

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**KAFES YAPILI BAZI MOLEKÜLLERİN DİELS-ALDER REAKSİYONLARININ
KUANTUM KİMYASAL İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Abdurrahman ATALAY

**MAYIS 2018
TRABZON**

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

KAFES YAPILI BAZI MOLEKÜLLERİN DİELS-ALDER REAKSİYONLARININ
KUANTUM KİMYASAL İNCELENMESİ

Abdurrahman ATALAY

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"DOKTOR (KİMYA)"

Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 29 / 05 / 2018
Tezin Savunma Tarihi : 29 / 06 / 2018

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Kamil KAYGUSUZ

Trabzon 2018

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Kimya Anabilim Dalında
Abdurrahman ATALAY Tarafından Hazırlanan**

**KAFES YAPILI BAZI MOLEKÜLLERİN DİELS-ALDER REAKSİYONLARININ
KUANTUM KİMYASAL İNCELENMESİ**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 12/06/2018 gün ve 1757 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda
DOKTORA TEZİ
olarak kabul edilmiştir.**

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof.Dr. Kamil KAYGUSUZ

Üye : Prof.Dr. Sevil SAVAŞKAN YILMAZ

Üye : Prof.Dr. İsmail ÇAKMAK

Üye : Doç.Dr. Salih ALKAN

Üye : Dr.Öğr.Üyesi Coşkun AYDIN

**Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ
Enstitü Müdürü**

ÖNSÖZ

Lisansüstü çalışmalarım boyunca kuantum kimyası alanında yetişmemde yardım ve teşviklerini gördüğüm, bu tezin hazırlanması aşamalarında değerli bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım ve kısa bir zaman önce kendisi vefat eden çok değerli danışman hocam Sayın Prof.Dr. Rıza ABBASOĞLU'na en derin saygı ve şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Doktora çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren bilgi ve imkanlarını benden esirgemeyen, danışman hocam Prof.Dr. Rıza ABBASOĞLU'nun vefatından sonra bu tezin savunma aşamasına getirilmesinde gösterdiği yakın ilgilerinden dolayı değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Kamil KAYGUSUZ'a en içten teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tez izleme komitesindeki hocalarım Prof. Dr. Sevil SAVAŞKAN YILMAZ ve Dr.Öğr.Üyesi Coşkun AYDIN'a jürimde bulunma nezaketini gösterdikleri için teşekkür ederim. Yükseköğretim hayatım boyunca bana emeği geçen KTÜ Kimya Bölümü hocalarıma da teşekkürü bir borç bilirim.

Tez savunma jürisindeki hocalarım Prof.Dr. İsmail ÇAKMAK ve Doç.Dr. Salih ALKAN'a da jürimde bulunma nezaketi gösterdikleri için teşekkürü bir borç bilirim.

Tüm öğrenim hayatım boyunca her zaman yanımda olan aileme minnettarım.

Abdurrahman ATALAY
Trabzon 2018

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Doktora Tezi olarak sunduğum “Kafes Yapılı Bazı Moleküllerin Diels-Alder Reaksiyonlarının Kuantum Kimyasal İncelenmesi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Kamil KAYGUSUZ’un sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 29/06/2018

Abdurrahman ATALAY

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
TABLolar DİZİNİ.....	XIII
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XV
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Diels-Alder Reaksiyonları.....	1
1.2.1 Diels-Alder Reaksiyonlarının Regio- ve Stereo-kimyası.....	3
1.2.1.1. Endo-ekzo ve Regio-seçicilik.....	3
1.2.1.2. π -Yüzey Seçicilik	4
1.2.1.3. Kafes Yapılı Moleküllerin Diels-Alder Reaksiyonları.....	5
1.3. Kuantum Mekaniği.....	6
1.3.1. Schrödinger Dalga Denklemi	6
1.3.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	8
1.3.3. Hartree-Fock Metodu	9
1.4. Hesaplamalı Kimya	11
1.4.1. Moleküler Mekanik Yöntemler	12
1.4.2. Kuantum Mekanik Yöntemler.....	13
1.4.2.1. Ab initio Yöntemler.....	14
1.4.2.2. Yarı Deneysel (Semi Empirical) Yöntemler	14
1.4.2.3. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT).....	15
1.5. Baz Setleri	16
1.5.1. Minimal Baz Setler.....	18
1.5.2. Split-Valans Baz Setler.....	18

1.5.3.	Polarize Baz Setler.....	19
1.5.4.	Difüze Baz Setler.....	19
1.6.	B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyon Teorisi.....	20
1.7.	Geometri Optimizasyonu ve Potansiyel Enerji Yüzeyi.....	20
1.8.	Hesaplamalarda Çözücü Etkisi ve PCM Modeli.....	21
1.8.1.	Kutuplaşabilir Sürekli Model (Polarizable Continuum Model) (PCM).....	21
1.9.	Moleküler Elektrostatik Potansiyel.....	22
1.10.	Sınır Orbitaleri Etkileşimi.....	23
1.11.	Termodinamik ve Kinetik Kontrol.....	25
1.12.	Kullanılan Bilgisayar Programları.....	25
1.12.1.	Gaussian 09W.....	25
1.12.2.	GaussView 5.0.....	26
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR, BULGULAR VE TARTIŞMA.....	27
2.1.	HPDD Molekülü ile Metil Propiolat Molekülünün Diels-Alder Reaksiyonunun Kuantum Kimyasal Metodlarla İncelenmesi.....	27
2.2.	HHDD ile Etil Propiolatın Diels-Alder Reaksiyonunun Kuantum Kimyasal Metodlarla İncelenmesi.....	35
2.3.	TDPDD ile Maleikanhidritin Diels-Alder Reaksiyonunun Kuantum Kimyasal Metodlarla İncelenmesi.....	44
2.4.	HCHD ile Maleikanhidrit Arasında Gerçekleşen Diels-Alder Reaksiyonunun Kuantum Kimyasal Metodlarla İncelenmesi.....	54
2.5.	OHHD ile Maeikanhidrit Moleküllerinin Diels-Alder Reaksiyonunun Kuantum Kimyasal İncelenmesi.....	64
2.6.	CAGEQ ile Siklopentadien Arasında Gerçekleşen Diels-Alder Reaksiyonunun Kuantum Kimyasal metodlarla İncelenmesi.....	73
3.	SONUÇLAR.....	81
4.	ÖNERİLER.....	84
5.	KAYNAKLAR.....	86
6.	EKLER.....	92
ÖZGEÇMİŞ		

Doktora Tezi

ÖZET

KAFES YAPILI MOLEKÜLLERİN DİELS-ALDER REAKSİYONLARININ
KUANTUM KİMYASAL İNCELENMESİ

Abdurrahman ATALAY

Karadeniz Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Kamil KAYGUSUZ

2018, 91 Sayfa, 68 Sayfa Ek

Bu tez çalışmasında bazı kafes yapılı moleküllerin Diels-Alder reaksiyonları teorik olarak kuantum kimyasal metodlarla incelenmiş ve elde edilen sonuçlar literatürde mevcut olan deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Her bir reaksiyon sisteminde kafes yapılı moleküllerin optimizasyonu Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) metoduyla B3LYP seviyesinde hesaplanarak moleküllerin geometrik ve elektron yapıları incelenmiştir. Diels-Alder reaksiyonlarında reaktantların sınır orbital teorisine göre karşılıklı etkileşimleri B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla incelenmiştir. Reaksiyonlarda dien moleküllerinin bölge ve yön seçiciliğini belirlemek amacıyla her bir molekülün moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla optimize edilmiş geometrilerinden elde edilmiştir. Reaksiyonların potansiyel enerji yüzeyinde kritik noktalara karşılık gelen geçiş halleri ve ürünlerin geometrik optimizasyonları B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla yapılarak onların yapı ve kararlılıkları karşılaştırılmıştır. Geçiş hallerinin yapılarının aydınlatılması amacıyla her bir Diels-Alder reaksiyonunun geçiş hallerinin bağ oluşum uzunlukları ve bağ mertebeleri hesaplanmıştır. Ayrıca her bir reaksiyonda geçiş hallerinin kinetik parametreleri ve ürünlerin termodinamik parametreleri B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla hesaplanarak bu reaksiyonların hangi kontrol altında (termodinamik/kinetik kontrol) gerçekleştikleri belirlenmiştir. Teorik hesaplamalarla elde edilen sonuçlar literatürde verilen deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır ve her bir reaksiyon sisteminde her iki sonucun birbiriyle uyumlu oldukları saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Diels-Alder reaksiyonu, Kafes Yapılı Moleküller, DFT, Termodinamik/kinetik kontrol

PhD. Thesis

SUMMARY

QUANTUM CHEMICAL INVESTIGATION OF DIELS-ALDER REACTION OF
CAGED MOLECULES

Abdurrahman ATALAY

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate Program

Supervisor: Prof. Dr. Kamil KAYGUSUZ

2018, 91 Pages, 68 Pages Appendix

In this thesis, Diels-Alder reactions of some caged molecules were quantum chemically studied and the obtained results were compared with the experimental results which contain in literature. Optimization of caged molecules in each reaction system was calculated by density functional theory (DFT) method at B3LYP level and the geometrical and electron structures of the molecules were investigated. Mutual interactions of the reactants in the Diels-Alder reactions according to the frontier orbital theory were investigated by the B3LYP/6-31+G(d,p) method. The molecular electrostatic potential (MEP) maps of each caged diene molecule were derived from the optimized geometries of the B3LYP/6-31+G(d,p) method to determine the regio and stereoselectivity of the caged diene molecules in the related reactions. The geometric optimizations of the transition states and products corresponding to the critical points on the potential energy surface of the reactions were performed by the B3LYP/6-31+G(d,p) method and their structure and stability were compared to each other. In order to insight the structures of the transition states, the bond formation lengths and bond order of transition states of each Diels-Alder reaction were calculated. In addition, the kinetic parameters of transition states and the thermodynamic parameters of the products in each reaction were calculated by the B3LYP/6-31+G(d,p) method to determine under which control (thermodynamic/kinetic control) the related reaction take place. The results obtained by the theoretical calculations were compared with the experimental results containing in literature and it was determined that both results are compatible with each other in each reaction system.

Key Words: Diels-Alder reaction, Caged molecules, DFT, Thermodynamic/kinetic control

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1. Diels-Alder reaksiyonu.....	1
Şekil 2. Diels-Alder reaksiyonunun mekanizması	2
Şekil 3. 1,3-bütadien için s-cis ve s-trans konformasyonu	2
Şekil 4. Maleikanhidrit ile 1,3-siklopentadien'in endo ve ekzo yaklaşım ürünleri	3
Şekil 5. Siklopentadien ile maleikanhidritin DA reaksiyonunun orbital şeması	4
Şekil 6. 5-Asetoksi-1,3-siklopentadien ile etilen arasındaki DA reaksiyonu	4
Şekil 7. HDMA ve HDMT moleküllerinin maleikanhidrit ile DA reaksiyonları.....	5
Şekil 8. HOTD molekülünün maleikanhidrit ile DA reaksiyonu	6
Şekil 9. RHF ve UHF yöntemlerinde α ve β orbitallerinin diyagramı	11
Şekil 10. GTO ve STO tipi fonksiyonların yaklaşık gösterimleri	17
Şekil 11. Temel setlerin adlandırılması	19
Şekil 12. Üç boyutlu potansiyel enerji yüzeyi ve eyer noktası (saddle point).....	21
Şekil 13. Çözücü içerisinde tanımlanan moleküler yüzey ve kovuk.....	22
Şekil 14. $A \rightarrow B$ ve $A \rightarrow C$, $D \rightarrow E$ ve $D \rightarrow F$ reaksiyonları için enerji profili	25
Şekil 15. HPDD ile MP arasındaki Diels-Alder reaksiyonu	27
Şekil 16. HPDD molekülünün optimize edilmiş geometrisi	28
Şekil 17. <i>syn</i> katılma reaksiyonunda gerçekleşen ikincil orbital etkileşimi.....	28
Şekil 18. Reaktantların B3LYP/6-31+G(d,p) metoduna göre hesaplanan sınır orbitalleri	29
Şekil 19. HPDD molekülünün MEP haritası.....	330
Şekil 20. Geçiş hallerinin optimize edilmiş geometrileri (6-31+G(d,p)), bağ oluşum uzunlukları ve bağ mertebeleri	31
Şekil 21. Ürünlerin optimize edilmiş geometrileri.....	33
Şekil 22. HPDD ile MP arasında gerçekleşen DA reaksiyonunun potansiyel enerji profili	34
Şekil 23. HHDD ile EP molekülleri arasındaki Diels-Alder reaksiyonu	35
Şekil 24. HHDD molekülünün optimize edilmiş geometrisi	36
Şekil 25. Reaktantların B3LYP/6-31+G(d,p) metoduna göre hesaplanan sınır orbitalleri	37

Şekil 26. HHDD molekülünün MEP haritası	37
Şekil 27. Geçiş hallerinin optimize edilmiş geometrileri (6-31+G(d,p)), bağ oluşum uzunlukları ve bağ mertebeleri	39
Şekil 28. Ürünlerin optimize edilmiş geometrileri.....	41
Şekil 29. HHDD ile EP arasında gerçekleşen DA reaksiyonunun potansiyel enerji profili	43
Şekil 30. TDPDD ile MA arasındaki DA reaksiyonu	45
Şekil 31. TDPDD molekülünün optimize edilmiş geometrisi	46
Şekil 32. Endo-anti katılma reaksiyonunda gerçekleşen ikincil orbital etkileşimi	46
Şekil 33. Reaktantların B3LYP/6-31+G(d,p) metoduna göre hesaplanan sınır orbitalleri	47
Şekil 34. TDPDD molekülünün MEP haritası	48
Şekil 35. Geçiş hallerinin optimize edilmiş geometrileri (6-31+G(d,p)), bağ oluşum uzunlukları ve bağ mertebeleri	49
Şekil 36. Ürünlerin optimize edilmiş geometrileri.....	51
Şekil 37. TDPDD ile MA arasında gerçekleşen DA reaksiyonunun potansiyel enerji profili	53
Şekil 38. HCHD ile MA molekülleri arasında gerçekleşen DA reaksiyonu.....	54
Şekil 39. HCHD molekülünün optimize edilmiş geometrisi	55
Şekil 40. Reaktantların B3LYP/6-31+G(d,p) metoduna göre hesaplanan sınır orbitalleri	56
Şekil 41. HCHD molekülünün MEP haritası	56
Şekil 42. Geçiş hallerinin optimize edilmiş geometrileri (6-31+G(d,p)), bağ oluşum uzunlukları ve bağ mertebeleri	58
Şekil 43. Ürünlerin optimize edilmiş geometrileri.....	60
Şekil 44. HCHD ile MA arasında gerçekleşen DA reaksiyonunun potansiyel enerji profili	63
Şekil 45. OHHD molekülü ile MA arasındaki Diels-Alder reaksiyonu.....	64
Şekil 46. OHHD molekülünün optimize edilmiş geometrisi	65
Şekil 47. Reaktantların B3LYP/6-31+G(d,p) metoduna göre hesaplanan sınır orbitalleri	66
Şekil 48. OHHD molekülünün MEP haritası	66
Şekil 49. Geçiş hallerinin optimize edilmiş geometrileri (6-31+G(d,p)), bağ oluşum uzunlukları ve bağ mertebeleri	68
Şekil 50. Ürünlerin optimize edilmiş geometrileri.....	69
Şekil 51. OHHD ile MA arasında gerçekleşen DA reaksiyonunun potansiyel enerji profili	72
Şekil 52. CAGEQ ile CP arasındaki DA reaksiyonu	73

Şekil 53. CAGEQ molekülünün optimize edilmiş geometrisi	74
Şekil 54. Reaktantların B3LYP/6-31G(d,p) metoduna göre hesaplanan sınır orbitalleri ..	75
Şekil 55. Geçiş hallerinin optimize edilmiş geometrileri (6-31+G(d,p)), bağ oluşum uzunlukları ve bağ mertebeleri	76
Şekil 56. Ürünlerin optimize edilmiş geometrileri.....	78
Şekil 57. TDPDD ile MA arasında gerçekleşen DA reaksiyonunun potansiyel enerji profili	80



TABLULAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Geçiş hallerinin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri.....	30
Tablo 2. HPDD ile MP arasındaki DA reaksiyonunun geçiş hallerinin kinetik parametreleri.....	32
Tablo 3. Ürünlerin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri.....	33
Tablo 4. HPDD ile MP arasındaki DA reaksiyonunun ürünlerinin termodinamik parametreleri.....	34
Tablo 5. Geçiş hallerinin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri.....	38
Tablo 6. HHDD ile EP moleküllerinin DA reaksiyonunun geçiş hallerinin kinetik parametreleri.....	40
Tablo 7. Ürünlerin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri.....	41
Tablo 8. HHDD ile EP arasındaki DA reaksiyonunun ürünlerinin termodinamik parametreleri.....	42
Tablo 9. Geçiş hallerinin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri.....	48
Tablo 10. TDPDD ile MA arasındaki DA reaksiyonunun geçiş hallerinin kinetik parametreleri.....	50
Tablo 11. Ürünlerin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri.....	51
Tablo 12. TDPDD ile MA arasındaki DA reaksiyonunun ürünlerinin termodinamik parametreleri.....	52
Tablo 13. Geçiş hallerinin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri.....	57
Tablo 14. HCHD ile MA arasındaki DA reaksiyonunun geçiş hallerinin kinetik parametreleri.....	59
Tablo 15. Ürünlerin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri.....	60
Tablo 16. HCHD ile MA arasındaki DA reaksiyonunun ürünlerinin termodinamik parametreleri.....	61
Tablo 17. Geçiş hallerinin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri.....	67
Tablo 18. OHHD ile MA arasındaki DA reaksiyonlarının geçiş hallerinin kinetik parametreleri.....	69
Tablo 19. Ürünlerin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri.....	70
Tablo 20. OHHD ile MA arasında gerçekleşen DA reaksiyonunun ürünlerinin termodinamik parametreleri.....	71
Tablo 21. Geçiş hallerinin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri.....	75

Tablo 22. CAGEBENZQ ile CP arasındaki DA reaksiyonunun geçiş hallerinin kinetik parametreleri.....	77
Tablo 23. Ürünlerin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri.....	78
Tablo 24. CAGEBENZQ ile CP arasındaki DA reaksiyonunun ürünlerinin termodinamik parametreleri	79



KISALTMALAR VE SEMBOLLER DİZİNİ

B3LYP	: Korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma metodu
CAGEQ	: Kafes yapıli benzokinon
CP	: Siklopentadien
CPCM	: Cosmo-PCM
DA	: Diels-Alder reaksiyonu
DFT	: Yoğunluk fonksiyon teorisi
E _{xc}	: Değişim-korelasyon enerjisi
FMO	: Sınır moleküler orbital
GTO	: Gauss tipli orbitaller
h	: Plank sabiti
\hat{H}	: Hamilton işlemcisi
HCHD	: Heptasiklo[8.5.1.0 ^{2,9} .0 ^{3,8} .0 ^{3,14} .0 ^{8,12} .0 ^{11,15}]heksadeka-4,6-dien
HF	: Hartree-Fock metodu
HF-SCF	: Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi
HHDD	: Hekzasiklo[7.5.2. 0 ^{1,6} .0 ^{6,13} .0 ^{8,12} .0 ^{10,14}]heksadeka-2,4-dien-7,16-dion
HOMO	: En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
HPDD	: Hekzasiklo[7.5.1.0 ^{1,6} .0 ^{6,13} .0 ^{8,12} .0 ^{10,14}]pentadeka-2,4-dien-7,15-dion
LUMO	: En düşük enerjili boş moleküler orbital
MA	: Maleik anhidrit
MEP	: Moleküler elektrostatik potansiyel

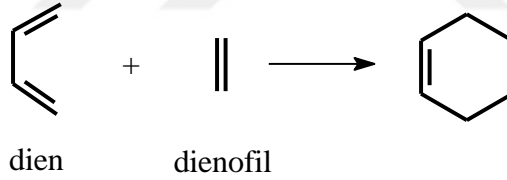
MP	: Metil propiolat
OHHD	: 13-okzaheptasiklo[8.5.1.0 ^{2,9} .0 ^{3,8} .0 ^{3,14} .0 ^{8,12} .0 ^{11,15}]heksadeka-4,6-dien
PCM	: Polarized continuum model
PES	: Potansiyel enerji yüzeyi
STO	: Slater tipli orbitaller
TDPDD	: 10,12,13,14-tetrakloro-11,11-dimetoksiheksasiklo [7.5.1.0 ^{1,6} .0 ^{6,13} .0 ^{8,12} .0 ^{10,14}] pentadeka-2,4-dien-7,15-dion
TS	: Geçiş hali
ρ	: Elektron yoğunluğu
ψ	: Dalga fonksiyonu

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

1.2. Diels-Alder Reaksiyonları

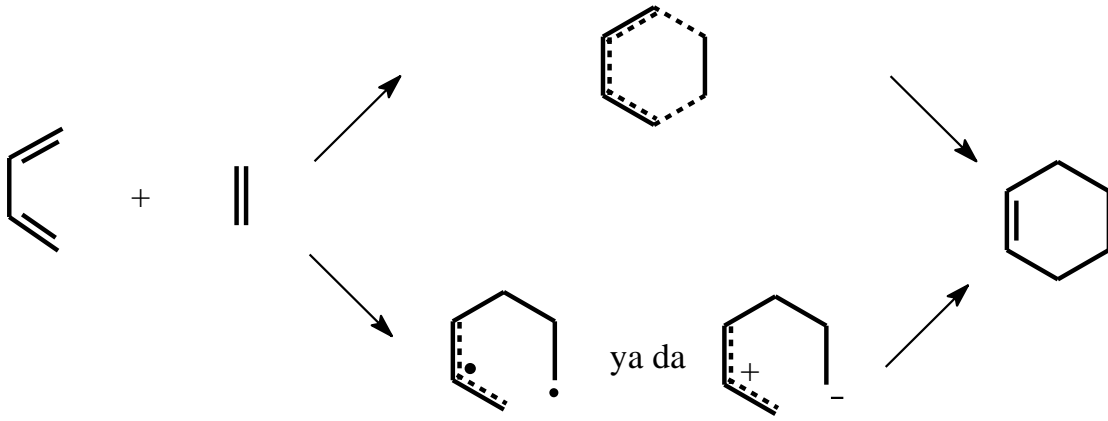
Perisiklik reaksiyonlar halkalaşma reaksiyonları olarak bilinirler ve beş ana gruptan oluşmaktadırlar [1,2]. Bunlar; siklokatalıma, elektrosiklik, sigmatropik, şelatropik ve ene reaksiyonlarıdır. [4+2] Diels-Alder (DA) reaksiyonu siklokatalıma reaksiyonlarının en iyi bilinen bir sınıfıdır. DA reaksiyonlarında konjuge dien, çift ya da üçlü bağ ihtiva eden bir dienofil ile yeni iki σ ve bir π bağı oluşturacak şekilde reaksiyona girerek altı üyeli bir siklokatalıma ürünü oluşturur (Şekil 1). Bu reaksiyon sentetik kimyacılar için oldukça önemli reaksiyonlardan biri olmakla birlikte teorik kimyacılar için de oldukça önemli reaksiyonlardan biridir.



