N. ve Muchall, M., The structure of the 2-norbornyl cation: The complex and beyond, *J. Phys. Chem. A*, 104 (2000) 2054-2060.
26. Westriuk, N. ve Wang, Yi-G., An atoms in molecules and electron localization function computational study on the molecular structure of the 6-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl cation, *J. Phys. Chem. A*, 105 (2001) 11515-11523.
27. Zabalov, M.V., Karlov, S.S. ve Lemenovskii, D.A., et al. A DFT Investigation Alkyne Bromination Reactions, *J. Org. Chem.*, 70 (2005) 9175-9184.
28. Roothaan, J., Self-consistent field theory for open shells of electronic system, *Rev. Mod. Phys.*, 32 (1960) 179-185.

29. Pople, J. ve Beveridge, D., Approximate molecular orbital theory. New York: McGraw-Hill, (1970) 214.
30. Schaefer, H., The electronic structure of atoms and molecules. Massachusetts: Addison-Wesley Publ., (1972) 435.
31. Abbasoğlu R., Yılmaz S. ve Gök Y., A quantum chemical investigation of electrophilic addition reaction of bromine to bicyclo[3.2.2.]nona-6,8-diene , Indian J. Chem.,43 (2005) 221-226.
32. Stewart, R., Small gaussian expansions at slater-type orbitals, J. Chem. Phys., 52 (1970) 431-438.
33. Binkley, J., S., Pople, J.A. ve Hehre, W., Self-consistent molecular orbital methods. Small split-valence basis sets for first-row elements , J. Am. Chem. Soc., 120 (1980) 939-947.
34. Hehre, W., Ditchfield, R. ve Pople, J., Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules , J. Chem. Phys., 56 (1972) 2257-2261.
35. Krishnan, R., Kinkly, J. ve Seeger, R., et al. Self-consistent molecular orbital methods. XX A basis set for correlated wave functions , J. Chem. Phys.,72 (1980) 650-654.
36. Binkley, J.S. ve Pople, J.A., Moller-Plesset theory for atomic ground state energies , Int. J. Quantum Chem., 9 (1975) 229-236.
37. Parr, R. ve Yang, W., Density-Functional theory of the electronic structure of molecules, Annu. Rev. Phys. Chem., 46 (1995) 701-728.
38. Becke, D. A., Density-functional thermochemistry III. The role of exact Exchange J. Chem. Phys., 98 (1993) 5648-5652.
39. Lee, C., Yang W. ve Parr, R.G., Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. Phys. Rev., B37 (1988) 785-789.
40. Perdew, J.P., Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas , Phys. Rev., B33 (1986) 8822-8828.
41. Dewar, M. ve Thiel, W., Ground states of molecules 38 The MNDO method approximations and parameters , J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 4899-4907.
42. Dewar, M., Zoebisch, E. ve Healy, E., et al. AM1: A new general purpose quantum mechanical molecular model , J. Am. Chem. Soc., 107 (1985) 3902-3909.
43. Stewart, J., Optimization of parameters for semiempirical methods. 1. Method, J. Comput. Chem., 10 (1989) 209-214.

44. Allinger, N., Conformational analysis 130. MM2. A hydrocarbon force field utilizing V_1 and V_2 torsional terms, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 8127-8134.
45. Weiner, S., Kalman, P. ve Case, D., et al. A new force field for molecular mechanical simulation of nucleic acids and proteins, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 765-784.
46. Chiappe, C., Rubertis, A. ve Detert, H., et al. Strain and Reactivity: Electrophilic Addition and Bromine and Tribromide Salts to Cyclic Allenes, Chem. Eur. J., 8 (2002) 967-978.
47. Hopf, H., Classics in Hydrocarbon Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH. (2000) 320.
48. Borden, W.T., Pyramidalized Alkenes, Chem. Rev. 89 (1989) 1095- 1109.
49. Chiappe, C., Rubertis, A. ve Lemmen P., et al. Steric strain and reactivity: electrophilic bromination of trans-(1-methyl-2-adamantylidene)-1-methyladamantane, J. Org. Chem., 65 (2000) 1273-127.
50. Margetic, D., Williams, R. V. ve Warrenner R., Pyramidalized Olefins: A DFT Study of the Homosquinorbornene and Sesquibicyclo[2.2.2]octene, J. Org. Chem., 68 (2003) 9186-9190.
51. Vazquez, S. ve Camps, P., Chemistry of pyramidalized alkenes, Tetrahedron, 61 (2005) 5147-5208.
52. Mastryukov, V. ve Baggs, J., Pyramidalized alkenes: Theory and experiment, Structural chemistry., 11 (2000) 97-103.
53. Mastryukov, V., Chen, K-H. ve Allinger, L.N., Pyramidalized Cycloalkenes (Cyclohexene, Cycloheptene, and cis-Cyclooctene): An MM4 and ab Initio Study, J. Phys. Chem. A, 115 (2001) 8562-8566.
54. Maksic, M., Antol, I. ve Margetic, D., et al. Syn-Sesquinorbornenyl carbocations and their boron analogues: An abinitio and DFT study, J. Chem. Soc., Perkin Trans., 2 (2002) 2057-2063.
55. Randan, N., Radon-Raw N. ve Caramella, P., et al. Nonplanar alkenes and carbonyls: A molecular distortion which parallels addition stereoselectivity, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 2436-2438.
56. Balci, M., Bourne, S. ve Menzek, A., et al. Synthesis and structure of new systems containing pyramidalized double bonds J. Chem. Cryst., 25 (1995) 108-116.
57. Can, H., Zahn, D. ve Balci, M., et al. The influence of heteroatoms on the extent of double bond pyramidalization, Eur. J. Org. Chem., (2003) 1111-1117
58. Morokuma, G., Nonplanarity of Π systems. An ab initio study of norbornene and norbornadiene, Tetrahedron Lett., 21 (1980) 4445-4448.

59. Sauens, R. ve Haris, J. A computational study of tetrahedrene: strained alkene or bicarbene J. Org. Chem., 66 (2001) 7951-7954.
60. Williams, R., Edwards, W. ve Gadgil, V., Pyramidalized olefins: Ab initio study and X-ray structure determination of bicyclo[2.2.2]octadienes , J. Org. Chem., 63 (1998) 5268-5271.
61. Williams, W., Colvin, M. ve Tran, N. A theoretical study of the exceptionally pyramidalized olefins , J. Org. Chem., 65 (2000) 652-667.
62. Hoethausen, M. ve Koch, W., Double-bond geometry in norbornene, sesquinorbornenes, and related compounds: A high-level quantum chemical investigation , J. Phys. Chem., 897 (1993) 10021-10027.
63. Watson, W., Stereochemistry and reactivity of systems containing pi electron, Florida: Verlag Chemie International, Deerfield Beach, (1983) 347.
64. Seebach, D., Maetzke, T. ve Klötzer, B., et al. Pyramidalization and reactivity of trigonal centers. X-ray crystal structure analysis of reagents for aminono acids synthesis J. Am. Chem. Soc., 113 (1991) 1781-1786.
65. Paguette, L. ve Shen, C., Isodicyclopentadienes and related molecules 49 synthesis, static structure and kinetic stability of a syn-sesquinorborna- triene J. Am. Chem. Soc., 112 (1990) 1159-1164.
66. Bellucci, G., Chiappe, C. ve Bianchini R., et al. Nature of the interaction of olefin-bromine complex J. Am. Chem. Soc., 117 (1995) 12001-12002.
67. Bianchini, R., Chiappe C. ve Moro, G., et al. Spectroscopic and theoretical investigations of electrophilic bromination reactions of alkynes , Chem. Eur. J., 5 (1999) 1570-1580.
68. Burritt, A., Coxon, J. ve Steel, P., Bromination of exo-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}] non-6-ene, J. Org. Chem., 61 (1996) 4328-4335
69. Chiappe, C., Detert, H. ve Lenoir, D., et al. Polarizability Effects and Dispersion Interactions in Alkene-Br₂ π-Complexes , J. Am. Chem. Soc., 125 (2003) 2864-2865.
70. Coxan, J., Steel, P. ve Burritt, A., et al. Bromination of exo- and endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-ene , Tetrahedron, 51 (1995) 8057-8072.
71. Daştan, A, Taşkesenliyi, Y., Tümer F. ve Balcı, M., High temperature bromination VIII. Bromination of homobenzonorbornadiene , Tetrahedron, 52 (1996) 14005-140020.
72. Slebocka-Tilk, H., Neverov, A. ve Motallebi, S., Elektrophilic brominatón of specificallydeuterated cyclohexenesi A combined experimental and theoretical investigation J. Am. Chem. Soc., 120 (1998) 2578-2585.