Şekil 1. Diels-Alder reaksiyonu

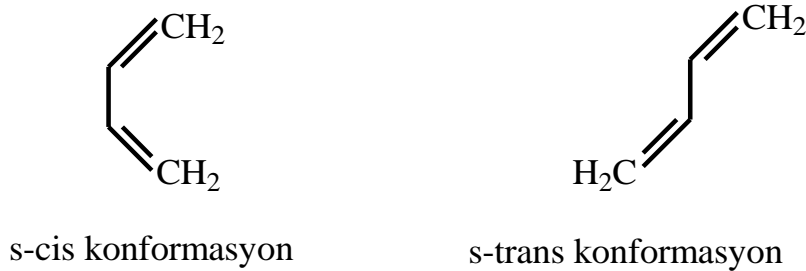
DA reaksiyonunda yeni σ ve π bağlarının oluşumunda geçiş basamağının yapısı hakkında iki temel tez öne sürülmektedir:

- Reaksiyonda üç π bağı kırılarak yeni bir π bağı ve yeni σ bağları oluşur. Bu oluşan bağlar aynı anda elektron çiftleri hareketiyle oluşmaktadır. Reaksiyon mekanizmasında oluşan ara ürünlerdeki bağların uzunlukları dien ve dienofilin yapısındaki sübstitüentlerden dolayı simetrik ya da asimetrik olabilir. Ayrıca bu reaksiyon ara basamakta iki radikal (diradikal) veya Zwitter iyonik karakterde bir yapı üzerinden de gerçekleşebilmektedir (Şekil 2) [3].



Şekil 2. Diels-Alder reaksiyonunun mekanizması

• DA reaksiyonları bir *syn* katılma tepkimesidirler ve bu tepkimelerde dienofilin konfigürasyonu korunmaktadır. Bundan dolayı da bu reaksiyonlar stereoölgü tepkimelerdir [4]. Dienofilin yapısı cis olması durumunda cis-katılma, trans olması durumunda ise trans-katılma gerçekleşir. Ayrıca dien molekülü s-cis konformasyonda olacak şekilde tepkimeye girer. Çözelti içerisinde, dienleri bağlayan σ bağı sürekli olarak dönerek hareket eder ve genelde s-cis ve s-trans konformasyonları bir karışım halinde bulunur. Reaksiyon sırasında s-cis konformasyonundaki yapı [4+2] siklokatılma tepkimesi verirken, s-trans konformasyonu siklokatılma tepkimesi vermez. DA reaksiyonu için en önemli sınırlama dien molekülünün cis konformasyonunda olma zorunluluğudur (Şekil 3) [5].

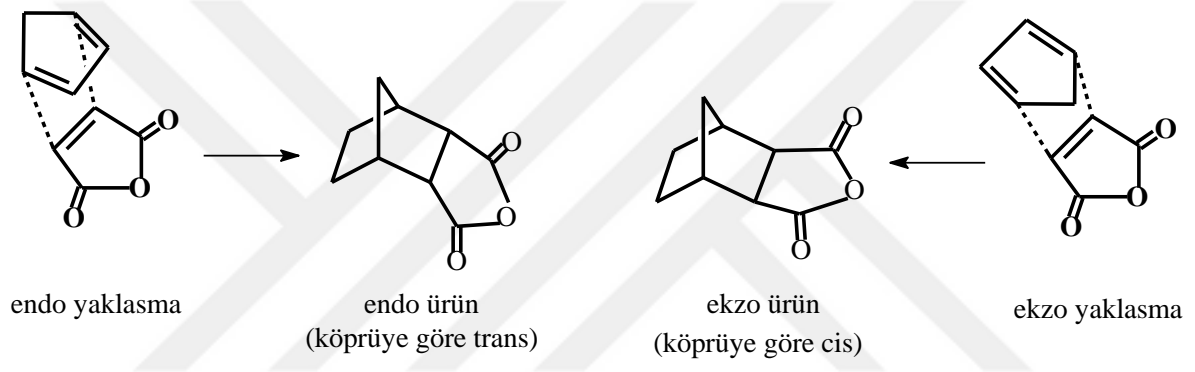


Şekil 3. 1,3-bütadien için s-cis ve s-trans konformasyonu

1.2.1 Diels-Alder Reaksiyonlarının Regio- ve Stereo-kimyası

1.2.1.1. Endo-exo ve Regio-seçicilik

Bir DA reaksiyonunda ürünün cis veya trans olmasını dienofilin dien molekülüne ihtiva ettiği sübstitüent gruplara göre endo veya ekzo yönünden katılması belirler. Endo katılma durumunda oluşan ürün trans yapıda, ekzo katılma durumunda ise ürün cis yapısında olacaktır. Kinetik kontrollü gerçekleşen reaksiyonlarda genellikle endo yapısı tercih edilirken, termal molekül içi DA reaksiyonlarda ekzo yapı baskındır (Şekil 4) [6].



Şekil 4. Maleik anhidrit ile 1,3-siklopentadien'in endo ve ekzo yaklaşım ürünleri

DA reaksiyonunda endo ve ekzo ürün oluşumu için gerekli geçiş kompleksleri Şekil 4'te gösterilmiştir. Tepkimede σ bağlarını oluşturan sınır orbitallerin etkileşimi kesik çizgiler ile gösterilmiştir. Bu etkileşimin yanında endo katılma durumunda tepkimeye girmeyen, karbonil karbonu üzerinde bulunan ortaklaşmamış elektron çifti ile dien molekülünün yapısındaki π elektron bulutu arasında ikinci bir etkileşim meydana gelmektedir. Bu ikinci etkileşimler de orbital şemasında kesik çizgilerle gösterilmiştir (Şekil 5). Bu etkileşimler geçiş kompleksinin enerjisini düşürerek yapının kararlı olmasını sağlamaktadır. Bu etkileşimler, tepkimeye doğrudan katılmayan orbitaller arasında meydana geldiğinden ikincil orbital etkileşimi (secondary orbital interaction) olarak adlandırılırlar. Fakat ekzo katılma durumunda ikincil orbital etkileşimini gerçekleştiren ilgili atomlar birbirlerinden uzak konumlarda olduğundan dolayı bu yaklaşım durumunda ikincil orbital etkileşimi meydana gelmemektedir [7]. Dolayısıyla endo yaklaşım durumunda meydana gelen bu ikinci orbital etkileşimlerinden dolayı endo ürün düşük

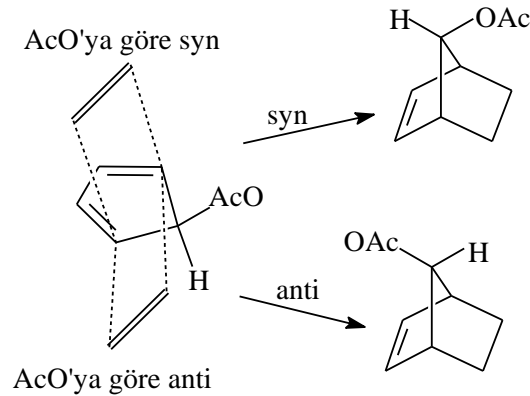
enerjilidir. Bundan dolayı da [4+2] DA reaksiyonlarında endo ürünler genellikle major ürün olarak kabul edilirler.



Şekil 5. Siklopentadien ile maleik anhidritin DA reaksiyonunun orbital şeması

1.2.1.2. π -Yüzey Seçicilik

DA reaksiyonlarında dienofil molekölü, dien molekölünün π -yüzeyine her iki yönden (*syn/anti*) katılma gerçekleştirebilir. Fakat bu katılmalar dien molekölünün sübstitüentlerine göre şekillenirler. Yani katılmanın gerçekleştiği yönde meydana gelecek etkileşimler oldukça önemlidir. Literatürde DA reaksiyonları hakkında yapılan çalışmalarda yüzey seçicilik (facial selektivite) hakkında oldukça fazla örnek bulmak mümkündür. Woodward ve arkadaşları [8], 5-asetoksi-1,3-siklopentadien ile etilen arasında gerçekleşen DA reaksiyonunun yüzey seçicilik özelliğini incelemişlerdir. Reaksiyon sonucunda *syn* yönde katılmada siklopentadienin 5-pozisyonundaki sübstitüent ile dienofil arasındaki hidrojen bağı etkileşiminden dolayı reaksiyonun *syn* π -yüzey seçici olduğunu belirlemişlerdir (Şekil 6).

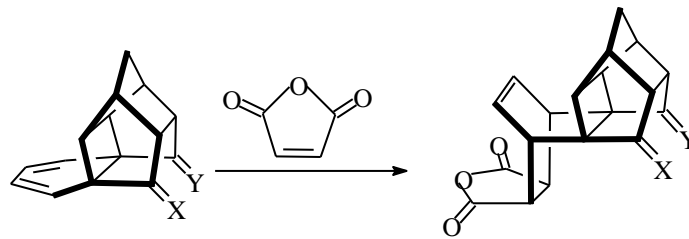


Şekil 6. 5-asetoksi-1,3-siklopentadien ile etilen arasındaki DA reaksiyonu

1.2.1.3. Kafes Yapılı Bileşiklerin Diels-Alder Reaksiyonları

Kafesle kaynaştırılmış siklohekza-1,3-dienler, yapılarında çok fazla konformasyonel belirsizliklerin bulunmaması nedeniyle DA reaksiyonlarında çok yararlı sübstratlar olarak yaygın şekilde kullanılırlar. Özellikle gergin yapıya sahip polisiklik bileşiklere kaynaşmış olan 1,3-hekzadien, diastereoseçiciliği etkileyen çeşitli faktörlerin belirlenmesi için oldukça fazla kullanılır. Son yıllarda yapısında 1,3-hekzadien bulunduran kafes yapıya sahip bileşiklerin DA reaksiyonları hakkında deneysel ve teorik çalışmalar yapılmıştır [9-14].

Fong ve arkadaşları [15], 1,3-hekzadien içeren kafes yapıya sahip heksasiklo [10.2.1.0^{2,11}.0^{4,9}.0^{4,14}.0^{9,13}]pentadeka-5,7-dien-3,10-dion monoetilen asetal (HDMA) ve heksasiklo[10.2.1.0^{2,11}.0^{4,9}.0^{4,14}.0^{9,13}]pentadeka-5,7-dien-3,10-dion monoetilen tiyoasetal (HDMT) moleküllerinin maleik anhidrit ile DA reaksiyonlarını incelemiştir (Şekil 7). HDMA ve HDMT moleküllerinin maleikanhidrit ile DA reaksiyonlarından sadece dienofilin diene *syn* yüzünden katılmasıyla meydana gelen ürünler elde edilmiştir. Dolayısıyla bu reaksiyonlar *syn-π*-yüzey seçicidirler. HDMA molekülünün benzokinon ve naftakinon ile DA reaksiyonları ise yüzey seçici değildir yani her iki yönden gerçekleşen katılmalardan da ürünler elde edilmiştir. *syn* yüzden katılma reaksiyonlarından sırasıyla %95 ve %92 oranında stereoizomerik ürünler elde edilmiştir. *anti* yüzden katılmada ise dien molekülünün yapısındaki büyük hacimli asetal grubundan dolayı sterik etkileşim meydana gelmektedir. Bundan dolayı da *anti* yüzden katılma reaksiyonlarından sırasıyla %5 ve %8 oranlarında ürünler elde edilmiştir [15].

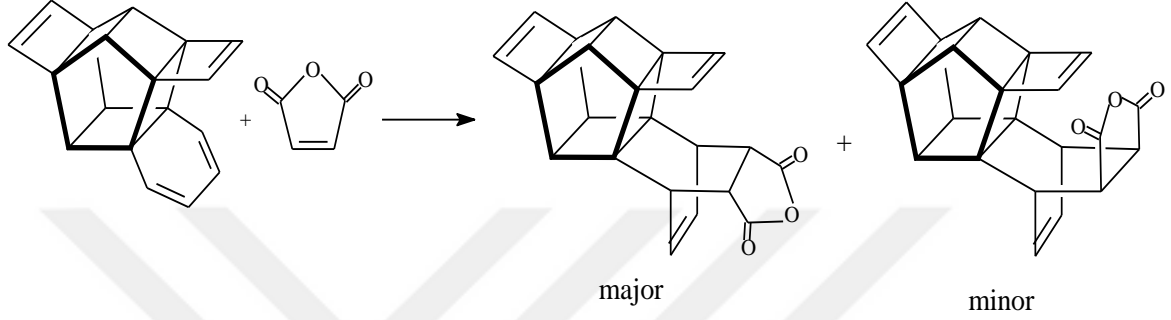


HDMA (X=O Y=-OCH₂CH₂O-)

HDMT (X=O Y=-SCH₂CH₂S-)

Şekil 7. HDMA ve HDMT moleküllerinin maleikanhidrit ile DA reaksiyonları

Fessner ve arkadaşları [16], kafes yapılı heptasiklo[8.6.2.0^{2,9}.0^{3,8}.0^{3,15}0^{8,12}.0^{11,16}] octadeka-4,6,13,17-tetraen (HOTD) ile maleik anhidrit arasında gerçekleşen DA reaksiyonlarını çalışmışlardır. Elde edilen deney sonuçlarına göre maleikanhidritin HOTD molekülüne *syn* yüzeyinden gerçekleşen katılma ürünü major ürün olarak alınmıştır (Şekil 8) [16].



Şekil 8. HOTD molekülünün maleikanhidrit ile DA reaksiyonu

1.3. Kuantum Mekanikliği

Molekül ve daha küçük boyutlardaki yapıların tüm özellikleri kuantum mekaniği ile açıklanabilmektedir. Bunların da birbiri arasında gerçekleştirdiği etkileşimler elektromanyetik etkileşme olarak bilinmektedir. Kuantum mekaniğinde bir kimyasal sistem hakkındaki tüm bilgiler Schrödinger denklemi ile belirlenebilmektedir.

1.3.1. Schrödinger Dalga Denklemi

Schrödinger dalga denklemi, bir kuantum sistemi hakkında bize her türlü bilgiyi veren ve uzaya ikinci dereceden, zamana birinci dereceden bağlı olduğunu gösteren bir denklemdir. Schrödinger dalga denkleminin çözümü Ψ dalga fonksiyonunu verir. Sistemin bütün fiziksel özellikleri bu dalga fonksiyonundan çıkarılabilir. Schrödinger dalga denkleminin en genel hali;

$$H\Psi=E\Psi \quad (1)$$

şeklindedir. Burada, Ψ dalga fonksiyonu, H Hamiltoniyen operatörü, E Hamiltoniyen operatörünün öz değeridir. Buradaki H , çekirdeklerin ve elektronların kinetik enerji operatörlerini, tüm yüklü parçacıklar arasındaki etkileşimleri ve çekirdeklerle elektronların spinlerine bağlı tüm manyetik moment etkileşimlerini içerir. Bu nedenle Schrödinger denklemi yalnız bir elektronlu sistemler için çözülebilmekte, birden fazla elektron içeren bir sistem için tam olarak çözülemez. Çözüm için bazı yaklaşık metodlara ihtiyaç duyulur.

Hamiltoniyen operatörü;

$$H = \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right] \quad (2)$$

olarak tanımlanır. Burada \hbar , h Planck sabitinin 2π 'ye bölümü; m , elektronun kütlesi; ∇^2 , Laplace operatörü ve V , potansiyel enerji işlemcisi olarak tanımlanır. Ψ dalga fonksiyonuyla ifade edilen ve V potansiyelinde bulunan bir parçacığın Schrödinger dalga denklemi,

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(r,t)}{\partial t} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(r,t) + V\Psi(r,t) \quad (3)$$

olarak yazılır. Yukarıda verilen denklem bir parçacık için geçerlidir. Eğer birden fazla parçacık için bu denklem yazılmak isteniyorsa Hamiltoniyen operatörü yeniden tanımlanmalıdır [17]. Hamiltoniyen operatörü, çekirdek ve elektronların kinetik ve potansiyel enerjileri cinsinden şöyle yazılabilir;

$$H = T_{\text{ç}} + T_e + V_{\text{çe}} + V_{\text{ee}} + V_{\text{çç}} \quad (4)$$

Burada E_{Top} sistemin toplam enerjisini gösterir. $T_{\text{ç}}$ çekirdeğin kinetik enerjisini, T_e elektronların kinetik enerjisini, $V_{\text{çe}}$ çekirdek-elektron arasındaki çekim enerjisini, V_{ee} elektron-elektron arasındaki itme enerjisini ve $V_{\text{çç}}$ çekirdek-çekirdek arasındaki itme enerjisini göstermektedir [18]. Çok elektronlu sistemler için Born-Oppenheimer yaklaşımı, Ab-initio metodu, Hartree-Fock öz uyumlu alan teorisi, yoğunluk fonksiyonu teorisi gibi çeşitli yöntemler kullanılarak Schrödinger dalga denkleminin çözümüne ulaşılmaktadır [17].

1.3.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Kuantum mekaniği ilkeleri ile molekülün yapısı açıklanırken, molekülü oluşturan atomların enerjileri ayrı ayrı hesaplanır. Daha sonra molekülün enerjisi bulunur. Molekülün enerjisi, atomların enerjilerinin toplamından küçükse molekül dayanıklıdır. İki enerji arasındaki fark moleküldeki bağ kuvvetinin bir ölçüsüdür. Fakat en basit molekül için bile kuantum mekaniği prensipleri kullanılarak hesapların yapılması ve sonuçların elde edilmesi çok zordur. Bu nedenle moleküler eşitliklerin yazılışında Born-Oppenheimer Yaklaşımı kullanılır [19].

Hydrojen atomu için Schrödinger eşitliği tam olarak çözülebilir fakat bunun dışındaki atom ve moleküler sistemler için Schrödinger eşitliğinin tam çözümü yoktur. Born-Oppenheimer yaklaşımı bir veya iki elektronlu sistemlerden daha karışık yapılara sahip olan sistemlerin Schrödinger denklemini çözümede kullanılan yaklaşımlardan biridir [20,21]. Bu yaklaşımın ana fikri, çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesinden oldukça büyük olması (yaklaşık bin kat daha büyük) nedeniyle çekirdeğin hareketinin elektrona göre çok yavaş olduğundan elektronik ve nükleer hareketler ayrı ayrı değerlendirilerek iki hareket üzerinde bağımsız bir çalışma olanağı sağlayacağından çözüm kolaylaşır [20-24]. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre Schrödinger denklemini molekülde bulunan tüm tanecikler için çözmek yerine, çekirdekleri sabit noktalarda kabul ederek, sadece çekirdeklerin bu belirli yerlerinden doğan etki alanı içindeki elektronlar için çözmek yeterlidir.

Moleküler orbital dalga fonksiyonu nükleer ve elektronik dalga fonksiyonunun çarpımı olarak;

$$\Psi = \Psi_N \cdot \Psi_e \quad (5)$$

yazılabilir. Burada Ψ_N , çekirdeklerin hareketini gösteren nükleer dalga fonksiyonu ve Ψ_e , elektronların hareketini gösteren elektronik dalga fonksiyonudur. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre, çekirdekler elektronlardan daha ağırdır ve bu nedenle hareketleri çok yavaştır. Çekirdeklerin hareketleri elektronların hareketleri yanında ihmal edilebilir ve molekülün dalga fonksiyonu olarak Ψ_e kullanılabilir. Born-Oppenheimer Yaklaşımının kullanılması ile molekülün enerjisi;

$$E = \int \Psi^* \hat{H} \Psi \cdot d\tau \quad (6)$$

ile gösterilir. Bu eşitlikte; ψ , moleküldeki tüm elektronların hareketlerini gösteren dalga fonksiyonu, ψ^* dalga fonksiyonunun eşleniği; H, çekirdeğin etki alanı içinde hareket etmekte olan elektronların toplam enerji operatörüdür.

Daha sonra çekirdeklerin yerleri değiştirilerek aynı hesaplamalar tekrar edilebilir ve bu şekilde molekülün potansiyel enerji yüzeyi elde edilebilir [19].

1.3.3. Hartree-Fock Metodu

Kuantum mekaniği ilkelerine dayanan hesapsal yöntemler, Hartree Fock metodunu kullanarak Schrödinger denklemini çözebilir ve moleküllerin enerjilerini bulabilirler. Daha önce de değinildiği üzere, Schrödinger denkleminin çözümü oldukça güçtür. Fakat bazı yaklaşımlar, denklemin parametrelerinden bazılarını çözebilmek için uygulanabilmektedir.

Genel olarak moleküler Hamilton şöyle ifade edilir;

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_a \frac{1}{m_a} \nabla_a^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_a \sum_{b>a} \frac{Z_a Z_b e^2}{r_{ab}} - \sum_a \sum_i \frac{Z_a e^2}{r_{ia}} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (7)$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (8)$$

Burada; a,b çekirdekler, Z_a, Z_b atom numaraları ve i,j elektronları temsil ederler.

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (9)$$

1. terim: Çekirdeklerin kinetik enerjilerine ait kısım.
2. terim: Elektronların kinetik enerjilerine ait kısım.
3. terim: Çekirdekler arası itme enerjisine ait kısım.
4. terim: Elektronlar ve çekirdeklerin çekimlerinin potansiyel enerjisine ait kısım.
5. terim: Elektronlar arası itmenin potansiyel enerjisine ait kısım.

Born-Oppenheimer yaklaşımı ile 1. ve 3. terimler iptal edilerek denklem basitleştirilir ve elektronik Hamilton operatörü elde edilir.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_a \sum_i \frac{Z_a C^2}{r_{ia}} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (10)$$

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

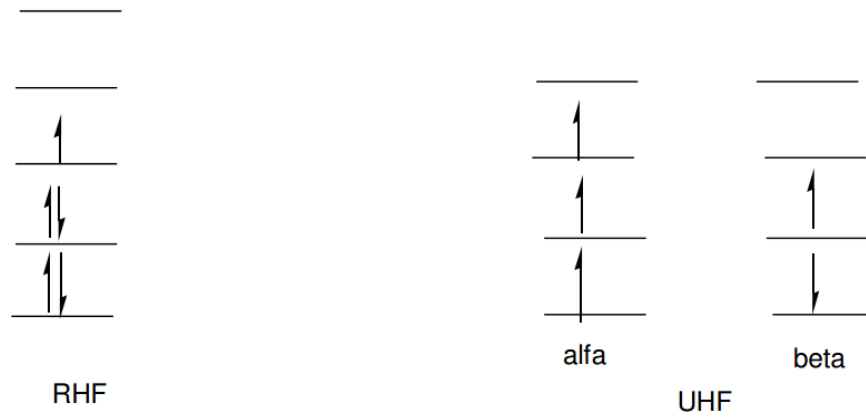
Hartree-Fock yaklaşımına göre elektronların hareketleri ayrıştırılır ve çok elektronlu dalga fonksiyonu, tek elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımlarının toplamları olarak yazılır. Elektron-elektron itmesi belli bir orbitaldeki bir elektronun, moleküldeki diğer bütün elektronların oluşturacağı ortalama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

Kuantum mekaniği hesaplamaları dalga fonksiyonlarını, sınırlanmış Hartree-Fock (RHF) veya sınırlanmamış Hartree-Fock (UHF) şeklinde kullanır [23].

RHF, en basit HF-SCF yöntemidir. Moleküldeki bütün elektronların çiftleşmiş olduğunu varsayar. Oluşturulan moleküler orbitaller (MO) ya iki elektronla doludur ya da boştur. Elektronların hepsi çiftleşmiş olduğundan elektron spinlerini hesaba katmadan işlemleri yapar. Böyle moleküllere “kapalı kabuk” sistemler denir. Bu nedenle RHF yöntemi, radikaller için uygulanamaz. Ancak yine de HF yöntemi en yaygın kullanılan yöntemdir çünkü çift sayıda elektron bulunduran bütün moleküllerin temel durum tariflerini yeterince iyi yapabilir.

UHF, “açık kabuk” sistemlerin hesaplamaları için alternatif bir yöntem olup her MO α ve β diye ikiye ayrılır; α elektronunun bir yöndeki spinini, β ise ters yöndeki spinini temsil eder. RHF ve UHF yöntemleri Şekil 9’deki gibi karşılaştırılırsa daha iyi anlaşılabilir.

Örneğin bir radikalın α elektronlarının sayısı β elektronlarının sayısından bir fazla olacaktır. İki ayrı çiftleşmemiş elektronu bulunan bir sistemde ise α elektronları β elektronlarından iki fazla olacaktır.



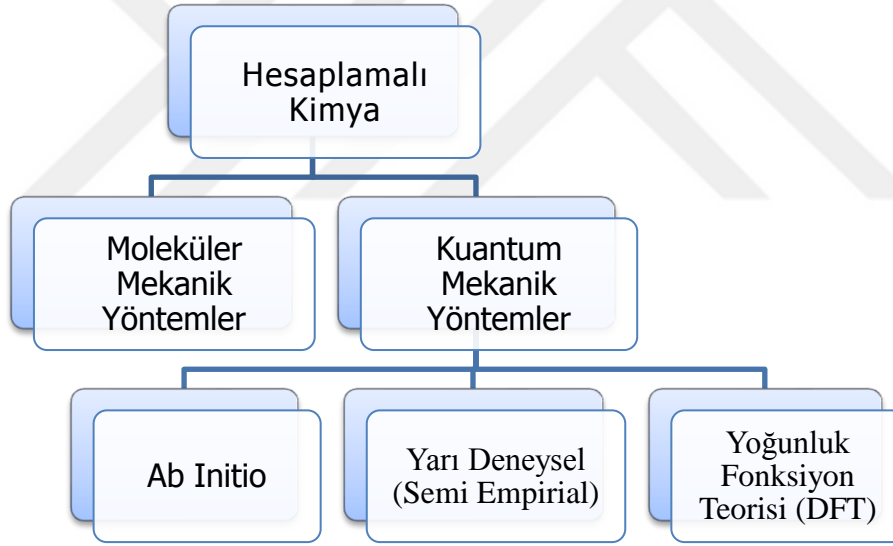
Şekil 9. RHF ve UHF yöntemlerinde α ve β orbitallerinin diyagramı

UHF yöntemi RHF yönteminden daha esnek çünkü α ve β orbitallerinin tıpa tıpa aynı olmaları zorunluluğunu ortadan kaldırır. α ve β orbitalleri birbirlerine çok benzer ama tamamen aynı olmaları şart değildir. Bu hem bir avantaj hem de bir dezavantaj getirir. Spin polarizasyonuna izin verir. Bir başka deyişle çiftleşmemiş elektron çiftleşmiş olan elektronları da etkileyebilir. Böylece gerçeğe daha yakın bir hesaplama yapılmış olur.

1.4. Hesaplamalı Kimya

Teorik kimya, kimyayı düşünülenin aksine yani deneysel olarak değil de matematiksel yöntemlerle tanımlayan bir bilim dalıdır. Kimyasal ve fiziksel olayları temel kimya kanunları yardımıyla açıklamaya çalışır. Hesaplamalı kimya ise teorik kimya ile deneysel kimya arasında köprü işlevi gören bir bilim dalıdır. Deneysel olarak elde edilen sonuçları teorik kimyacıların geliştirdiği matematiksel yöntemler yardımıyla yorumlar. Hesaplamalı kimya ile sadece kararlı molekülleri değil, tüm kimyasal yapılar (kısa-ömürlü, kararsız ara ürünler ve geçiş halleri) ve reaksiyonlar moleküler düzeyde bilgisayar programları yardımıyla incelenebilmektedir. Günümüzde yapılacak hesaplamalara uygun olarak geliştirilen bilgisayar programları ile kimyasal yapıların tüm özellikleri çalışılabilmektedir. Dolayısıyla deneysel olarak sentezlenemeyen moleküller ve gerçekleştirilemeyen reaksiyonlar hakkında dahi bilgi sahibi olmak mümkündür. Bilgisayar programlarıyla yapılan hesaplamalar ile elde edilen nitel veya nicel sonuçlar, kimyacılar için çalışılacak sistem hakkında çok faydalı ön bilgi sağlamaktadır.

Deneysel çalışmaları yorumlamak ve deneysel olarak hiçbir çalışma yapmadan elde edilecek sonuçları önceden tahmin etmek amacıyla hesaplamalı yöntemleri kullanacak olan araştırmacılar için hesaplamalı kimyada iki ana yöntem bulunur (Şema 1). Bunlardan biri moleküler mekanik yöntemler diğeri ise kuantum mekanik yöntemlerdir. Moleküler mekanik yöntemler atomları yüklü kürecikler olarak düşünür ve klasik kimya kurallarını uygulayarak yapıları açıklar. Kuantum mekanik yöntemler ise kuantum kavramına göre atom ve molekülleri tanımlamaya çalışır [25]. Kuantum mekanik yöntemler de kendi içinde üçe ayrılır. Bunlar; Ab Initio, yarı deneysel ve yoğunluk fonksiyon teorisidir. Bu yöntemlerin yardımıyla moleküllerin geometrileri, izomer yapıları ve enerjileri belirlenebilir, deneysel olarak da elde edilebilen İnfraet Spektroskopisi (IR), ultraviyole (UV), Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektrumlarını çizilebilir. Ayrıca moleküler orbitalleri ve moleküler orbital (MO) enerji diyagramları çizilebilir.



Şema 1. Hesaplamalı kimya yöntemleri

1.4.1. Moleküler Mekanik Yöntemler (MM)

Moleküler mekanik yöntemler, bir molekülün en uygun geometrisini, moleküler enerjisini ve molekülün yapısını elektronları dikkate almadan belirlemek için kullanılan hesaplama yöntemidir. Moleküler mekanik hesaplamaları, moleküler yapının basit klasik mekanik modelinin oluşturulmasına dayanır. Bu modelde basit matematiksel ifadeler kullanıldığı için hem küçük moleküllere hem de büyük boyutlardaki moleküllere

uygulanması başarılı sonuçlar vermiştir [26,27]. Bu metotta, molekülün toplam potansiyel enerjisini minimum yapan molekül yapısı bulunur. Moleküler mekanik hesaplamalarında elektronlar ve orbitaller dikkate alınmadığından dolayı bu yöntemler reaksiyon mekanizmasının tanımlanmasında kullanılamaz, yani bu yöntemlerle elektronik yapıya bağlı özellikler elde edilemez. MM yöntemlerde molekülü oluşturan atomlar yüklü veya yüksüz birer küre, atomları birbirine bağlayan bağlar ise birer yay gibi düşünülür [26]. Bu yöntemler, molekülü birbirlerine bağlanmış atomlar arasındaki etkileşimleri içeren kuvvetlerin bulunduğu bir atomlar topluluğu olarak düşünür fakat bağlı olmayan atomlar arasındaki etkileşimlerde hesaba katar. Bir molekülün potansiyel enerjisini hesaplamak için aşağıdaki eşitlik kullanılır.

$$V = V_{\text{gerilme}} + V_{\theta} + V_{\text{vdw}} + V_{\text{es}} + V_{\text{w}} \quad (11)$$

V_{gerilme} :Bağların esneyip gerilmesinden,

V_{θ} : Bağların bükülmesinden,

V_{vdw} : Van der Waals etkileşimlerinden,

V_{es} : Elektrostatik etkileşimden,

V_{w} : Molekül içindeki tekli bağların dönmesinden kaynaklanan terimlerdir [28].

1.4.2. Kuantum Mekanik Yöntemler

Kuantum mekanik hesaplamalarda, her bir atomun veya molekülün yapısı, elektronların davranışlarını uygun matematiksel ifadeler ile net bir şekilde açıklayan kuantum mekanik yasalar kullanılarak ve Schrödinger denkleminin çözümü ile açıklanmıştır. Ancak çok küçük sistemler yani tek elektronlu sistemler haricinde Schrödinger denkleminin tam çözümü mümkün değildir. Bu nedenle çok elektronlu sistemler için bazı matematiksel yaklaşımlar kullanılmaktadır. Günümüzde Gaussian, Gamess, Q-Chem gibi modelleme programları kuantum mekaniksel yöntemler ile hesaplama yapan çeşitli bilgisayar programlarıdır [29].

1.4.2.1. Ab Initio Yöntemler

Latince “başlangıçtan itibaren” ya da “ilk prensiplerden beri” anlamına gelen Ab initio yöntemleri ile yapılan hesaplamalar deneysel parametreleri içermeyen doğrudan doğruya kuantum mekaniği ilkelerinden yani teorik çalışmalardan ortaya çıkan hesaplamalar için kullanılan kuantum mekaniksel yöntemlerdir [30]. Bu yöntemler matematiksel yaklaşımlar kullanılarak sistem için Schrödinger denkleminin çözülmesi esasına dayanır.

Ab initio yöntemleri ile molekül yapısı, elektronik yapı ve bunlara bağlı tüm özellikler hesaplanabilir. Hesaplama süresi moleküler mekanik hesaplamalarına göre oldukça fazla olduğundan dolayı hesaplama süresini azaltmak için bazı basitleştirmeler yapılabilir. Ancak bu durum da moleküler yapıyla ilgili bilgilerde küçük de olsa sapmalara neden olabilmektedir. Ab initio metotlarda, moleküler mekanik ve yarı deneysel metodların aksine, hesaplanan molekül için ışık hızı, Planck sabiti, elektronlar ve çekirdeğin kütlesi gibi temel fiziksel sabitler kullanılır [31-33].

1.4.2.2. Yarı Deneysel (Semi Empirical) Yöntemler

Yarı deneysel yöntemlerde gerçek Hamiltoniyen operatörü yerine basitleştirilmiş bir Hamiltoniyen yazılır ve deneysel veya Ab initio hesaplamalarından elde edilen bazı parametreler kullanılır. Bu metotların hesaplama süresi ile Ab initio hesaplamalarıyla karşılaştırıldığında yarı deneysel metodlar çok daha kısa sürede sonuç vermektedir. Dolayısıyla küçük sistemlere uygulanabildiği gibi büyük moleküler sistemler için de rahatlıkla kullanılabilir. Yarı deneysel yöntemlere bazı düzeltme parametreleri eklenerek çeşitli metodlar geliştirilmiştir. Bu metodlardan bazıları CNDO, INDO, MINDO, NDDO, AM1 ve PM3 gibi metodlardır. Hesaplamalarda kuantum mekanik yöntemler kullanılır. Bu metotlardan elde edilen moleküler parametreler deneysel yollarla elde edilen değerlere yakın sonuçlar verdiği çeşitli araştırmalarla kanıtlanmıştır.

1.4.2.3. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT)

Yoğunluk fonksiyon teorisinin (DFT) dayandığı ana düşünce, elektronik bir sistemde temel düzey elektronik enerjisinin elektron yoğunluğu ρ cinsinden yazılabileceğidir, yani n elektronlu bir sistem için $\rho(r)$, r uzayında belirli bir noktadaki toplam elektron yoğunluğunu ifade etmektedir. Gerçekte elektronlar kuantum mekaniksel spin parçacıklarıdır. Yoğunluk fonksiyon teorisi bize $\rho(r)$ elektron yoğunluğu tarafından sistemin tüm özelliklerini hesaplamaya izin verir.

DFT metodu hesaplamaları elektron yoğunluk fonksiyonu ile elektron korelasyon modelinin ilkelerine dayandığından dolayı oldukça iyi sonuçlar vermektedir. Bu metotla hesaplanan toplam enerji; kinetik enerji, elektron çekirdek etkileşimi, Coulomb etkileşmesi, değişim-korelasyon terimlerinin toplamıdır.

DFT metoduyla toplam enerji şöyle tanımlanır [34];

$$E_{(\rho)} = E_{KE(\rho)} + E_{V(\rho)} + E_{J(\rho)} + E_{XC(\rho)} \quad (12)$$

E_{KE} = Elektronların hareketinden ortaya çıkan kinetik enerji

E_V = Çekirdek-elektron çekimlerine ve çekirdek çiftlerinin itmesine ait potansiyel enerji

E_J = Elektron-elektron itme terimi

E_{XC} = Değişim-korelasyon terimi [35]

Yoğunluk fonksiyon teorisi, atom ve moleküllerin elektronik yapılarını belirlemek için yapılan bir yaklaşımdır. Bu yaklaşım 1964 yılında ilk olarak Hohenberg ve Kohn tarafından ileri sürülen bir teoriye dayanır [36]. Bu teoriye göre bir sistemin temel durum enerjisi ve diğer tüm özellikleri elektron yoğunluğu ile tanımlanabilmektedir. Yani Hohenberg ve Kohn teoremine göre toplam enerji, $\rho(r)$ elektron yoğunluğunun bir fonksiyonudur [37].

Kohn ve Sham daha sonra n elektronlu bir sistemin temel seviye elektronik enerjisini, $E(\rho)$, bir takım değişik terimlere ayırarak aşağıdaki gibi yazılabileceğini göstermişlerdir.

$$E_{(\rho)} = 2 \sum \int \Psi_i \left(\frac{\nabla^2}{2} \right) \Psi_i d\tau + \int V_{\text{Çekirdek}} \rho(r) d\tau + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d\tau d\tau' + E_{XC} [\rho(r)] \quad (13)$$

Ψ_i : Kohn-Sham tek elektron orbitalleri ($i=0,1,2,3,\dots,n$)

$\rho_{(r)}$: r noktasındaki temel seviye yük elektron yoğunluğudur ve aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$\rho_{(r)} = \sum_i^n |\Psi_i(r)|^2 \quad (14)$$

(13) eşitliğindeki son terim $E_{XC}(\rho)$ sistemin değişim-korelasyon enerjisidir.

$E_{XC}(\rho)$ terimi iki bileşenden oluşur ve aşağıdaki gibi verilir.

$$E_{XC(\rho)} = E_{X(\rho)} + E_{C(\rho)} = \int \rho_{(r)} \epsilon_X[\rho_{(r)}] dr + \int \rho_{(r)} \epsilon_C[\rho_{(r)}] dr \quad (15)$$

Yukarıdaki eşitlikte $E_{X(\rho)}$, değişim fonksiyoneli, $E_{C(\rho)}$ ise korelasyon fonksiyonelidir. ϵ_X ve ϵ_C terimleri tanecik başına düşen enerjidir [38].

1.5. Baz Setleri

Baz setleri, elektronların bulunma olasılığının fazla olduğu yerleri yani atomik orbitalleri matematiksel olarak ifade eden terimlerdir. Kuantum mekaniksel hesaplamalarda seçilen yöntem ne derece önemli ise bir sistem için baz setinin belirlenmesi de o derece önemlidir. Çoğu elektronik yapı metodları bilinmeyen molekül orbitallerini ifade etmek için bilinen temel fonksiyonların bir setini kullanır. Her bir moleküler orbital, baz seti olarak bilinen atomik orbitallerin lineer kombinasyonlarından elde edilir. Molekülde her atoma bir grup baz fonksiyonu karşılık gelir ve baz fonksiyonları oluşur. Moleküler sistemler için yaygın olarak kullanılan baz setleri Slater tipi orbitaller veya Gaussian tipi orbitaller kullanılır [26].

Slater tipi orbitaller, genellikle atom ve küçük moleküller yapı hesaplamalarında kullanılır. Küçük moleküler sistemlerden büyük moleküler sistemlere doğru gidildikçe baz seti sayısının artmasından dolayı hesaplanacak integral sayısı da baz seti sayısına paralel olarak artar. Dolayısıyla bu integrallerin çözümü oldukça zor ve zaman alıcıdır. Yani Hidrojen atomu ve diğer tek elektronlu atomlar için Schrödinger denkleminin çözümüyle elde edilen fonksiyonlar kullanılarak bu orbitaller oluşturulmuştur. Slater Tipi Orbitaller (STO), aşağıda verilen fonksiyonel formdadır;

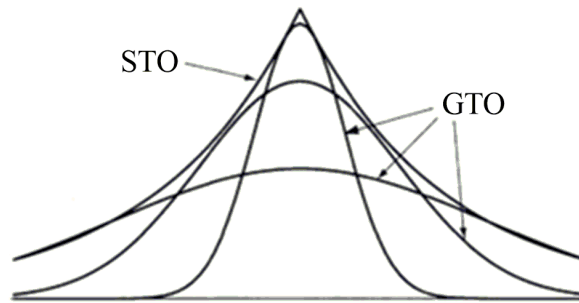
$$STO = NY_{lm}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (17)$$

Burada N normalizasyon sabiti, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ hidrojene benzer yapıdaki tek elektronlu bir atomik sistem için küresel harmoniği, ζ terimi verilen atomik orbital tipi (s,p,d,f...) için bir perdeleme sabiti, r elektron ile çekirdek arasındaki uzaklığı, l ve m terimleri ise kuantum sayılarını göstermektedir. STO'lar atomik dalga fonksiyonları için iyi bir yaklaşımdır ancak çözümleri oldukça zor ve zaman alıcı olduğundan dolayı bu fonksiyonların moleküler hesaplamalar için kullanılması uygun değildir. Bu problemin üstesinden gelebilmek için yani atomik dalga fonksiyonlarını tanımlamak için Gaussian Tipi Orbitaller (GTO) oluşturulmuştur [39].

Gaussian tipi orbitaller, aksenal simetrideki elektron dağılımına sahip moleküler orbitallerin oluşturulmasında kullanılmaktadır. STO'lar ile yapılan hesaplamalarda çok merkezli orbitallerin çözümü zor ve zaman alıcı olmasından dolayı bu integrallerin çözümü GTO'lar ile daha hızlı ve kolay hesaplanabilmektedir. Gaussian tipi orbitaller (GTO);

$$GTO = NY_{lm}(\theta, \varphi) r^{n-2-1} e^{-\alpha r^2} \quad (18)$$

şeklinde olup, α baz fonksiyonlarının çapsal büyüklüklerini belirler. GTO'lar ile yapılan hesaplamalar STO'lar ile yapılanlara göre daha hızlı çözüme ulaşması, GTO'ların önemli avantajlarından. GTO'ların üstel olarak r^2 ye bağlı olması STO'lardan daha hızlı sifıra gitmesine neden olur.



Şekil 10. GTO ve STO tipi fonksiyonların yaklaşık gösterimleri [25]

Günümüzde moleküler özelliklerin belirlenmesinde ve bu moleküler sistemlerdeki atom orbitallerini (AO) tanımlamak için birçok baz seti geliştirilmiştir. Geliştirilen baz setlerinin dayandığı temel prensip STO kadar doğru ve GTO kadar hızlı sonuçlar verebilen fonksiyonlar elde etmektir. Geliştirilen baz setleri minimal baz setleri, split-valans baz setleri, polarize baz setleri ve difüze baz setleri olarak dört sınıfa ayrılmıştır [40].

1.5.1. Minimal Baz Setler

Minimal baz seti, AO'ler için önerilen en basit baz setlerinin bir çeşididir. Bu baz seti moleküler sistemdeki her bir atom için iç kabuk ve değerlik kabuğundaki her bir orbital için birer tane olmak üzere minimum sayıda temel fonksiyon içerir. Minimal baz seti STO-XG şeklinde gösterilir. "X" değeri bir tamsayıdır ve bir tane STO'yu oluşturmak için kullanılan ilkel Gaussian sayısıdır. En yaygın kullanılan minimal temel setleri STO-3G, STO-6G şeklindedir.

1.5.2. Split-Valans Baz Setler

Split-valans baz setleri, iç kabuk elektronları ve değerlik elektronlarını ayrı ayrı tanımlamak için geliştirilmiştir. Aynı zamanda bu baz setleri orbitallerin boyut değişimine izin veren setlerdir. Split-valans baz setlerinin oluşumunda, her değerlik atomik orbitali iki temel fonksiyonla, her iç kabuk atomik orbitali yalnızca bir temel fonksiyon ile tanımlanır. Bu baz seti $k-nlmG$ genel yapısına sahiptir. Burada "k" iç kabuk orbitalleri temsilen kaç tane ilkel Gauss kullanıldığını belirtir, "nlm" değerlik orbitallerinin kaç tane temel fonksiyon ile temsil edildiğini ve bu fonksiyonlar için kaç tane ilkel Gauss'un kullanıldığını gösterir. "nl" ikili split valans (bölünmüş-değerlik), "nlm" ise triple split valans (üçlü bölünmüş-değerlik) olarak adlandırılır. Split-valans baz setlerinin en yaygın kullanılanı 6-31G baz setidir ve bu baz setinin haricinde 3-21G, 6-311G baz setleri de kullanılmaktadır.

1.5.3. Polarize Baz Setler

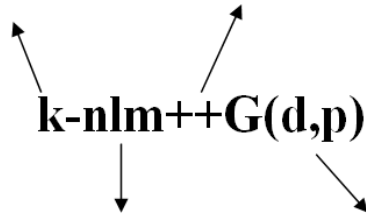
Moleküllerde bağlar oluşurken bir atomdaki elektronlar, diğer atom ve elektronlar tarafından etkilenir, atomik orbitaller kutuplanır (polarize olur) dolayısıyla orbital şekli bozulur. Polarize fonksiyonlar bu kutuplaşmayı önlemek için kullanılırlar. Polarize baz setleri her bir atom için gerekli orbitali ekleyerek kutuplaşma sorununu ortadan kaldırır yani karbon atomlarına d, geçiş metallerine f ve hidrojen atomlarına p orbitalleri eklenir. 6-31G split-valans baz setine polarizasyon eklendiğinde, baz seti 6-31G(d) veya 6-31G(d,p) şeklinde polarize baz seti oluşturulabilir. Oluşturulan polarize setlerin anlamı şudur ki; hidrojen atomlarına p ve diğer atomlar için d fonksiyonlarının eklendiğini belirtmektedir [41].

1.5.4. Difüze Baz Setler

Difüze fonksiyonlar, s ve p fonksiyonlarının daha büyük biçimidir ve orbitallerin uzayda daha büyük yer kaplamasına izin verir. Bu baz setleri genellikle ortaklaşmamış elektron çifti bulunan moleküllerde, uyarılmış sistemlerde ve elektronları çekirdekten çok uzak olan moleküllerde kullanılırlar. Bir baz setine diffuze fonksiyonlarını ilave etmek için “+” ya da “++” işaretleri kullanılır. Baz setine “+” işareti eklenmesi ağır atomlar için, “++” işareti ise hidrojen atomları için difüze fonksiyonların eklendiğini belirtir [39,42].