73. Zabalow, M.V., Karlov, S.S. ve Lemenovskii, D.A., et al. A DFT Investigation Alkyene Bromination Reactions, *J. Org. Chem.*, 70 (2005) 9175-9184.
74. Bianchini, R., Chiappe C. ve Lenoir, D., et al. Spectroscopic detection and theoretical studies of a 2:1 bromine-olefin pi complex, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 36 (1997) 1284-1287.
75. Koerner, T., Brown, R. ve Gainsforth, J., et al. Electrophilic Bromination of ethylene and ethylene-d₄. A combined experimental and theoretical study, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 5628-5636.
76. Olah, G., Westerman, P. ve Melby, E., et al. Onium ions X. Structural study of carbon-13 NMR spectroscopy. The question of intra- and intermolecular equilibration of halonium ions with haloalkylcarbonium ion, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 3565-3573.
77. Slebocka-Tilk, H., Ball, R. ve Brown, R., The question of reversible formation of bromonium ions during the course of electrophilic bromination of olefins, 2. The crystal and molecular structure of the bromonium ion of adamantylideneadamantane, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 4507-4508.
78. Damrauer, R., Leavell, M. ve Hadad, C., Computational studies of halonium ions of cyclohexene and cyclopentene, *J. Org. Chem.*, 63 (1998) 9476-9485.
79. Teberekidis, V. ve Sigales, M., Structure and stability of halonium cations of cycloalkenes, A theoretical study, *Tetrahedron*, 59 (2003) 4749-4756.
80. Borodkin, G. ve Shubin, V., Rearrangements of cationic organic σ - and π complexes *Chem. Rev.*, 64 (1995) 672-703.
81. Reynolds, C., Hydride affinities of halogen substituted carbocations, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 259 (1992) 257-263.
82. Satake, K., Hikasa, K. ve Itah, H., et al. Rearrangement of bicyclo[2.2.2]octa-2,5-diene and bicyclo[3.2.2]nona-6,8-diene under the conditions of bromination, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 69 (1996) 453-457.
83. Burritt, A., Coxon, J. ve Steel, P., Bromination of exo-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}] non-6-ene, *J. Org. Chem.*, 61 (1996) 4328-4335.
84. Menzek, A., Saraçoğlu, N., Daştan, A., Balcı, M. ve Abbasoğlu R., Bromination of benzohomobarrelene derivatives: 10. High temperature bromination, *Tetrahedron*, 53 (1997) 14451-14462.
85. Koerner, T., Brown R. ve Gainsforth, J., et al. Electrophilic Bromination of ethylene and ethylene-d₄. A combined experimental and theoretical study, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 5628-5636.