Kor orbital veya iç kabuk orbitallerini tanımlayan ilkel Gaussian fonksiyonlarının toplamı

Difüze fonksiyonlar için + veya ++ gösterimi kullanılır. + ağır atomlar için p-fonksiyonunu, ++ ise hidrojen atomu için s-fonksiyonunu tanımlar



Hem valans orbitallerinin kaç yarıldığını hem de bunların kaç tane ilkel Gaussian fonksiyonu ile temsil edildiğini gösterir. Eğer gösterimde sadece (nl) var ise ikili yarılma, (nlm) var ise üçlü yarılma dikkate alınır

Karbon atomları için d, hidrojen atomları için p ve geçiş metalleri için f harfleri kullanılır

Şekil 11. Temel setlerin adlandırılması [43]

1.6. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

Becke [25] tarafından ortaya atılan B3LYP karma modeli, bir sistemin enerjisini hesaplamak için HF veya DFT modelleri yerine her iki modelin enerji hesaplamalarını toplam elektronik enerji ifadesinde kullanarak karma modeller geliştirilmiştir. Bu karma modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır. Bu karma modellerden en yaygın kullanılan ve en iyi sonuç verenlerden biri Lee-Yang-Parr (LYP) korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma modeli olarak bilinen B3LYP'dir [25,44]. B3LYP karma modelinde sistemin çeşitli enerjilerini birleştirilerek yeni bir enerji elde edilir. Bu modelde bir molekülün toplam elektron enerjisi;

$$E_{B3LYP} = E_T + E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (19)$$

şeklinde hesaplanır [45,46].

1.7. Geometri Optimizasyonu ve Potansiyel Enerji Yüzeyi

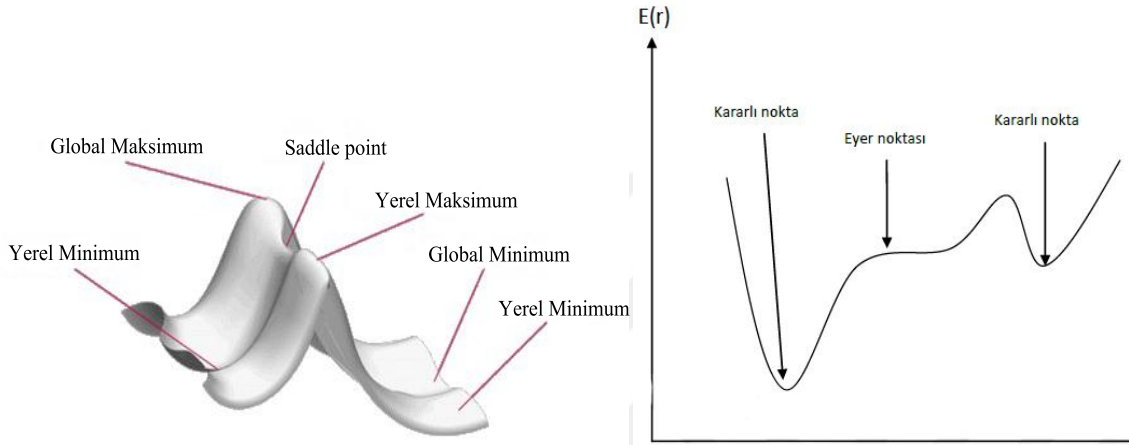
Moleküler sistemler için yapılan kuantum mekanik hesaplamaları belirlenmiş olan bir geometride yapılmaktadır. Moleküllerin yapısında bazı değişiklikler meydana gelebilir ve bu değişikliklerin neticesinde molekülün enerjisinde ve buna bağlı özelliklerde bazı değişikliklere sebep olur. Geometri optimizasyonunun amacı molekülün en kararlı yani enerjisinin minimum olduğu hali tespit etmektir. Optimizasyon sonucunda da molekülün en düşük enerjiye sahip olan atomik dizilişler elde edilmektedir.

Molekülün yapısındaki meydana gelen değişiklikler sonucu oluşan farklı geometrilerin molekülün enerjisine etkisi molekülün potansiyel enerji yüzeyi (PES) ile tanımlanır. PES'de bir molekülün meydana gelecek bütün olası atom dizilişleri sonucu oluşan farklı geometrilere karşılık gelen bir nokta bulunur yani her bir nokta farklı bir geometriyi temsil eder. PES reaksiyon mekanizmasının belirlenmesi açısından oldukça önemli bilgiler sunar.

PES'de oldukça önemli olan bazı noktalar bulunmaktadır. Bu noktalar;

- Genel maksimum, PES'in en yüksek noktasıdır.

- Yerel maksimum, PES'in belli bir bölgesindeki en yüksek noktadır.
- Genel minimum, PES'in en yüksek noktasıdır.
- Yerel minimum, PES'in belli bir bölgesindeki en düşük noktadır.
- Semer nokta, PES üzerinde bir yönde maksimum iken diğer yönde minimum olan noktadır.
- Eyer noktaları (saddle point), iki kararlı geometri arasındaki geçiş hallerini ve ara ürünleri temsil eder. Eyer noktalarındaki konformasyonlar da kararlı geçiş yapılarıdır.



Şekil 12. Üç boyutlu potansiyel enerji yüzeyi ve eyer noktası (saddle point)

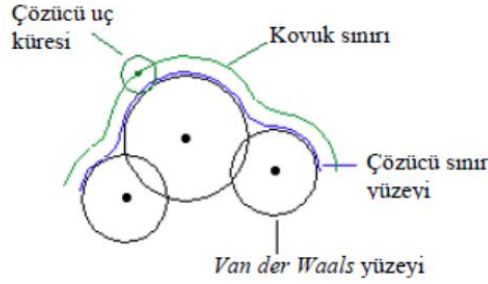
1.8. Hesaplamalarda Çözücü Etkisi ve PCM Modeli

Moleküler sistemler için yapılan optimizasyonlar ve teorik hesaplamalar gaz fazında yapılabildiği gibi sıvı fazda da yapılabilmektedir. Birçok kimyasal reaksiyonun çözücü ortamında gerçekleştiğini dikkate aldığımızda çözücü ile moleküllerin etkileşimlerinin göz ardı edilmemesi gerekmektedir. Çözücü hesaplamaları yapmak için birçok yöntem mevcuttur fakat burada, çalışmamızda kullandığımız model olan PCM (Polarizable Continuum Model) yöntemi üzerinde durulacaktır [48].

1.8.1. Kutuplaşabilir Sürekli Model (Polarizable Continuum Model) (PCM)

Tomasi ve arkadaşlarının [49,50] önerdiği PCM (Polarizable Continuum Model) yöntemi çözücü etkileşimlerini modellemek için kullanılan metodlardan biridir. Bu yöntem çözünen molekül için bir moleküler yüzey tanımlar ve çözücü ile etkileşimini hesaplar. PCM yöntemlerinde çözücü dielektrik ortam ya da bir iletken olarak kabul edilir. Yani,

hesaplama yapılırken çözücü molekülleri değil, çözücünün dielektrik sabiti ile molekülün etkileşimi göz önüne alınır ve çözücü uç (probe) küreleri tanımlanır. Çözünen ile çözücü uçlarının etkileşime girdikleri farzedilir (Şekil 14).



Şekil 13. Çözücü içerisinde tanımlanan moleküler yüzey ve kovuk

IEF-PCM (Integral Equation Formalism-PCM): Klasik PCM teorisinin elektrostatik etkileşimlerindeki sorunları düzeltmek amacıyla 1997 yılında Tomasi ve arkadaşları teorisinin integral operatörünü değiştirerek bu metodu hazırlamıştır [51]. IEF-PCM modeli izotropik, anizotropik çözücüler için ve iyonik çözeltiler içinde aynı derecede başarılı bir metottur ancak çok uzun matris inversiyonları gerektirir.

C-PCM (COSMO-PCM): Barone ve Cossi 1998 yılında Klamt'ın 1993'te ortaya attığı devamlı iletken metal fikrini “COSMO (Conductor-like screening model) [52]” temel alarak elektrostatik problemler için sıradışı bir çözüm ürettiler [53]. C-PCM modelinin en önemli yönü molekülü çevreleyen çözücüye dielektrik sabiti kullanılan sınır yüzeyi yerine bir iletken metal gibi düşünmesidir. Bu varsayım ile çevrenin bir iletken olarak modellenmesi elektrostatik hesaplamalar ve düzeltmeleri kolaylaştırır. [54].

1.9. Moleküler Elektrostatik Potansiyel

Molekülün kimyasal reaktifliği, kısmi yükü, elektronegatifliği, dipol momenti ve yüzeyindeki yük dağılımı moleküler elektrostatik potansiyeli ile ilgilidir. Negatif elektrostatik potansiyel moleküldeki yüksek elektron yoğunluğuna sahip bölgeleri temsil ederken, pozitif elektrostatik potansiyel ise düşük elektron yoğunluklu bölgeleri temsil etmektedir.

Molekülün elektrostatik potansiyeli $U(r_i)$ aşağıdaki gibi hesaplanır ve harita şeklinde gösterilir.

$$U(r_i) = - \int \frac{P(r_i)}{r_i} dr + \sum \frac{Z_\mu}{r_{\mu i}} \quad (24)$$

Burada, $P(r_i)$ -molekülün elektron yoğunluğunun paylaşılma fonksiyonu, r_i -potansiyelin hesaplandığı mesafe, Z_μ -atom yüküdür. Denkleminde 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 dienofilin alkene saldırısının yönü ve yeri belirlenir.

MEP haritaları, hesaplanmış elektron yoğunluğu yüzeyinin renkli kodlanmış resmidir. En negatif potansiyel kırmızıyla gösterilirken en pozitif potansiyel (kısmi pozitif yüklerin bulunduğu bölge) için mavi renk kullanılır. Ara değerler ise renk spektrumundaki diğer renkler kullanılarak betimlenir [25].

MEP haritaları moleküldeki elektrofil (elektron seven) ve nükleofil (çekirdek seven) tepkimelerin gerçekleşeceği bölgelerin tahmin edilebilmesinde ve molekül içi hidrojen bağı oluşumu hakkında önemli bilgiler vermektedir. Pozitif bölgeler nükleofilik tepkimelerin, negatif bölgeler ise elektrofilik tepkimelerin olabileceği bölgeleri temsil etmektedir. MEP haritalarının yorumlanması molekülün kimyasal bağlanmadaki aktif bölgelerin tayini ve yeni kimyasalların sentezi aşamasında anahtar rol oynamaktadır [36,55-57].

1.10. Sınır Orbitaleri Etkileşimi

Moleküler orbitaller sınır orbitaleri olarak adlandırılan molekülün en yüksek enerjili dolu moleküler orbitali (HOMO) ve en düşük enerjili boş moleküler orbitali (LUMO) olarak adlandırılır [58]. Bir molekülün HOMO'sundaki elektronlar bir atomun dış kabuğundaki elektronlara benzerler. Bu nedenle en yüksek enerjili bağ elektronları olan HOMO'daki elektronlar az bir enerji harcanarak bir üst enerji seviyesine çıkartılabilir. Diğer taraftan bir molekülün LUMO'su boştur ve az bir enerji ile bu boş orbitale HOMO'daki elektronları transfer etmek mümkündür. HOMO ve LUMO enerji değerleri

arasındaki boşluk molekülün kimyasal kararlılığı olarak tanımlanır. HOMO-LUMO aralığı yapının kararlılığının bir ölçüsüdür. Bu enerji aralığı birbirine ne kadar yakın olursa etkileşim o kadar kolay olacaktır. Böylece enerji ne kadar küçükse reaktantların etkileşimi ve reaksiyona girmesi o kadar kolay olacaktır.

İki molekülün arasındaki karşılıklı etkileşim enerjisi Klopman-Salem denklemi ile ifade edilir [59]:

$$\Delta E = - \sum \frac{Q_{\mu} Q_{\nu}}{R_{\mu\nu}} + \sum_i^{\text{dolu}} \sum_j^{\text{boş}} \frac{2(\sum_{\mu\nu} c_{\mu i} \cdot c_{\nu j} \cdot \beta_{\mu\nu})^2}{\epsilon_i - \epsilon_j} \quad (25)$$

Burada, ΔE ; moleküllerin karşılıklı etkileşim enerjisi, Q_{μ}, Q_{ν} ; μ ve ν atomlarındaki yükler, $R_{\mu\nu}$; μ ve ν atomlar arasındaki mesafe, $c_{\mu i}$; i MO-da μ AO-ın katsayısı, $c_{\nu j}$; j MO-da ν AO-ın katsayısı, ϵ_i ve ϵ_j ; i ve j MO-ın enerjileri, $\beta_{\mu\nu}$; μ ve ν AO-ın arasındaki rezonans integralleridir.

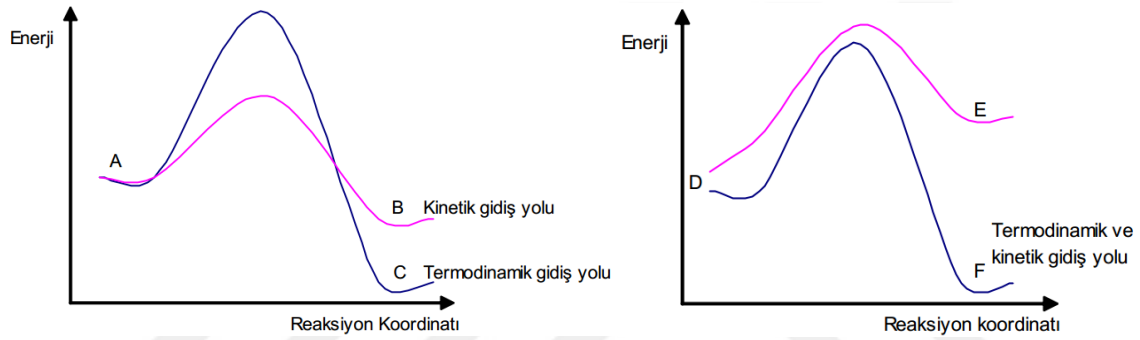
Eşitlik 25'de birinci bileşen moleküller arasındaki elektrostatik, ikinci bileşen ise orbitaller arası karşılıklı etkileşimi (kovalent) ifade eder. Elektrostatik karşılıklı etkileşim yüklü moleküller arasında gerçekleşir. Bu yaklaşım kullanılarak (25) denkleminin ikinci bileşeni aşağıdaki gibi yazılır:

$$\Delta E = 2 \sum_{\mu\nu} \frac{(c_{\mu \text{HOMO}} \cdot c_{\nu \text{LUMO}} \cdot \beta)^2}{(\epsilon_{\text{HOMO}} - \epsilon_{\text{LUMO}})} \quad (26)$$

$\epsilon_{\text{HOMO}} - \epsilon_{\text{LUMO}}$ 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 ($q_{\mu, \text{HOMO}} = 2 c_{\mu \text{HOMO}}^2$) paylaşılması ile belirlenir. Kimyasal reaksiyon, sınır orbitallerinde en çok elektron yoğunluğuna sahip olan atomların arasında kimyasal bağın oluşması yönünden gerçekleşir.

1.11. Termodinamik ve Kinetik Kontrol

Termodinamik kimyasal reaksiyonların başlangıç ve son durumları ile ilgilenirken reaksiyonda izlenen yol dikkate alınmaz. Kinetik ise reaksiyon yolu ile ilgilenir ve reaksiyonun hangi hızda ilerleyeceği hakkında bilgiler sunar [35]. Bir kimyasal reaksiyon üç farklı şekilde ürün oluşturabilir. Bunlar; reaksiyon termodinamik kontrol altında gerçekleşiyorsa termodinamik ürün, kinetik kontrol altında gerçekleşiyorsa kinetik ürün ve termodinamik ve kinetik kontrol altında gerçekleşiyorsa hem termodinamik hem de kinetik ürün oluşur (Şekil 15).



Şekil 14. A→B ve A→C, D→E ve D→F reaksiyonları için enerji profili

1.9. Kullanılan Bilgisayar Programları

1.9.1. Gaussian 09W

Gaussian 09W, moleküler mekanik, yarı-deneysel ve ab initio yöntemleri içeren oldukça kapsamlı bir programdır. Her üç yöntem için de çok sayıda teori ve temel set seçeneğine sahiptir. Gaussian 09W programı ile atom ve moleküllerin enerjileri hesaplanabilir, geometrik optimizasyonları yapılabilir ve enerjiye bağlı olan titreşim frekansları, kuvvet sabitleri ve dipol momentleri hesaplanabilir. Program potansiyel enerji yüzeyinde dolaşarak minimumlar, geçiş halleri ve tepkime yollarını tarayabilir. Molekül dalga fonksiyonunun kararlılığını test edebilir. Ayrıca IR ve Raman spektrumları, termokimyasal özellikleri, bağ ve tepkime enerjileri, molekül orbitalleri, atom yükleri, çok kutuplu momentler, NMR ve manyetik duyarlılık titreşimsel şiddetleri, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjileri, kutuplanabilirlik ve hiperkutuplanma, elektrostatik potansiyel ve

elektron yoğunluğu gibi pek çok özelliğin atomlar ve moleküller için hesaplanmasına olanak tanır. Tüm bu özellikler gaz fazında, çözelti içinde ve kristal yapılarında hesaplanabilir. Hesaplamalarda atom veya molekülün temel hali ya da uyarılmış hali kullanılabilir [60].

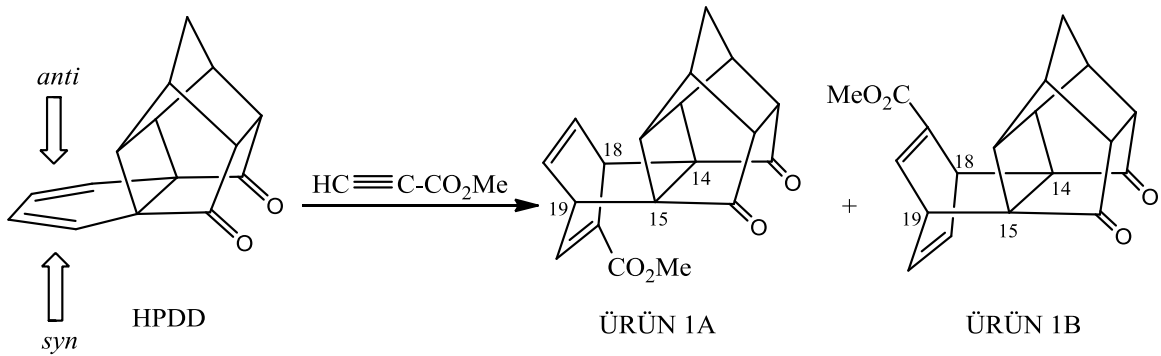
1.9.2. GaussView 5.0

GaussView 5.0, Gaussian paket programları için giriş (input) dosyalarını hazırlayabilmek ve gaussian çıkış dosyalarını görselleştirmek için hazırlanmış bir grafik ara yüzdür [61]. GaussView molekülleri görsel hale getirmemize, onları istediğimiz gibi döndürmemize, hareket ettirmemize ve moleküllerde değişiklik yapmamıza olanak sağlar. Ayrıca karmaşık hesaplamalar için dahi kolaylıkla giriş dosyaları hazırlamamızı sağlar. Gaussian programı tarafından hesaplanan sonuçları grafiksel olarak incelememize olanak sağlar. Bu sonuçlar; optimize edilmiş moleküler yapılar, moleküler orbitaller, elektrostatik potansiyel yüzeyi, atomik yükler, IR, Raman, NMR, VCD spektrumları, titreşim frekanslarına bağlı normal mod animasyonları gibi sıralanabilir.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

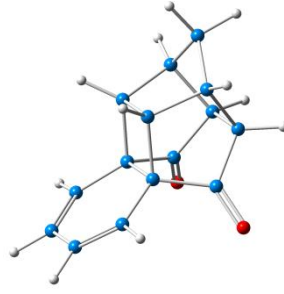
2.1. HPDD Molekülü ile Metil Propiolat Molekülünün Diels-Alder Reaksiyonunun Kuantum Kimyasal Metodlarla İncelenmesi

Hekzasiklo[7.5.1.0^{1,6}.0^{6,13}.0^{8,12}.0^{10,14}]pentadeka-2,4-dien-7,15-dion (HPDD) dieni ile metil propiolat (MP) dienofili arasındaki Diels-Alder (DA) reaksiyonundan teorik olarak iki farklı izomerik siklokatılma ürünü oluşması muhtemeldir (Şekil 15). Deneysel sonuçlara göre bu reaksiyondan yalnızca 13-(metoksikarbonil) heptasiklo [10.2.2.1^{5,8}.0^{2,6}.0^{2,11}.0^{4,9}.0^{7,11}] heptadeka-13,15-dien-3,10-dion (1A) ürünü oluşmaktadır [62]. Bu DA reaksiyonu MP dienofilinin HPDD molekülünün π -yüzeyine HPDD molekülünün yapısındaki karbonillere (C=O) göre aynı yönden atak yapmasıyla gerçekleşen katılma reaksiyonu *syn* katılma reaksiyonu, siklobütan halkası yönünde atak yapmasıyla gerçekleşen katılma reaksiyonu *anti* katılma reaksiyonu olarak adlandırılmıştır. Dolayısıyla DA reaksiyonu sonucunda yalnızca *syn* reaksiyon gerçekleşmiştir. Bu DA reaksiyonunun *syn*- π yüzey seçici olmasının nedenlerinin açıklanması reaksiyonun mekanizması ve stereokimyasının aydınlatılması açısından oldukça önem taşımaktadır.



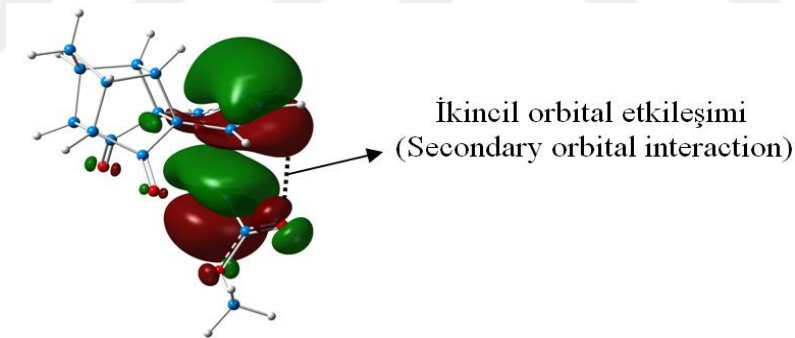
Şekil 15. HPDD ile MP arasındaki Diels-Alder reaksiyonu

DA reaksiyonunun mekanizması ve stereokimyasının ayrıntılı bir şekilde öğrenilebilmek ve açıklamak için HPDD molekülü B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla optimize edilmiştir (Şekil 16). Ayrıca molekülün geometrik ve elektron yapısı incelenerek sınır moleküler orbital (FMO) teorisine göre HPDD ve MP moleküllerinin sınır moleküler orbitallerinin etkileşimleri incelenmiştir.



Şekil 16. HPDD molekülünün optimize edilmiş geometrisi (B3LYP/6-31+G(d,p))

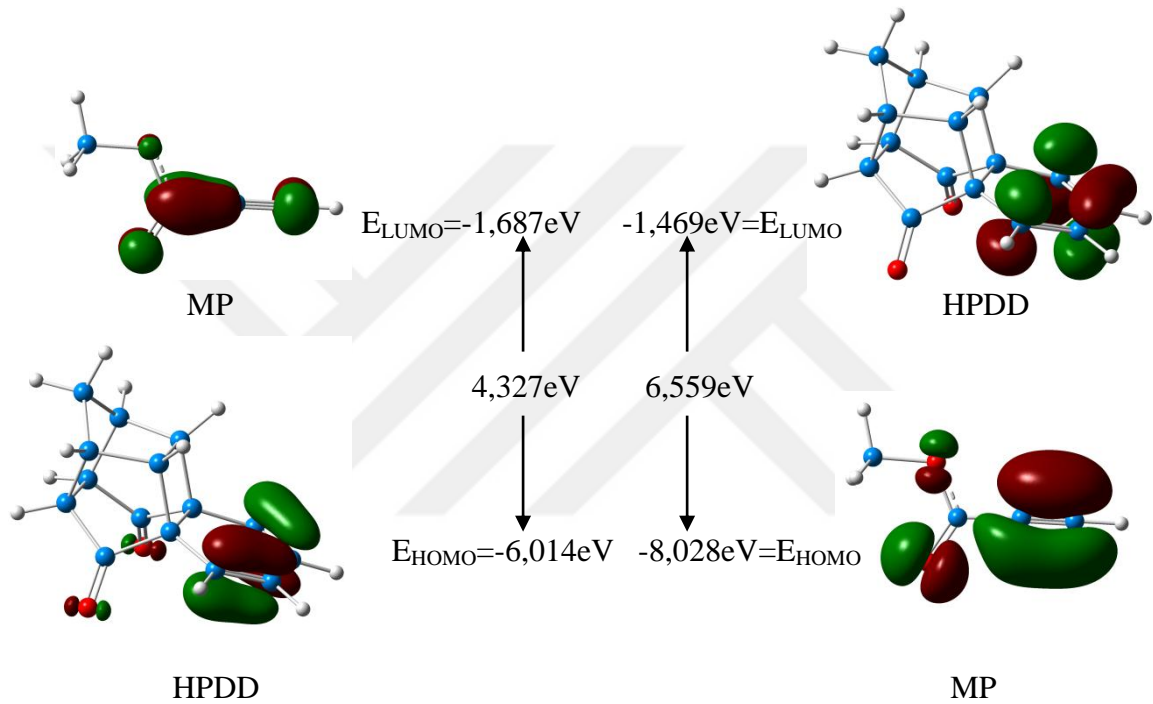
anti katılma reaksiyonunda HPDD molekülünün siklobütan halkasındaki hidrojenler ile MP dienofili arasında sterik etkileşim gerçekleşir ve bu etkileşim de molekülün kararsız olmasına neden olmaktadır. Fakat *syn* katılma reaksiyonunda HPDD molekülünün yapısındaki karbonilin (C=O) π orbitali ile MP dienofilinin π orbitalleri arasında ikincil orbital etkileşimi (secondary orbital interaction) gerçekleşir (Şekil 17). Bu ikincil orbital etkileşimi de molekülün daha kararlı olmasını sağlamaktadır.



Şekil 17. *syn* katılma reaksiyonunda gerçekleşen ikincil orbital etkileşimi (HOMO-2)

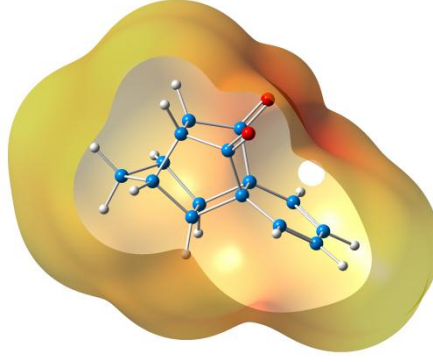
HPDD dieni ile MP dienofilinin DA reaksiyonu, sınır moleküler orbital teorisine (FMO) göre dien ile dienofil moleküllerinin HOMO ve LUMO orbitallerinin karşılıklı etkileşmesi (örtüşmesi) ile gerçekleşmektedir. Klopman-Salem eşitliği sınır orbitallerinin karşılıklı etkileşiminin nasıl olacağı hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar. Bu eşitliğe göre reaktantların HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı yüksek ise moleküllerin karşılıklı etkileşim enerjisi düşük ve sınır orbitallerinin etkileşimi de kuvvetli olur. HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı düşük ise moleküllerin karşılıklı etkileşim enerjisi yüksek fakat sınır orbitallerinin etkileşimi zayıf olur. HPDD ile MP molekülleri arasında gerçekleşen DA

reaksiyonunda HPDD molekülünün HOMO orbitali ile MP molekülünün LUMO orbitallerinin karşılıklı etkileşmesi ile oluşan enerji farkı 4,327 eV iken HPDD molekülünün LUMO orbitali ile MP molekülünün HOMO orbitallerinin karşılıklı etkileşmesi ile oluşan enerji farkı 6,559 eV olarak hesaplanmıştır (Şekil 18). Teorik olarak hesaplanan HOMO-LUMO enerji farklarından da anlaşılacağı üzere bu DA reaksiyonu, HPDD dienin HOMO orbitali ile MP dienofilin LUMO orbitallerinin karşılıklı etkileşmesiyle gerçekleşmektedir.



Şekil 18. Reaktantların B3LYP/6-31+G(d,p) metoduna göre hesaplanan sınır orbitalleri

HPDD molekülünün B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla optimize geometrisi üzerinden çizilen MEP haritası Şekil 21'de verilmiştir. MEP haritaları oluşturulurken hayali bir pozitif yük, molekül etrafında hareket ettirilerek, molekül üzerindeki itme ve çekme durumları renklerle tanımlanır. Çekme etkisi, moleküldeki elektron yoğunluğunun fazla olduğu ve molekülün kimyasal reaksiyona yatkın bölgesini (kırmızı), itme etkisi ise elektron yoğunluğunun az olduğu ve kimyasal reaksiyon için zayıf olan bölgesini (mavi) tanımlar. Elektronun azaldığı bölgelerde renk yavaşça maviye doğru kayar ya da elektron alan bölgelerde kırmızıya doğru kayar. HPDD molekülünün MEP haritası incelendiğinde molekülün siklokatalizasyon reaksiyonuna yatkın olan bölgesinin yani elektron yoğunluğunun fazla olduğu yüz molekülün *syn-π* yüzü olduğu görülmektedir.



Şekil 19. HPDD molekülünün MEP haritası

HPDD ile MP arasındaki DA reaksiyonunun mekanizması ve stereokimyasının daha detaylı açıklamak için her bir DA reaksiyonunun potansiyel enerji yüzeyi (PES) B3LYP/6-31+G(d,p) yöntemiyle hesaplanmıştır. PES'de kritik noktalara karşılık gelen geçiş hallerinin geometrik optimizasyonları B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla yapılarak onların yapı ve kararlılıkları incelenmiştir. Ayrıca bu optimize geometriler üzerinden her bir katılma reaksiyonunun geçiş hallerinin tek nokta (single point) enerjileri gaz fazında B3LYP/6-311++G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(2d,2p) yöntemleriyle ve CPCM-B3LYP/6-31++G(d,p) yöntemiyle toluen ortamında hesaplanmıştır (Tablo 1).

Tablo 1. Geçiş hallerinin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri

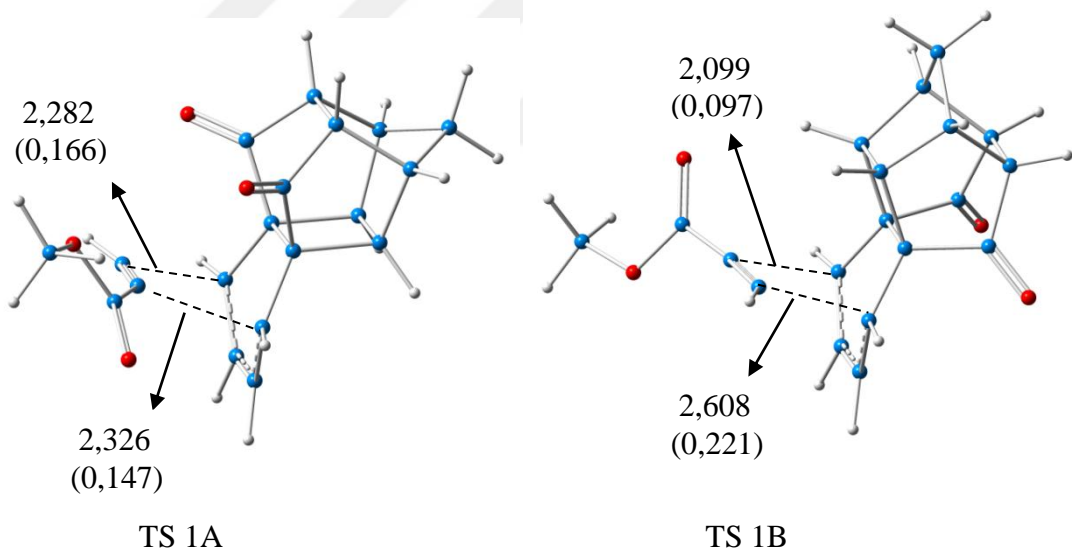
Geçiş Halleri	Nispi Enerjiler (kcal/mol)				Deneysel elde edilen (%)
	B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p)	B3LYP/6-311++G(2d,2p) // B3LYP/6-31+G(d,p)	*CPCM-B3LYP/6-31++G(d,p) // B3LYP/6-31+G(d,p)	
TS 1A	0	0	0	0	100
TS 1B	1,034	1,082	1,064	0,425	-

*CPCM-B3LYP/6-31++G(d,p) // B3LYP/6-31+G(d,p) toluen ($\epsilon=2,38$) ortamında hesaplanmıştır.

Teorik hesaplamalardan elde edilen sonuçlara göre *syn* ve *anti* katılma reaksiyonlarının geçiş hallerinin dört farklı yöntemle hesaplanmış nispi enerjileri karşılaştırıldığında, *syn* katılma reaksiyonu sonucu oluşan TS 1A geçiş halinin nispi enerjisi *anti* katılma reaksiyonundan elde edilen TS 1B geçiş halinin nispi enerjisinden

1,034 kcal/mol daha az olduğu hesaplanmıştır. Dolayısıyla TS 1A geçiş hali TS 1B'ye göre daha karardır.

Geçiş hallerinin yapılarını açıklamada bağ oluşum uzunluğu ve bağ mertebesi önemli parametrelerdendir. Bağ yapan atomlar arasında bağ mertebesi büyük ve bağ oluşum uzunluğu küçük ise bu atomların bağ oluşturması daha ileri düzeydedir. HPDD ile MP arasında gerçekleşen DA reaksiyonunda TS 1A ve TS 1B geçiş hallerinin bağ oluşum uzunlukları ve bağ mertebeleri karşılaştırıldığında, TS 1A geçiş halinde C(14)-C(18) ve C(15)-C(19) atomları arasındaki bağ oluşum uzunlukları sırasıyla 2,282Å ve 2,326Å iken bağ mertebeleri 0,166 ve 0,147 olduğu, TS 1B geçiş halinde ise bağ oluşum uzunlukları sırasıyla 2,608Å ve 2,099Å iken bağ mertebeleri 0,221 ve 0,097 olduğu teorik hesaplamalarla belirlenmiştir (Şekil 20). Bu parametreler dikkate alındığında TS 1A geçiş halinde C(14)-C(18) ve C(15)-C(19) bağlarının oluşması TS 1B geçiş halinden daha ileri düzeydedir.



Şekil 20. Geçiş hallerinin optimize edilmiş geometrileri (6-31+G(d,p)), bağ oluşum uzunlukları(Å) ve bağ mertebeleri (parantez içindekiler)

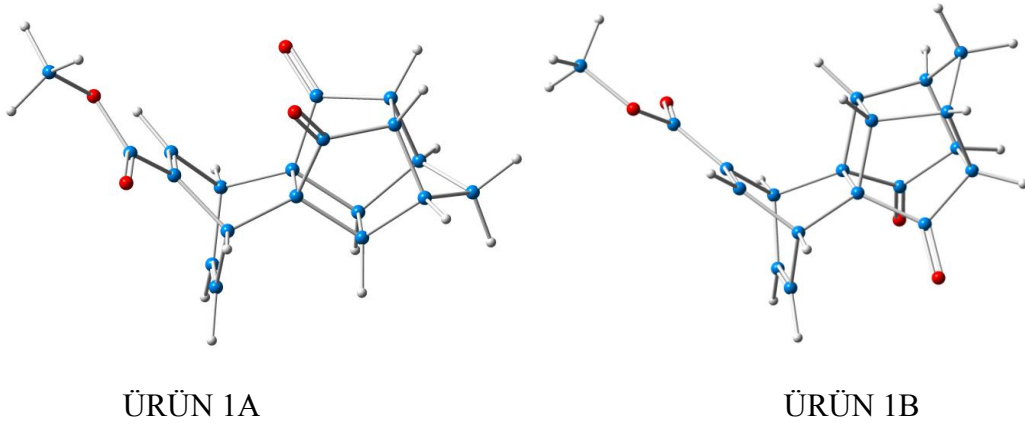
HPDD ile MP arasındaki her bir DA reaksiyonunun kinetik parametreleri (aktivasyon enerjisi (ΔE^\ddagger), aktivasyon entalpisi (ΔH^\ddagger), aktivasyon entropisi (ΔS^\ddagger), aktivasyon serbest Gibbs enerjisi (ΔG^\ddagger)) B3LYP/6-31+G(d,p) yöntemiyle frekans hesabı yapılarak onların kararlılıkları karşılaştırılmıştır (Tablo 2).

Tablo 2. HPDD ile MP arasındaki DA reaksiyonunun geçiş hallerinin kinetik parametreleri (aktivasyon enerjisi(ΔE^\ddagger), aktivasyon entalpisi(ΔH^\ddagger), aktivasyon entropisi(ΔS^\ddagger), aktivasyon serbest Gibbs enerjisi(ΔG^\ddagger)) (B3LYP/6-31+G(d,p))

Geçiş halleri	ΔE^\ddagger (kcal/mol)	ΔH^\ddagger (kcal/mol)	ΔS^\ddagger (cal/mol.K)	ΔG^\ddagger (kcal/mol)
TS 1A	23,413	22,821	46,157	36,583
TS 1B	24,577	23,985	44,779	37,336

Teorik hesaplamalardan elde edilen sonuçlara göre *syn* katılma reaksiyonunun (TS 1A) aktivasyon enerjisinin (23,413 kcal/mol) *anti* katılma reaksiyonunun (TS 1B) aktivasyon enerjisinden (24,577 kcal/mol) daha düşük olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla aktivasyon enerjisi düşük olan *syn* katılma reaksiyonu daha kararlı geçiş halini oluşturur. Aynı şekilde *syn* katılma reaksiyonunun aktivasyon serbest Gibbs enerjisi (ΔG^\ddagger) *anti* katılma reaksiyondan daha düşük olduğu da Tablo 2'den görülmektedir. *syn* katılma reaksiyonunun aktivasyon serbest Gibbs enerjisi ve aktivasyon entalpisi anti katılma reaksiyonundan sırasıyla 0,753 ve 1,164 kcal/mol daha düşük olduğundan dolayı HPDD ile MP arasında gerçekleşen DA reaksiyonu 1A reaksiyon yolunu tercih edecektir yani *syn* katılma reaksiyonu anti katılma reaksiyonuna göre daha hızlı gerçekleşir ve daha kararlı TA 1A geçiş halini oluşturur. Hesaplanan kinetik parametrelere göre bu DA reaksiyonu TS 1A reaksiyon yolunu tercih ettiği söylenebilir.

Her bir katılma reaksiyonunun PES'de minimuma karşılık gelen reaksiyon ürünlerinin geometrileri B3LYP/6-31+G(d,p) yöntemiyle optimize edilerek onların geometrileri belirlenmiştir (Şekil 21). Ayrıca bu geometriler üzerinden her bir ürünün single point enerjileri gaz fazında B3LYP/6-311++G(d,p) , B3LYP/6-311++G(2d,2p) yöntemleriyle ve CPCM-B3LYP/6-31++G(d,p) yöntemiyle toluen ortamında hesaplanmıştır (Tablo 3).



Şekil 21. Ürünlerin optimize edilmiş geometrileri (B3LYP/6-31+G(d,p))

Tablo 3. Ürünlerin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri

Ürünler	Nispi Enerjiler (kcal/mol)			
	B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(2d,2p)//B3LYP/6-31+G(d,p)	*CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p)
Ürün 1A	0,838	0,794	0,786	0,447
Ürün 1B	0	0	0	0

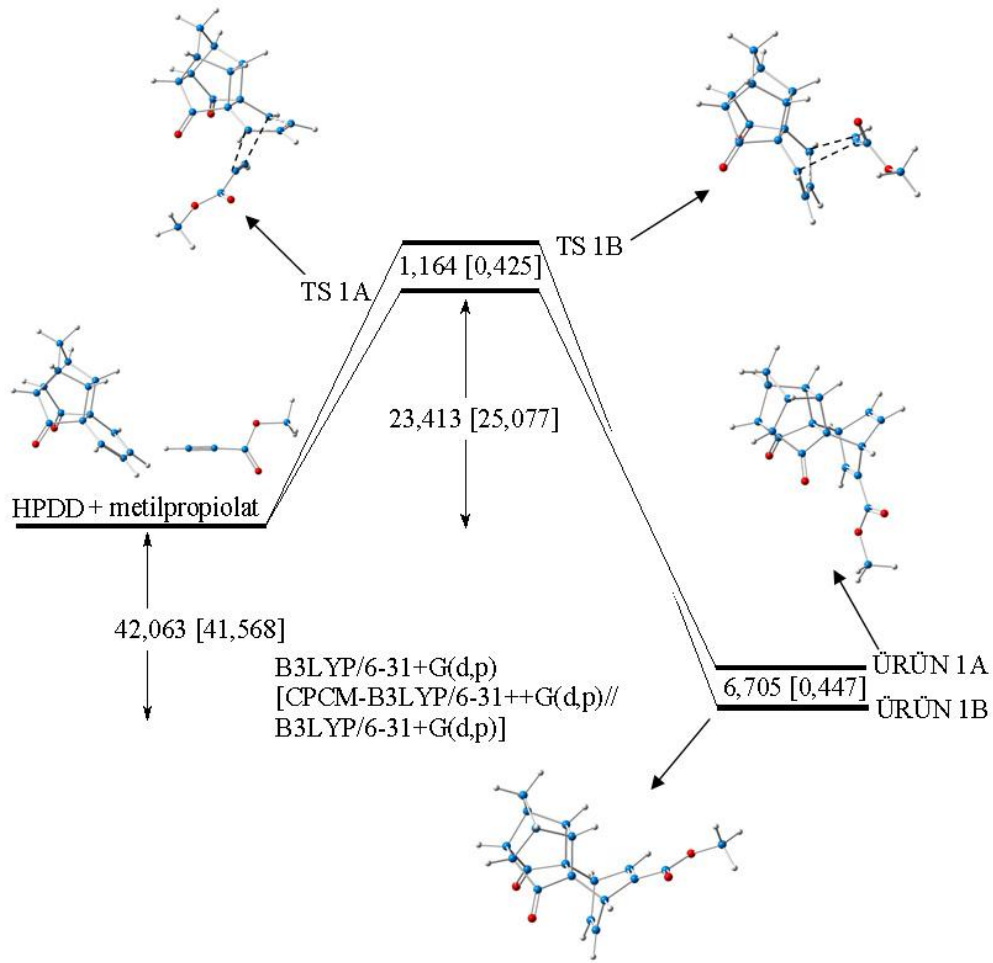
*CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) toluen ($\epsilon=2,38$) ortamında hesaplanmıştır.

Teorik hesaplamalardan elde edilen sonuçlara göre anti katılma ürününün (1B) nispi enerjisinin *syn* katılma ürününden (1A) gaz fazında 0,838 kcal/mol (B3LYP/6-31+G(d,p)) ve toluen ortamında 0,447 kcal/mol (CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p)) daha düşük olduğu belirlenmiştir.

HPDD ile MP arasında gerçekleşen her bir DA reaksiyonunun frekans hesabı yapılarak termodinamik parametreleri (reaksiyon enerjisi (ΔE), entalpi (ΔH), entropi (ΔS), serbest Gibbs enerjisi (ΔG)) B3LYP/6-31+G(d,p) yöntemiyle hesaplanmıştır (Tablo 4). Teorik hesaplamalardan elde edilen sonuçlara göre en düşük enerjiye (ΔE) ve serbest Gibbs enerjisine (ΔG) 1B (-42,063 kcal/mol) ürününün sahip olduğu belirlenmiştir. Bu yüzden anti katılma ürününün *syn* katılma ürününe nazaran daha kararlı olduğu belirlenmiştir. Fakat *syn* katılma reaksiyonunun aktivasyon enerjisi *anti* katılma reaksiyonu nazaran daha düşüktür. Dolayısıyla HPDD ile MP arasında gerçekleşen DA reaksiyonu kinetik kontrol altında gerçekleşir ve *syn* ürünü oluşur (Şekil 22).