86. Muchall, M. ve Werstiuk, N., Determination of the structure of the 1,2,4,7-anti-tetramethyl-2-norbornyl cation, *J. Phys. Chem.*, 103A (1999) 6599-6602.
87. Reddy, V.P., Rasul, G. ve Prakash, G.K.S., et al. Structural Studies of Nonclassical Cyclobutylmethyl Cations by the ab initio Method, *J. Org. Chem.*, 72 (2007) 3076-3080.
88. Legon, A. ve Thumwood, J. A pi-electron donor-acceptor complex $C_2H_4...Br_2$ characterised by its rotational spectrum, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 (2001) 1397-1402.
89. Simirnov, V., Tihomirov, V. ve Cudinov, G., AM1 study of ethylene-chlorine complex, *Zh. Struct. Chem.*, 34 (1993) 14-18.
90. Tutar, A., Taşkesenligil, Y., Çakmak, O., Abbasoğlu R. ve Balcı, M., High temperature bromination 7. Bromination of norbornadiene, *J. Org. Chem.*, 61 (1996) 8297-8300.
91. Daştan, A., Demir, U. ve Balcı, M., Functionalization of benzonorbornadiene: High-temperature bromination and electrochemical oxidation, *J. Org. Chem.*, 59 (1994) 6534-6538.
92. Osawa, E., Aigami K. ve Inamoto, Y., Application of force field calculations to organic chemistry V. Steric interpretation of electrophilic transannular addition to juxtaposed double bonds, *Tetrahedron*, 34 (1978) 509-515.
93. Olah, G., Halonium, Ions, New York: Wiley-Interscience, (1975) 190.
94. Winstein, S. ve Trifan, D., Neighboring carbon and hydrogen. X. Solvolysis of endo-norbornyl arylsulfonates, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 1147-1154.
95. Werstiuk, N. ve Muchall, M., The structure of the 2-norbornyl cation: The complex and beyond, *J. Phys. Chem. A*, 104 (2000) 2054-2060.
96. Werstiuk, N., Muchall, M. ve Noury, S., An electron localization function study of the 2-norbornyl cation, *J. Phys. Chem. A*, 104 (2000) 11601-11605.
97. Mehta, G. ve Chandrasekhar, J., Electronic control of facial selection in additions to sterically unbiased ketones and olefins, *Chem. Rev.*, 99 (1999) 1437-1467.
98. Abbasoğlu, R., Ab initio and DFT study of electrophilic addition reaction of bromine to tetracyclo[5.3.0.0^{2,6}.0^{3,10}]deca-4,8-diene, *J. Molecular Modeling, Springer*, 12 (2006) 991- 995.
99. Abbasoğlu, R. ve Yılmaz, S., Teoretical study of facial selectivity and regioselectivity in electrophilic addition reaction of chlorine to exo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-ene *Indian J. Chem.*, 45 (2006) 1722-1728.

100. Salem, L., Intermolecular orbital theory of the interaction between conjugated systems I: General theory, J. Am. Chem. Soc., 90 (1968) 543-552.
101. Fleming, I., Frontier orbitals and organic chemical reactions, New York: Wiley, (2002) 320.
102. Abbasoğlu, R. ve Yılmaz, S. A quantum chemical investigation of electrophilic addition reaction of bromine to exo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]okt-6-ene, Indian J. Chem., 43A (2004) 2497-2502.
103. Cremer, D., Childs, R. ve Kraka, E., The Chemistry of the cyclopropyl group, New York: John Wiley, (1995) 410.
104. Abbasoğlu, R. ve Yılmaz, S., Ab initio and DFT study of electrophilic addition reaction of bromine to endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]okt-6-ene, J. Molecular Modeling, Springer, 12 (2006) 290-296.
105. Saoren, H. ve Xiaoyuan, F., A quantum-chemical study of the electrofilic-addition of halogens to ethylene, Chem. J. Chin. Univ., 7 (1986) 715-721.

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Trabzon'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Trabzon'da tamamladı. 2002-2003 eğitim-öğretim yılında KTÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümüne girdi. 2006 yılında bu bölümden "Kimyager" unvanını alarak mezun oldu. 2006 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek lisansa başladı. Yabancı dili İngilizce'dir.