Tablo 4. HPDD ile MP arasındaki DA reaksiyonunun ürünlerinin termodinamik parametreleri (reaksiyon enerjisi (ΔE), entalpi (ΔH), entropi (ΔS), serbest Gibbs enerjisi (ΔG)) (B3LYP/6-31+G(d,p))

Ürünler	ΔE (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	ΔS (cal/mol.K)	ΔG (kcal/mol)
Ürün 1A	-35,358	-41,795	-52,346	-26,189
Ürün 1B	-42,063	-42,656	-51,481	-27,306



Şekil 22. HPDD ile MP arasında gerçekleşen DA reaksiyonunun potansiyel enerji profili

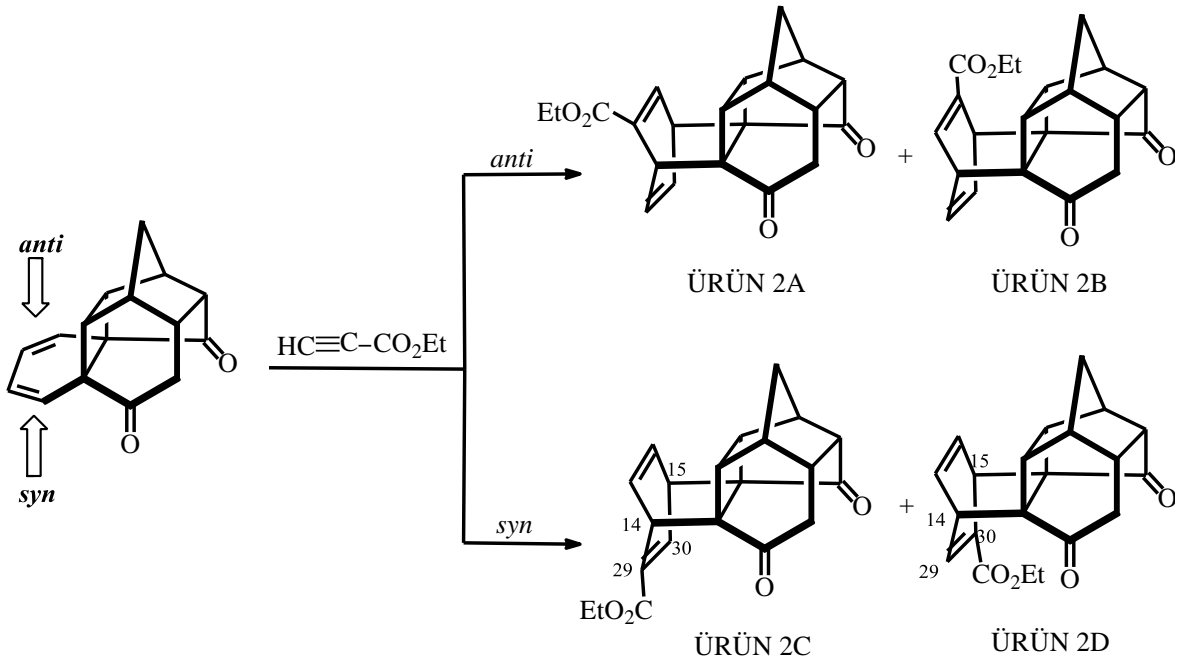
Bu DA reaksiyonunda 1A ve 1B reaksiyon yollarının aktivasyon enerjileri gaz fazında sırasıyla 23,413 ve 24,577 kcal/mol iken toluen ortamında sırasıyla 25,077 ve 25,502 kcal/mol'dür ve bu reaksiyon yollarının reaksiyon enerji değerleri gaz fazında sırasıyla -35,358 ve -42,063 kcal/mol iken toluen ortamında ise sırasıyla -41,121 ve -

41,568 kcal/mol'dür. Dolayısıyla bu da gösteriyor ki bu reaksiyonlar oldukça ekzotermik reaksiyonlardır ve 1A ürünü kinetik kontrol altında gerçekleşmektedir.

Marchand ve arkadaşlarının deneysel yaptığı çalışmada yalnızca 1A ürünü elde edilmiştir. Teorik hesaplama sonuçları da kinetik kontrol altında 1A ürününün oluşacağını göstermektedir. Bundan dolayı da deneysel sonuçlar ile teorik hesaplamalardan elde edilen sonuçlar birbiriyle uyum içindedir.

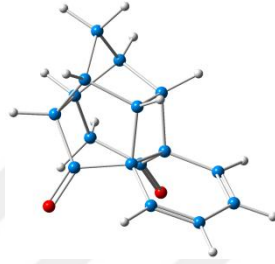
2.2. HHDD ile Etilpropiolatın Diels-Alder Reaksiyonunun Kuantum Kimyasal Metodlarla İncelenmesi

Hekzasiklo[7.5.2.0^{1,6}.0^{6,13}.0^{8,12}.0^{10,14}]heksadeka-2,4-dien-7,16-dion (HHDD) kafes yapılı dien molekülü ile etil propiolat (EP) dienofilinin Diels-Alder (DA) siklokatılma reaksiyonundan teorik olarak dört farklı ürün oluşması mümkündür (Şekil 23). Deneysel olarak elde edilen sonuçlara göre teorik oluşması mümkün olan bu dört farklı siklokatılma ürünlerinden yalnızca 2C ve 2D elde edilebilmiştir. EP dienofilinin HHDD dien molekülüne *syn* yüzünden katılması sonucu oluşan 2C ve 2D izomerik ürünleri sırasıyla (40:60) oranında elde edilirken *anti* yüzünden katılması sonucu oluşması muhtemel 2A ve 2B izomerik ürünlerden hiç oluşmamıştır [63]. Bu DA reaksiyonunun *syn* yüzey seçici özellik gösterdiği görülmektedir. Teorik hesaplamalarla yüzey seçiciliğinin açıklanması reaksiyonun mekanizmasının aydınlatılması açısından oldukça önemlidir.



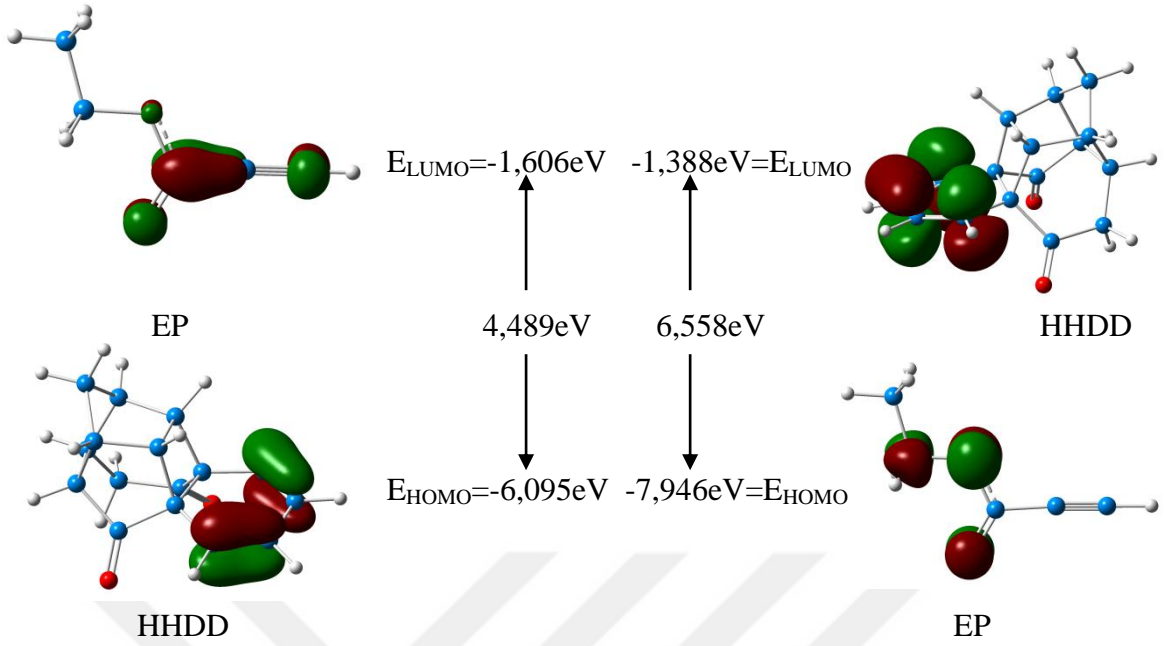
Şekil 23. HHDD ile EP molekülleri arasındaki Diels-Alder reaksiyonu

HHDD molekülünün geometrik ve elektron yapısı B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla incelenmiştir. EP dienofilinin HHDD molekülüne anti yüzden atak yapması durumunda, HHDD molekülünün *anti* yüzeyinde bulunan siklobütan halkasındaki hidrojenler ile EP dienofili arasında sterik etkileşim meydana gelmektedir (Şekil 24). Bu sterik etkileşim de oluşacak ürünlerin kararsız olmalarına neden olmaktadır. Fakat *syn* yüzden atak yapması durumunda herhangi bir sterik etkileşim meydana gelmemektedir. Bundan dolayı da reaksiyon *syn* yüzey seçici özellik göstermektedir.



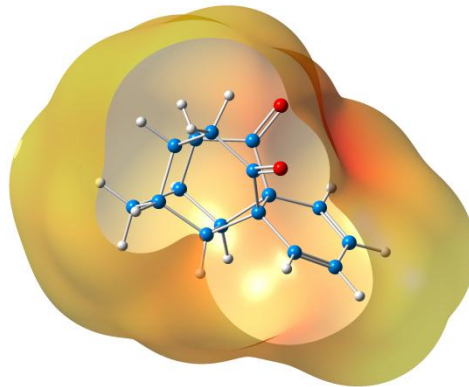
Şekil 24. HHDD molekülünün optimize edilmiş geometrisi (B3LYP/6-31+G(d,p))

HHDD ile EP dienofilinin DA reaksiyonunun mekanizması ve stereokimyasının ayrıntılı bir şekilde öğrenilebilmesi için reaksiyona giren HHDD ve EP moleküllerinin sınır moleküler orbitallerinin (HOMO ve LUMO) etkileşimleri B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla incelenmiştir. HHDD dieni ile EP dienofilinin Diels-Alder reaksiyonu sınır orbital teorisine (FMO) göre dien ve dienofilin HOMO ve LUMO orbitallerinin karşılıklı etkileşmesi (örtüşmesi) ile gerçekleşmektedir. Klopman-Salem eşitliğine göre bu DA reaksiyonunda, HHDD dien molekülünün HOMO orbitali ile EP dienofil molekülünün LUMO orbitalinin karşılıklı etkileşmesiyle oluşan enerji farkı 4,489eV iken HHDD dien molekülünün LUMO orbitali ile EP dienofil molekülünün HOMO orbitalinin karşılıklı etkileşmesiyle oluşan enerji farkı 6,558eV olarak hesaplanmıştır (Şekil 25). Dolayısıyla bu DA reaksiyonu HHDD molekülünün HOMO orbitali ile EP molekülünün LUMO orbitalinin karşılıklı etkileşmesiyle gerçekleşir.



Şekil 25. Reaktantların B3LYP'ye göre hesaplanan sınır orbital şekilleri

HHDD molekülünün B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla optimize edilen geometrik yapısının moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası gösterilmiştir (Şekil 28). HHDD molekülünün yapısında özellikle kırmızı bölgeler molekülün *syn* yüzünde daha fazla olduğu görülmektedir (Şekil 26). Dolayısıyla HHDD molekülünün siklokatılma reaksiyonuna yatkın bölgesi molekülün *syn* yüzüdür. Yani EP dienofili *syn* yüzünden atak yaparak katılma reaksiyonu gerçekleşir.



Şekil 26. HHDD molekülünün MEP haritası

HHDD ile EP moleküllerinin DA reaksiyonunun mekanizmasının ayrıntılı olarak incelenmesi için her bir katılma reaksiyonunun potansiyel enerji yüzeyinde (PES) kritik noktalara karşılık gelen geçiş hallerinin geometrileri B3LYP/6-31+G(d,p) yöntemiyle optimize edilerek onların konfigürasyonları belirlenmiştir. Optimize geometriler üzerinden her bir geçiş halinin single point enerjileri gaz fazında B3LYP/6-311++G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(2d,2p) yöntemleriyle, toluen ortamında CPCM-B3LYP/6-31++G(d,p) yöntemiyle hesaplanmıştır (Tablo 5).

Tablo 5. Geçiş hallerinin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri

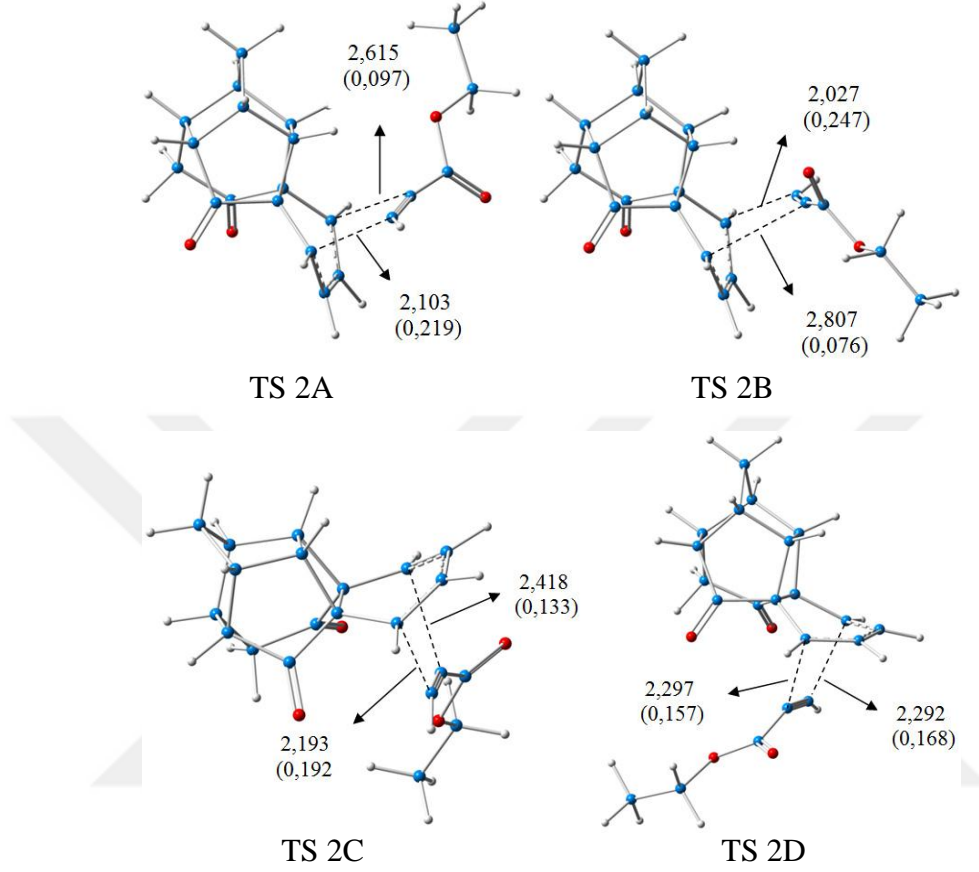
Geçiş Halleri	Nispi Enerjiler (kcal/mol)				Deneysel elde edilen (%)
	B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(2d,2p) //B3LYP/6-31+G(d,p)	*CPCM-B3LYP/6-31++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p)	
TS 2A	5,886	5,830	5,879	4,524	-
TS 2B	2,548	2,821	2,794	1,918	-
TS 2C	0,589	0,577	0,677	0,365	40
TS 2D	0	0	0	0	60

*CPCM-B3LYP/6-31++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) toluen($\epsilon=2,38$) ortamında hesaplanmıştır.

Geçiş hallerinin gaz fazında üç farklı baz setleriyle hesaplanan nispi enerjilerine göre en kararlı geçiş hallerinin sırasıyla TS 2D ve TS 2C oldukları belirlenmiştir. Toluene ortamında yapılan hesaplamalara göre de aynı şekilde TS 2D ve TS 2C geçiş hallerinin diğerlerine göre daha kararlı oldukları görülmektedir. En kararlı geçiş hallerinden TS 2D geçiş halinin nispi enerjisi TS 2C geçiş halinden 0,589 kcal/mol (6-31+G(d,p)) daha düşüktür. Dolayısıyla TS 2D geçiş hali TS 2C geçiş halinden daha karardır.

Bağ uzunluğu ve bağ mertebesi bir kimyasal reaksiyonda bağ oluşumu ya da bağ kırılması hakkında bilgi sahibi olabilmek için kullanılan teorik parametrelerden biridir. HHDD ve EP arasındaki DA reaksiyonunun geçiş hallerinde bağ oluşum uzunlukları ve bağ mertebeleri Şekil 27'da gösterilmiştir. TS 2C ve TS 2D geçiş hallerinde C(14)-C(29) ve C(15)-C(30) arasındaki bağ oluşum uzunlukları sırasıyla 2,193-2,418Å ve 2,297-2,292Å, bağ mertebeleri ise sırasıyla 0,192-0,133 ve 0,157-0,168 olarak hesaplanmıştır. Bu bilgiler de gösteriyor ki TS 2D geçiş halinde C(14)-C(29) ve C(15)-C(30) arasındaki

bağların oluşumu TS 2C geçiş halinden daha ileri derecededir. Dolayısıyla TS 2D geçiş hali diğerlerine göre daha karlı yapıya sahiptir.



Şekil 27. Geçiş hallerinin optimize edilmiş geometrileri (6-31+G(d,p)), bağ oluşum uzunlukları (Å) ve bağ mertebeleri (parantez içindekiler)

syn katılma reaksiyonlarının geçiş hallerinin (TS 2D ve TS 2C) yapı ve kararlılıkları proksimal/distal seçicilik yardımıyla açıklanması mümkündür. EP dienofilinin HHDD dien molekülüne *syn* yüzünden yaklaşması iki farklı şekilde olmaktadır; EP dienofili TS 2C geçiş halinde olduğu gibi HHDD molekülünün yapısındaki siklopentanon halkasına distal şekilde katılması ya da TS 2D geçiş halinde olduğu gibi siklopentanon halkasına proksimal pozisyonda katılmasıdır. Distal pozisyonunda gerçekleşen katılda HHDD molekülünün karbonil oksijeni ile EP molekülünün CO₂Et sübstitüenti arasında proximal durumundakine göre daha fazla sterik etkileşim gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 27). Bundan dolayı da TS 2D daha kararlı yapıya sahip olmaktadır.

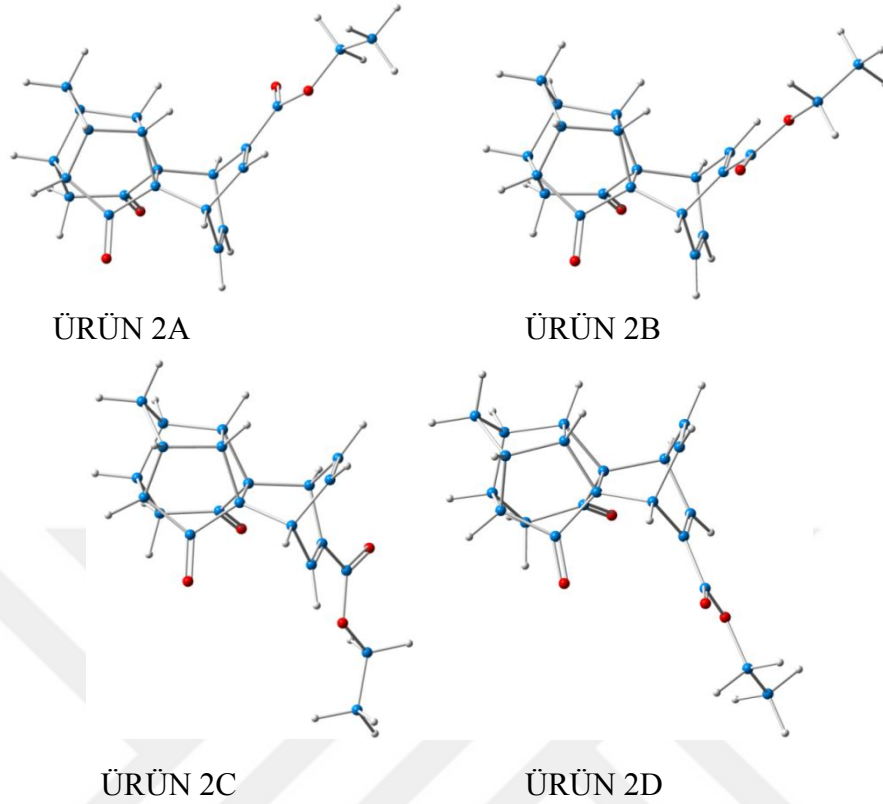
HHDD ile EP arasında gerçekleşen her bir DA reaksiyonunun frekans hesabı yapılarak kinetik parametreleri (aktivasyon enerjisi (ΔE^\ddagger), aktivasyon entalpisi (ΔH^\ddagger),

aktivasyon entropisi (ΔS^\ddagger), aktivasyon serbest Gibbs enerjisi (ΔG^\ddagger)) B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla hesaplanarak her bir reaksiyonun kinetik parametreleri karşılaştırılmıştır (Tablo 6). Teorik hesaplamalardan elde edilen sonuçlara göre en düşük aktivasyon enerjilerine *syn* yüzünden gerçekleşen reaksiyonların sahip olduğu belirlenmiştir. Aktivasyon enerjisinin düşük olması reaksiyonun daha hızlı gerçekleşeceğini ve en kararlı geçiş halinin oluşacağını gösteren kinetik parametredir. Dolayısıyla bu katılma reaksiyonlarından en kararlı geçiş halleri sırasıyla TS 2D (23,885 kcal/mol) ve TS 2C (24,474 kcal/mol) reaksiyonları oldukları Tablo 6'da gösterilmiştir. *anti* yüzden gerçekleşen reaksiyonların (TS 2A ve TS 2B) aktivasyon enerjileri Tablo 6'da görüldüğü gibi *syn* yüzden gerçekleşen reaksiyonlardan daha yüksek aktivasyon enerjilerine sahiptir yani *anti* yüzünden katılmalar sonucunda oluşan geçiş hallerinin daha kararsız oldukları görülmektedir. Ayrıca dört reaksiyon yolunun aktivasyon serbest Gibbs enerjileri ve aktivasyon entalpi değerleri karşılaştırıldığında en düşük serbest Gibbs enerjisine sırasıyla 2D (37,086 kcal/mol) ve 2C (37,715 kcal/mol) reaksiyon yolları yani *syn* katılma reaksiyonları, en düşük aktivasyon entalpi değerlerine de aynı şekilde sırasıyla 2D (23,293 kcal/mol) ve 2C (23,877 kcal/mol) reaksiyon yolları sahiptir (Tablo 6). Dolayısıyla bu DA reaksiyonu *syn* reaksiyon yolunu tercih eder.

Tablo 6. HHDD ile EP moleküllerinin DA reaksiyonunun geçiş hallerinin kinetik parametreleri (aktivasyon enerjisi (ΔE^\ddagger), aktivasyon entalpisi (ΔH^\ddagger), aktivasyon entropisi (ΔS^\ddagger), aktivasyon serbest Gibbs enerjisi (ΔG^\ddagger)) (B3LYP/6-31+G(d,p))

Geçiş halleri	ΔE^\ddagger (kcal/mol)	ΔH^\ddagger (kcal/mol)	ΔS^\ddagger (cal/mol.K)	ΔG^\ddagger (kcal/mol)
TS 2A	29,711	29,119	43,475	42,081
TS 2B	26,499	25,902	44,724	39,209
TS 2C	24,474	23,877	46,501	37,715
TS 2D	23,885	23,293	46,260	37,086

Her bir DA reaksiyonunun PES'de minimuma karşılık gelen reaksiyon ürünlerinin geometrileri B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla optimize edilmiştir (Şekil 28). Optimize geometriler üzerinden her bir ürünün single point enerjileri gaz fazında B3LYP/6-311++G(d,p), B3LYP/6-311++G(2d,2p) yöntemleriyle ve toluen ortamında CPCM-6-31++G(d,p) yöntemiyle hesaplanmıştır (Tablo 7).



Şekil 28. Ürünlerin optimize edilmiş geometrileri (B3LYP/6-31+G(d,p))

Tablo 7. Ürünlerin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri

Ürünler	Nispi Enerjiler (kcal/mol)			
	B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(2d,2p)//B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/CPCM-6-31++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p)
Ürün 2A	0,124	0,115	0,147	0,035
Ürün 2B	0	0	0	0
Ürün 2C	1,819	1,725	1,798	1,828
Ürün 2D	0,774	0,762	0,794	0,392

*CPCM-B3LYP/6-31++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) toluen ($\epsilon=2,38$) ortamında hesaplanmıştır.

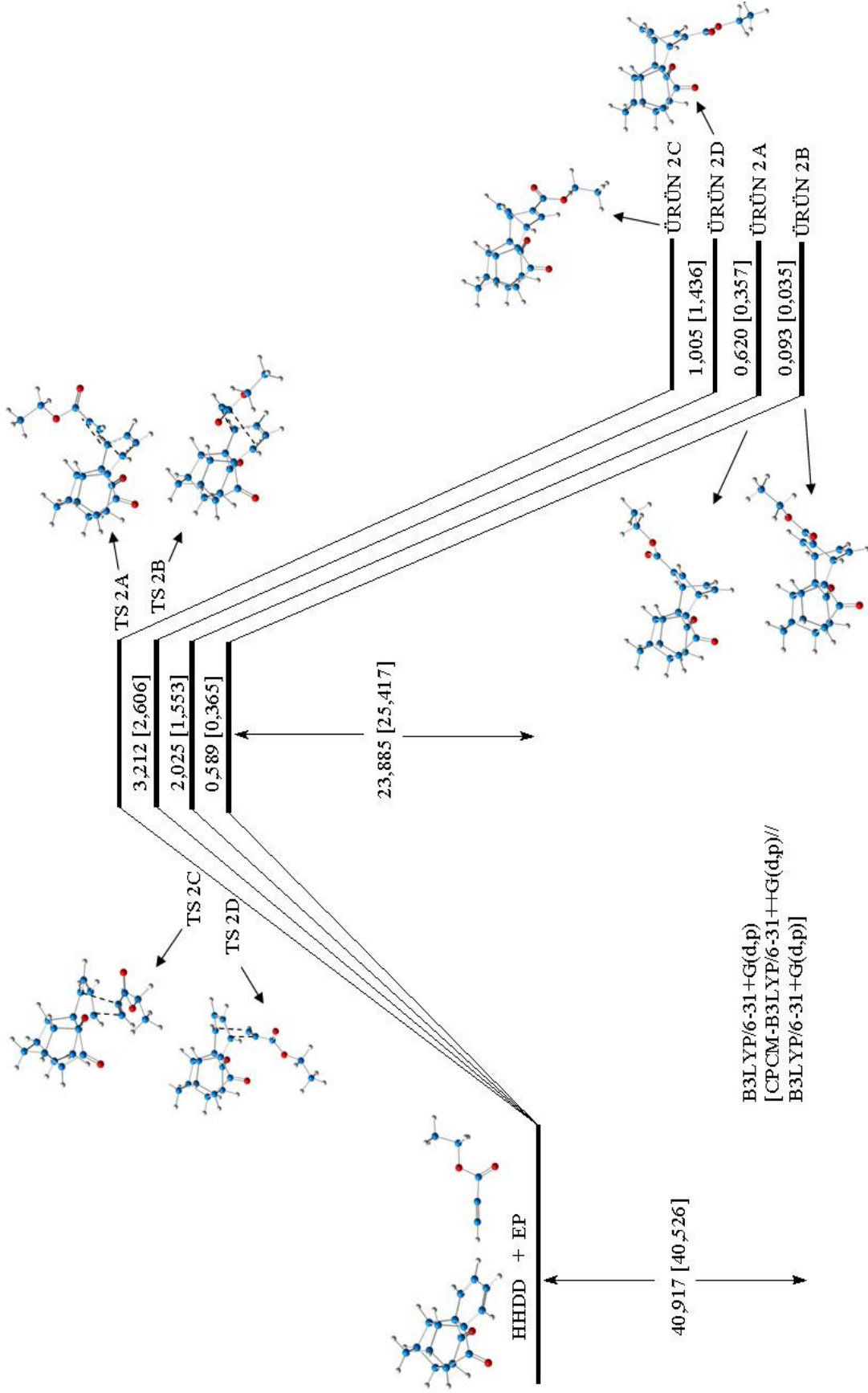
Teorik hesaplama sonuçlarına göre anti katılma ürünlerinin nispi enerjileri syn katılma ürünlerinden en düşük oldukları belirlenmiştir. Dört farklı baz setiyle yapılan hesaplama sonuçlarına göre hem gaz fazında hem de toluen ortamında anti katılma ürünlerinin en düşük nispi enerjilere sahip oldukları görülmektedir.

Her bir katılma reaksiyonunun termodinamik parametreleri B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla hesaplanarak reaksiyon ürünlerinin kararlılıkları da karşılaştırılmıştır (Tablo 8). Termodinamik hesaplamaların sonuçlarına göre en düşük enerjilere (ΔE) ve serbest Gibbs enerjisine anti katılma reaksiyonlarının sahip olduğu belirlenmiştir fakat kinetik parametrelere göre en düşük aktivasyon enerjisine sahip olan reaksiyonlar syn yüzünden gerçekleşen reaksiyonlardır. Dolayısıyla HHDD ile EP arasında gerçekleşen DA reaksiyonu kinetik kontrol altında gerçekleşir ve syn katılma ürünleri oluşur (Şekil 29). Teorik hesaplamalardan elde edilen bu sonuçlar ile deneysel sonuçlar karşılaştırıldığında birbiriyle uyum içinde oldukları görülmüştür.

Tablo 8. HHDD ile EP arasındaki DA reaksiyonunun ürünlerinin termodinamik parametreleri (reaksiyon enerjisi (ΔE), entalpi (ΔH), entropi (ΔS), serbest Gibbs enerjisi (ΔG)) (B3LYP/6-31+G(d,p))

Ürünler	ΔE (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	ΔS (cal/mol.K)	ΔG (kcal/mol)
Ürün 2A	-40,824	-41,416	-51,856	-25,956
Ürün 2B	-40,917	-41,509	-51,900	-26,035
Ürün 2C	-39,199	-39,792	-53,196	-23,932
Ürün 2D	-40,204	-40,796	-52,536	-25,132

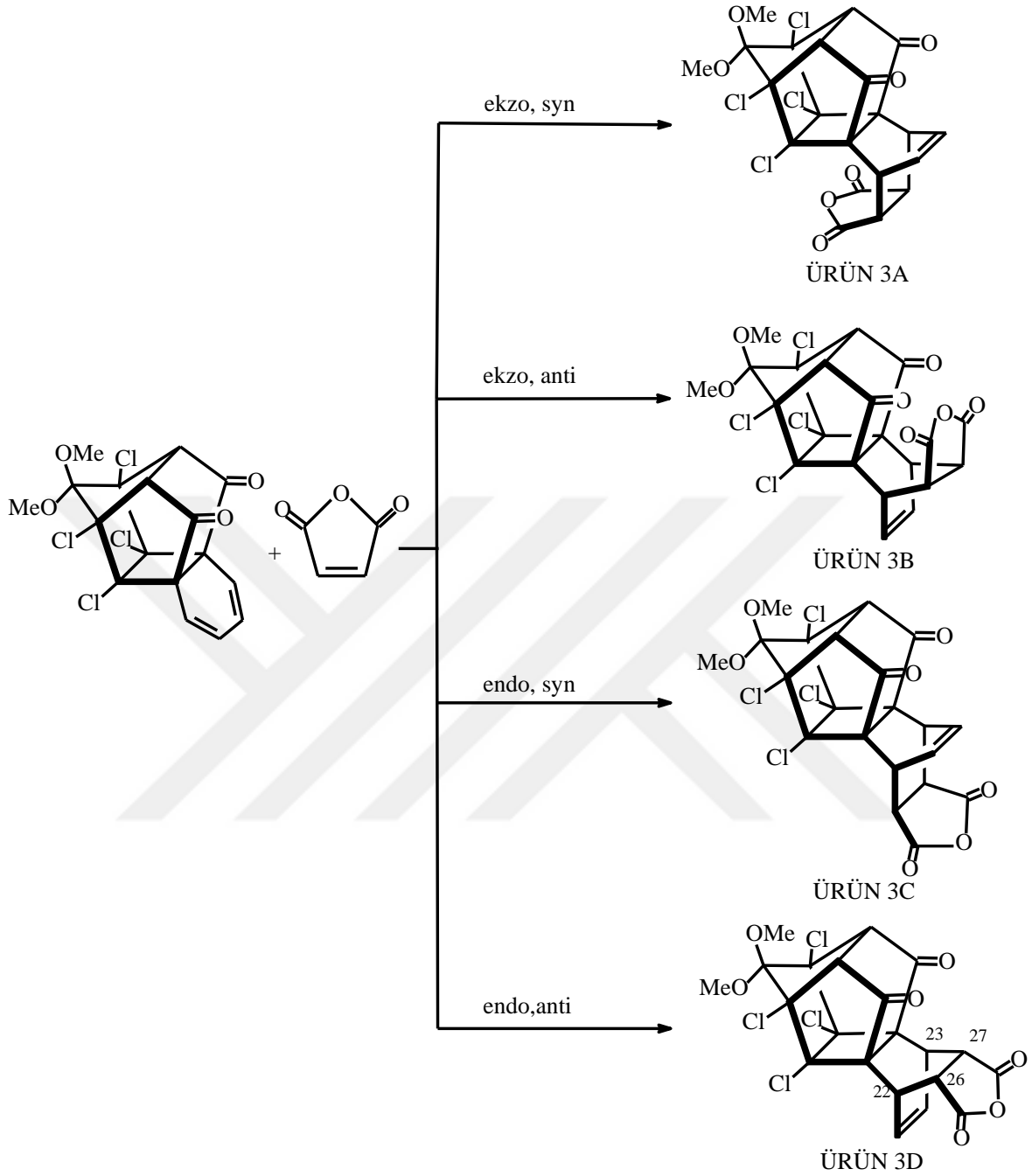
Marchand ve arkadaşlarının deneysel olarak yaptığı çalışmalarda 2D ve 2C ürünleri sırasıyla 60:40 oranında elde edilmiştir. Teorik hesaplama sonuçlarına göre en düşük aktivasyon enerjilerine gaz fazında sırasıyla 2D (23,885 kcal/mol) ve 2C (24,474 kcal/mol) tolüen ortamında da yine aynı şekilde en düşük aktivasyon enerjilerine sırasıyla 2D (25,417 kcal/mol) ve 2C (25,782 kcal/mol) reaksiyon yolları sahiptir. Reaksiyon enerji değerlerine baktığımızda ise en düşük değerlere 2B ve 2A reaksiyon yollarının sahip olduğu görülmektedir (Şekil 29). Dolayısıyla bu reaksiyon kinetik kontrol altında gerçekleşir ve 2D ve 2C ürünleri oluşur. Bu da gösteriyor ki deneysel elde edilen sonuçlar da teorik hesaplama sonuçları ile uyum halindedir.



Şekil 29. HHDD ile EP'nin Diels-Alder reaksiyonunun potansiyel enerji profili

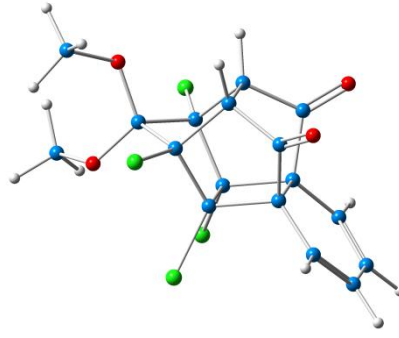
2.3. TDPDD ile Maleikanhidritin Diels-Alder Reaksiyonunun Kuantum Kimyasal Metodlarla İncelenmesi

10,12,13,14-tetrakloro-11,11-dimetoksiheksasiklo [7.5.1.0^{1,6}.0^{6,13}.0^{8,12}.0^{10,14}]penta deka-2,4-dien-7,15-dion (TDPDD) dien molekülü ile maleik anhidrit (MA) dienofilinin Diels-Alder (DA) reaksiyonundan teorik olarak endo,*anti*-, ekzo,*anti*-, endo,*syn*-, ve ekzo,*syn*- katılmalar sonucu sırasıyla 3A, 3B, 3C ve 3D ürünleri oluşması mümkündür (Şekil 30). MA dienofili TDPDD molekülün yapısındaki karbonillerin olduğu yüzden katılmasıyla *anti* katılma reaksiyonları, karşı yüzden katılmasıyla *syn* katılma reaksiyonları gerçekleşmektedir. MA molekülünün ekzo formda katılmasıyla 3B ve 3D ürünleri oluşurken endo formda katılmasıyla da 3A ve 3C ürünleri oluşur. Deneysel olarak elde edilen sonuçlara göre muhtemel katılma ürünlerinden yalnızca endo,*anti*-katılma reaksiyonu sonucu (Ürün 3D) %82 verimle elde edilmiştir [64]. Diğer ürünler hiç elde edilememiştir. Bu DA reaksiyonundan yalnızca tek ürün alınmasının nedenlerinin açıklanması reaksiyon mekanizması ve stereokimyasının aydınlatılması açısından önemlidir.



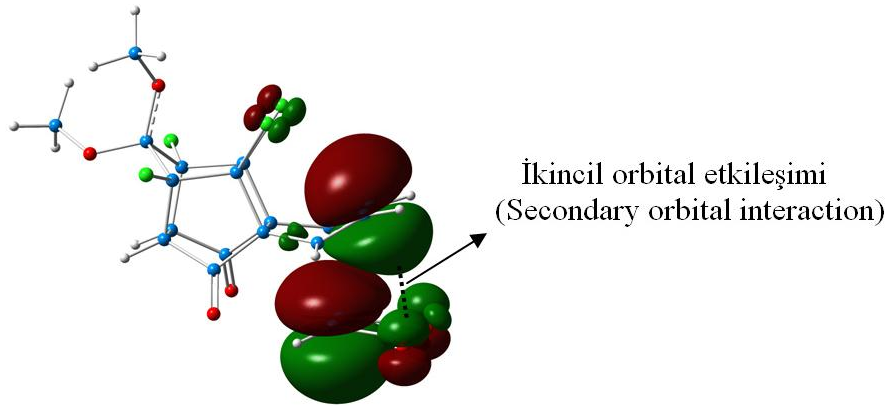
Şekil 30. TDPDD ile MA arasındaki DA reaksiyonu

TDPDD ile MA arasında gerçekleşen DA reaksiyonunun stereokimyası ve mekanizması açıklayabilmek için kafes yapılı TDPDD dien molekülünün geometrik ve elektron yapısı B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla incelenmiştir (Şekil 31).



Şekil 31. TDPDD molekülünün optimize edilmiş geometrisi (B3LYP/6-31+G(d,p))

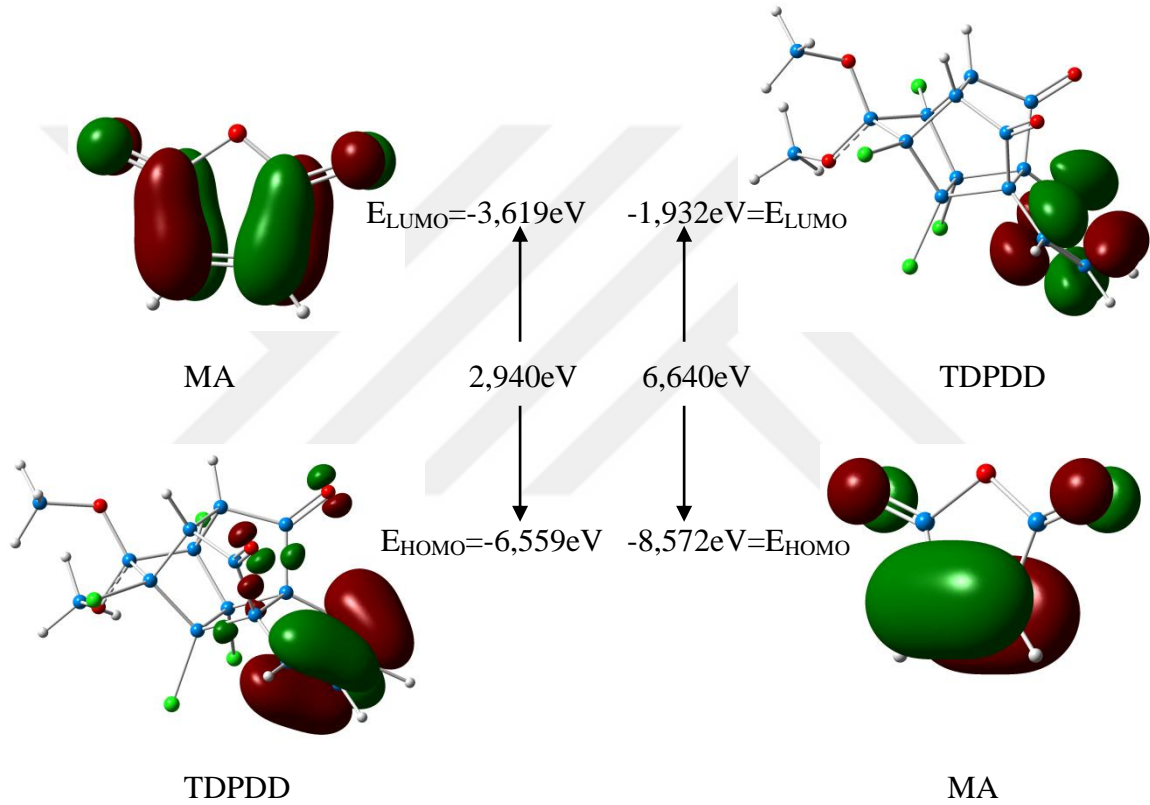
Ekzo,*syn*-katılma reaksiyonu incelendiğinde, MA dienofilinin süstitüentleri ile TDPDD molekülünün siklobütan halkasındaki klor süstitüentleri arasındaki sterik etkileşimden dolayı 3A ürününün, ekzo,*anti*-katılma reaksiyonunda MA dienofilinin süstitüentleri ile TDPDD molekülünün yapısındaki karbonil oksijenleri arasındaki sterik etkileşimden dolayı 3B ürününün, endo,*syn*-katılma reaksiyonunda TDPDD molekülünün yapısındaki karbonil oksijenleri ile eten molekülünün hidrojen süstitüentleri arasındaki sterik etkileşim 3C ürününün kararsız olmasına neden olmaktadır. Endo,*anti*-katılma reaksiyonu incelendiğinde ise 3D ürününün yapısında Alder Kuralı meydana gelmektedir. Bu kural endo,*anti*-katılma ürününün daha kararlı olmasını sağlamaktadır (Şekil 32).



Şekil 32. Endo-*anti* katılma reaksiyonunda gerçekleşen ikincil orbital etkileşimi (HOMO-2)

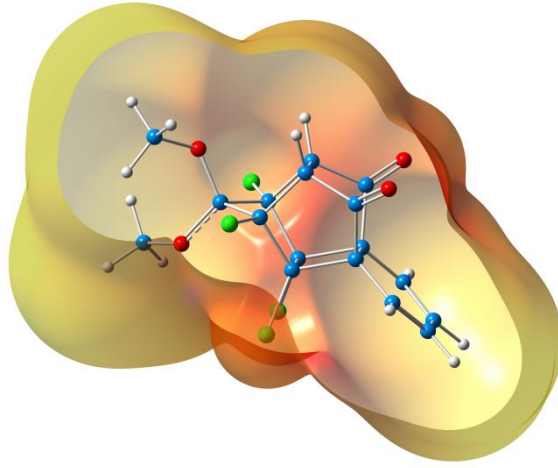
TDPDD ile MA reaktantları arasında gerçekleşen DA reaksiyonunun mekanizmasının daha detaylı açıklanması için dien ve dienofilin sınır orbitallerinin

(HOMO ve LUMO) etkileşimleri B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla incelenmiştir (Şekil 33). TDPDD dien molekülünün HOMO orbitali ile MA dienofilinin LUMO orbitalinin karşılıklı etkileşmesiyle oluşan enerji farkı 2,940 eV iken TDPDD dien molekülünün LUMO orbitali ile MA dienofilinin HOMO orbitallerinin karşılıklı etkileşmesiyle oluşan enerji farkı 6,640 eV olarak hesaplanmıştır. Hesaplama sonuçlarından da görüldüğü üzere moleküllerin birbiriyle etkileşim enerjisi, bu DA reaksiyonu TDPDD molekülünün HOMO orbitali ile MA molekülünün LUMO orbitalinin karşılıklı etkileşmesiyle gerçekleşir.



Şekil 33. Reaktantların B3LYP/6-31+G(d,p) metoduna göre hesaplanan sınır orbitalleri

Bir molekülün moleküler elektrostatik potansiyeli (MEP), moleküller arası etkileşimlerin ve kimyasal reaksiyonların yönünün belirlenmesinde önemli bir katkıya sahiptir. TDPDD molekülünün MEP haritası B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla optimize edilen geometrisinden elde edilmiştir (Şekil 34). Haritadan da görüldüğü gibi molekülün reaksiyona yatkın bölgesi yani kırmızı renk tonunun fazla olduğu bölge molekülün syn yüzündedir.



Şekil 34. TDPDD molekülünün MEP haritası

TDPDD ile MA moleküllerinin DA reaksiyonunun mekanizmasının aydınlatılması amacıyla her bir katılma reaksiyonunun potansiyel enerji yüzeyinde (PES) kritik noktalara karşılık gelen geçiş hallerinin geometrik optimizasyonları B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla optimize edilerek onların yapı ve kararlılıkları incelenmiştir. Ayrıca bu optimize geometriler üzerinden geçiş hallerinin single point enerjileri gaz fazında B3LYP/6-311++G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(2d,2p) yöntemleriyle, CPCM-B3LYP/6-31++G(d,p) yöntemiyle benzen ortamında hesaplanmıştır (Tablo 9).

Tablo 9. Geçiş hallerinin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri

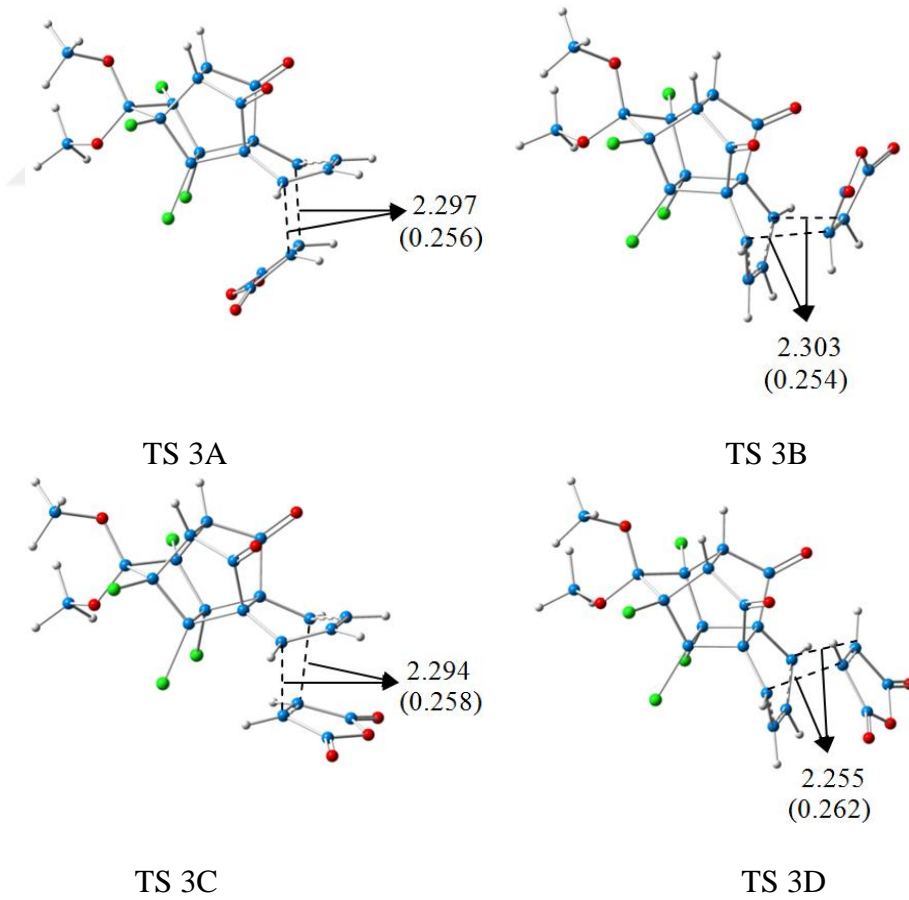
Geçiş Halleri	Nispi Enerjiler (kcal/mol)				
	B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(2d,2p) //B3LYP/6-31+G(d,p)	*CPCM-B3LYP/6-31++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p)	Deneysel elde edilen (%)
TS 3A	25,752	25,319	25,023	108,279	-
TS 3B	15,689	15,271	15,411	78,261	-
TS 3C	11,104	10,790	10,673	10,442	-
TS 3D	0	0	0	0	100

*CPCM-B3LYP/6-31++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) benzen($\epsilon=2,27$) ortamında hesaplanmıştır.

Teorik hesaplamalardan elde edilen sonuçlara göre endo,*anti*-katılma reaksiyonunun geçiş halinin (TS 3D) nispi enerjisinin en düşük, endo,*syn*-katılma reaksiyonunun geçiş halinin (TS 3C) en yüksek nispi enerjiye sahip olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla geçiş

hallerinin nispi enerjilerine göre TS 3D geçiş halinin en kararlı geçiş hali olduğu belirlenmiştir.

DA reaksiyonlarında oluşan geçiş hallerinin yapılarını açıklamada bağ oluşum uzunluğu ve bağ mertebesi önemli kimyasal parametrelerdendir. Bağ oluşumunun ileri düzeyde olması için atomlar arasındaki bağ oluşum uzunluğunun kısa ve bağ mertebesinin büyük olması gerekmektedir. TDPDD ile MA arasında gerçekleşen DA reaksiyonunun geçiş hallerinin bağ oluşum uzunlukları ve bağ mertebeleri hesaplanmıştır (Şekil 35). B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla optimize edilen geçiş hallerinin bağ oluşumları ve bağ mertebeleri incelendiğinde bağ oluşumunun ve bağ mertebesinin en uygun değerde olduğu geçiş hali TS 3D'dir. Bu geçiş halinde C(22)-C(26) ve C(23)-C(27) arasındaki bağ oluşum uzunlukları her ikisinde de eş uzunlukta (synchronous) ve 2,255Å, bağ mertebeleri ise 0,262 olarak hesaplanmıştır. Dolayısıyla bu DA reaksiyonunun geçiş hallerinde en uygun bağ oluşumu TS 3D geçiş halindedir.



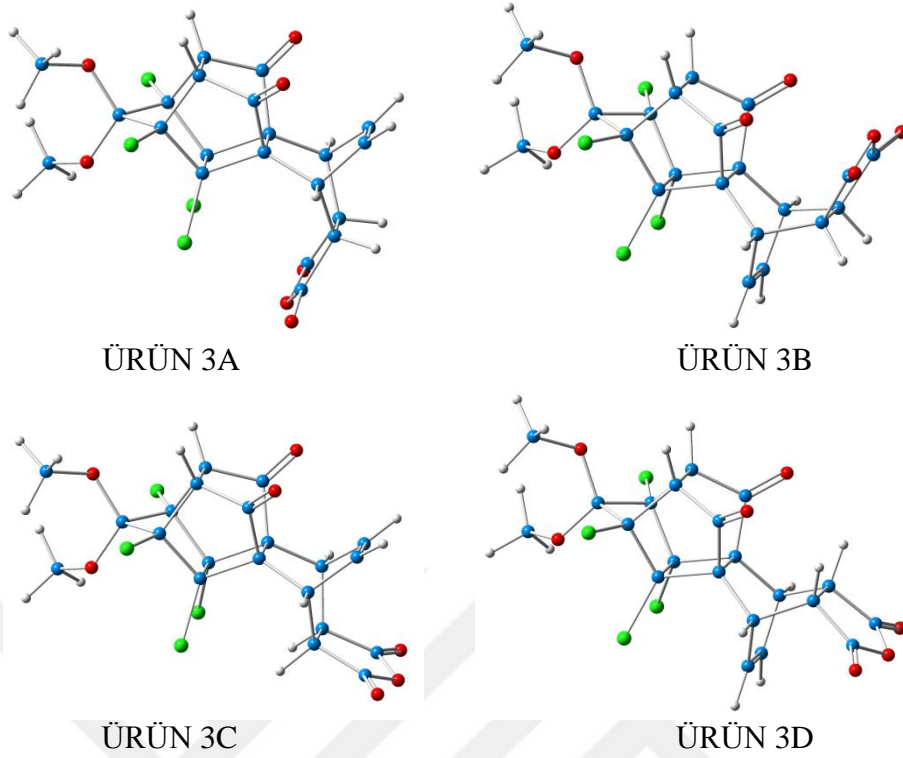
Şekil 35. Geçiş hallerinin optimize edilmiş geometrileri (6-31+G(d,p)), bağ oluşum uzunlukları (Å) ve bağ mertebeleri (parantez içindekiler)

TDPDD ile MA molekülleri arasında gerçekleşen her bir DA reaksiyonunun kinetik parametreleri (aktivasyon enerjisi (ΔE^\ddagger), aktivasyon entalpisi (ΔH^\ddagger), aktivasyon entropisi (ΔS^\ddagger), aktivasyon serbest Gibbs enerjisi (ΔG^\ddagger)) B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla frekans hesabı yapılarak hesaplanmıştır (Tablo 10). Teorik hesaplama sonuçlarına göre en düşük aktivasyon enerjisine endo,*anti*-katılma reaksiyonunun sahip olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda aktivasyon serbest Gibbs enerjisi (ΔG^\ddagger) en düşük olan reaksiyonun da yine endo,*anti*-katılma reaksiyonu olduğu Tablo 10'da görülmektedir. Hesaplanan kinetik parametrelere göre aktivasyon enerjisi ve serbest Gibbs enerjisi en düşük olan endo,*anti*-katılma reaksiyonu en kararlı geçiş halini oluşturur yani reaksiyon endo,*anti* reaksiyon yolunu tercih eder.

Tablo 10. TDPDD ile MA arasındaki DA reaksiyonunun geçiş hallerinin kinetik parametreleri (aktivasyon enerjisi (ΔE^\ddagger), aktivasyon entalpisi (ΔH^\ddagger), aktivasyon entropisi (ΔS^\ddagger), aktivasyon serbest Gibbs enerjisi (ΔG^\ddagger)) (B3LYP/6-31+G(d,p))

Geçiş halleri	ΔE^\ddagger (kcal/mol)	ΔH^\ddagger (kcal/mol)	ΔS^\ddagger (cal/mol.K)	ΔG^\ddagger (kcal/mol)
TS 3A	46,897	46,329	49,101	60,969
TS 3B	36,951	36,383	47,503	50,547
TS 3C	32,332	31,765	48,098	46,106
TS 3D	21,436	20,868	49,446	35,611

TDPDD ile MA molekülleri arasındaki her bir DA reaksiyonunun potansiyel enerji yüzeyinde (PES) minimuma karşılık gelen reaksiyon ürünleri B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla optimize edilmiştir ve onların geometrileri belirlenmiştir (Şekil 36). Ayrıca optimize geometriler üzerinden her bir ürünün single point enerjileri gaz fazında B3LYP/6-31++G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(2d,2p) yöntemleriyle, CPCM-B3LYP/6-31++G(d,p) yöntemiyle benzen ortamında hesaplanmıştır (Tablo 3). Gaz fazında ve benzen ortamında hesaplanan nispi enerji değerlerine göre en kararlı ürünün 3D olduğu belirlenmiştir.



Şekil 36. Ürünlerin optimize edilmiş geometrileri (B3LYP/6-31+G(d,p))

Tablo 11. Ürünlerin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri

Ürünler	Nispi Enerjiler (kcal/mol)			
	B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-31++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-31++G(2d,2p) //B3LYP/6-31+G(d,p)	*CPCM- B3LYP/6-31++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p)
Ürün 3A	16,807	16,829	16,691	38,832
Ürün 3B	13,586	13,540	13,579	33,714
Ürün 3C	2,813	2,726	2,644	2,686
Ürün 3D	0	0	0	0

*CPCM-B3LYP/6-31++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) benzen($\epsilon=2,27$) ortamında hesaplanmıştır.

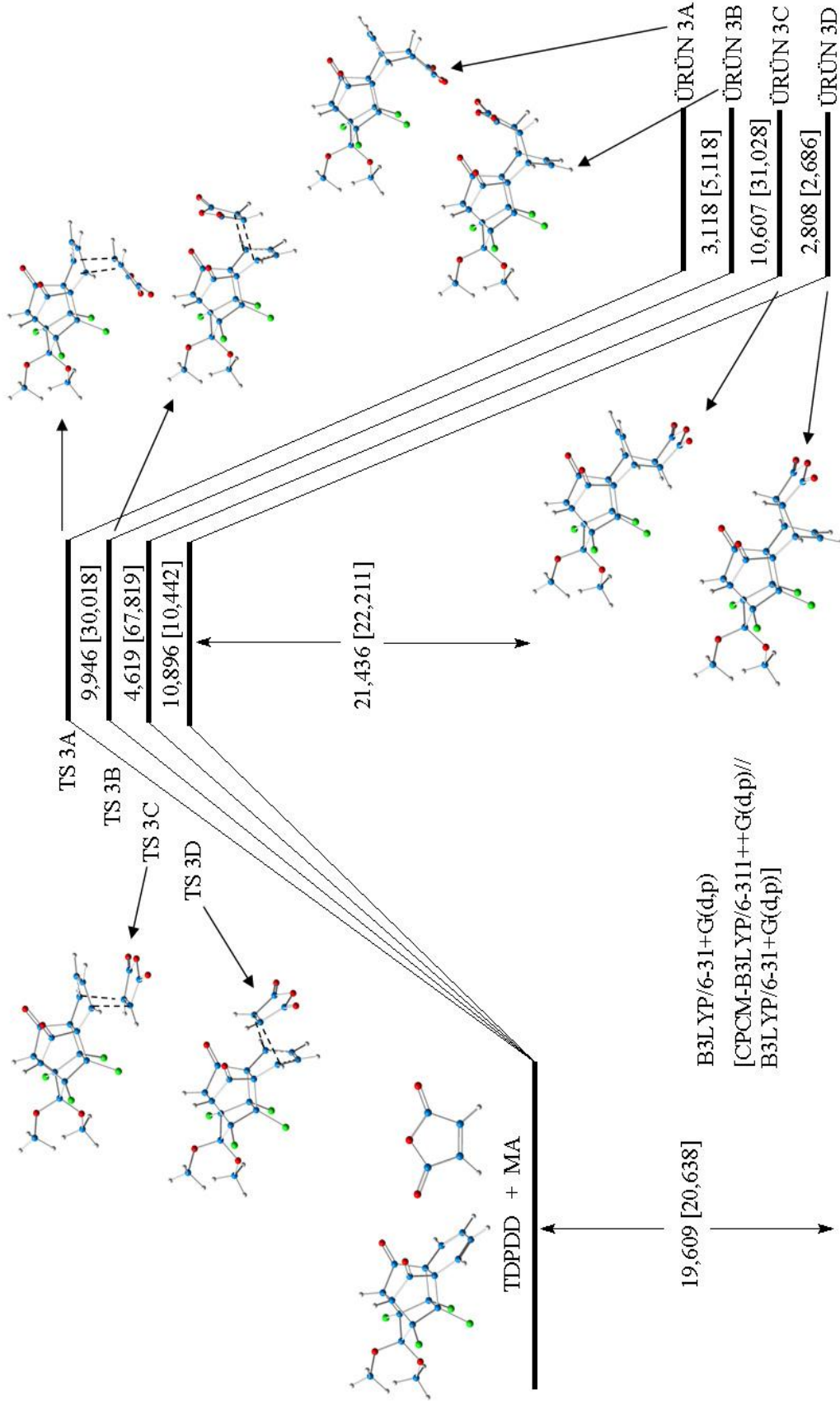
Her bir katılma reaksiyonunun termodinamik parametrelerini hesaplamak için her bir reaksiyon için frekans hesabı B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla yapılmıştır (Tablo 11). Hesaplanan termodinamik parametreleri göre en düşük enerjiye ($\Delta E=-19,609$ kcal/mol) endo,*anti*-katılma reaksiyonu sahip iken en düşük serbest Gibbs enerjisine (ΔG) ekzo,*syn*-katılma reaksiyonu sahiptir. Dolayısıyla termodinamik olarak en kararlı ürünün 3A olduğu görülmektedir. Hesaplanan kinetik parametrelere göre aktivasyon enerjisi en düşük

reaksiyonun endo,*anti*-katılma reaksiyonu olduğunu belirlemiştik. Dolayısıyla TDPDD ile MA arasındaki DA reaksiyonu kinetik kontrol altında gerçekleşir ve kinetik ürün olarak endo,*anti*-katılma ürünü (3D) oluşur (Şekil 37). Elde edilen teorik hesaplama sonuçları ile deneysel sonuçların birbiriyle örtüştüğü belirlenmiştir.

Tablo 12. TDPDD ile MA arasındaki DA reaksiyonunun ürünlerinin termodinamik parametreleri (reaksiyon enerjisi (ΔE), entalpi (ΔH), entropi (ΔS), serbest Gibbs enerjisi (ΔG)) (B3LYP/6-31+G(d,p))

Ürünler	ΔE (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	ΔS (cal/mol.K)	ΔG (kcal/mol)
Ürün 3A	-3,076	-3,644	-54,314	-12,550
Ürün 3B	-6,194	-6,761	-53,476	-9,184
Ürün 3C	-16,801	-17,369	-53,422	-1,440
Ürün 3D	-19,609	-20,177	-52,987	-4,378

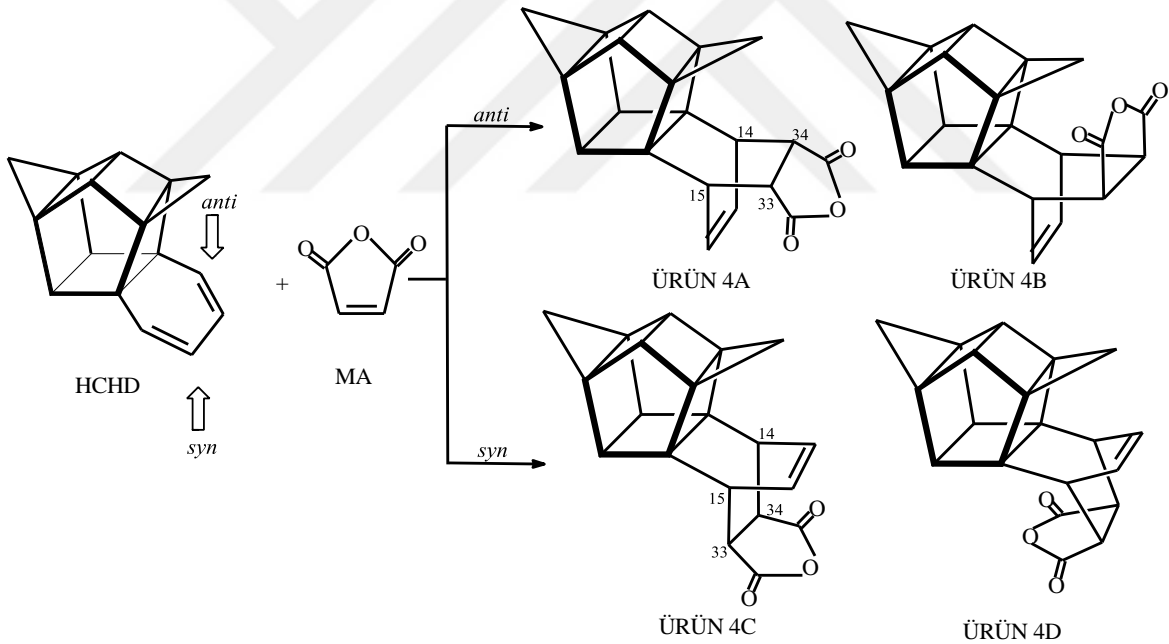
TDPDD ile MA arasında gerçekleşen DA reaksiyonunda mümkün olan dört farklı reaksiyon yollarının aktivasyon enerjileri karşılaştırıldığında gaz fazında ve benzen ortamında en düşük aktivasyon enerjisine 3D reaksiyon yolu sahiptir. Bu aktivasyon enerji değerleri sırasıyla 21,436 ve 22,211 kcal/mol'dür. Ayrıca diğer reaksiyon yolları ile karşılaştırıldığında 3C reaksiyon yolunun aktivasyon enerjisinden gaz fazında 10,896 kcal/mol ve benzen ortamında 10,442 kcal/mol daha düşüktür. Bu dört reaksiyon yolunun reaksiyon enerjilerine de baktığımızda en düşük enerjiye 3D sahiptir ve gaz fazında reaksiyon enerji değeri 19,609 kcal/mol, benzen ortamında ise bu değer 20,638 kcal/mol'dür. Dolayısıyla bu DA reaksiyonunun ürünü olan 3D hem termodinamik hem de kinetik üründür. Chou ve arkadaşları deneysel olarak yaptığı çalışmada yalnızca 3D ürünü elde etmişlerdir. Teorik hesaplama sonuçları da gösteriyor ki 3D ürünü oluşmalıdır. Dolayısıyla deneysel veriler ile teorik hesaplama sonuçları birbiriyle uyumludur.



Şekil 37. TDPDD ile MA arasında gerçekleşen DA reaksiyonunun potansiyel enerji profili

2.4. HCHD ile Maleik anhidrit Arasında Gerçekleşen Diels-Alder Reaksiyonunun Kuantum Kimyasal Metodlarla İncelenmesi

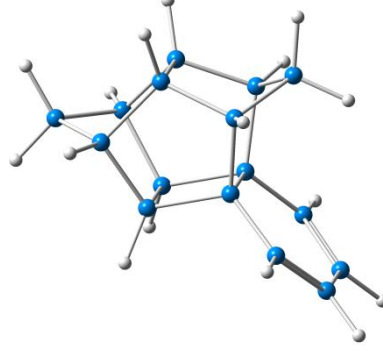
Kafes yapılı heptasiklo[8.5.1.0^{2,9}.0^{3,8}.0^{3,14}.0^{8,12}.0^{11,15}]heksadeka-4,6-dien (HCHD) dien molekülü ile maleik anhidrit (MA) dienofili arasında gerçekleşen Diels-Alder (DA) reaksiyonları sonucunda teorik olarak dört farklı izomerik ürün oluşması mümkündür (Şekil 38). Teorik olarak *endo,anti-*, *endo,syn-*, *ekzo,syn-*, ve *ekzo,anti-* katılmalar sonucu sırasıyla 4A, 4B, 4C ve 4D stereoizomerleri oluşabilir. Fakat HCHD ile MA moleküllerinin DA reaksiyonundan deneysel olarak 4A ve 4C stereoizomerleri sırasıyla (12:88) oranında elde edilirken 4B ve 4D stereoizomerlerinden hiç oluşmamıştır [65]. DA reaksiyonunun baskın bir şekilde *syn* yüzey seçici olduğu görülmektedir. Reaksiyonun yüzeyseçiciliğinin açıklanması hem reaksiyon mekanizması hem de reaksiyon yolunun belirlenmesi açısından önem taşımaktadır.



Şekil 38. HCHD ile MA molekülleri arasında gerçekleşen DA reaksiyonları

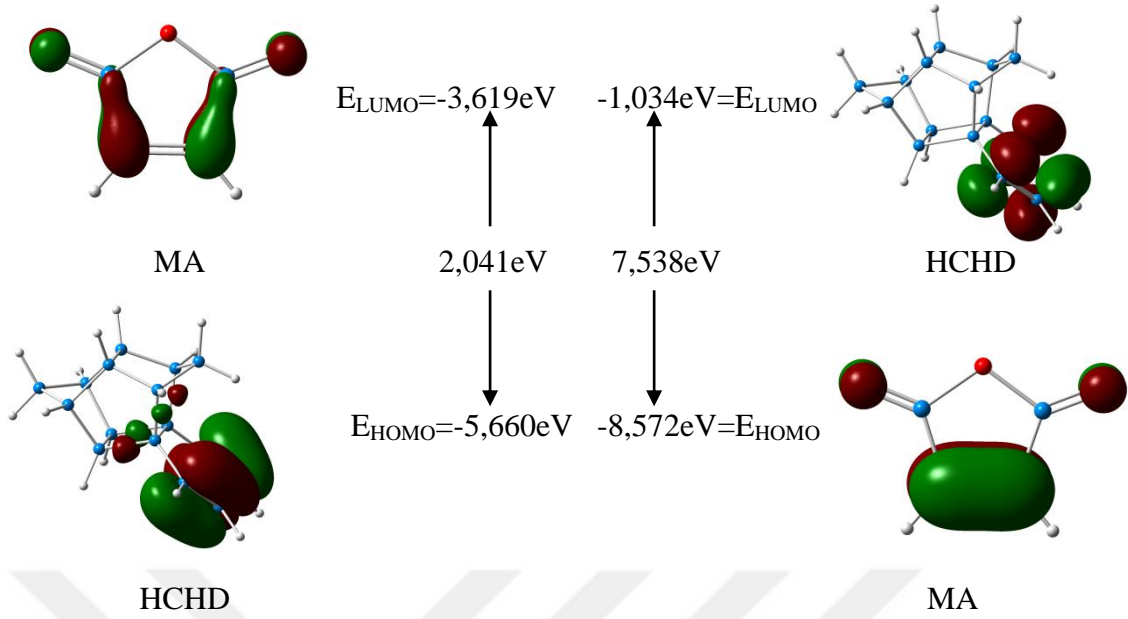
HCHD ile MA molekülleri arasında gerçekleşen reaksiyonun mekanizmasının detaylı olarak incelemek için HCHD molekülünün geometrik ve elektron yapısı B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla incelenmiştir (Şekil 39). HCHD molekülünün asimetric π -yüzüne iki farklı şekilde katılma gerçekleştirilebilir. HCHD molekülünün yapısındaki siklobütan halkası baz alınarak *syn* ve *anti* yönler belirlenmiştir. Siklobütan halkasının bulunduğu

yönde gerçekleşen katılmalar syn katılma reaksiyonları, diğer yönde gerçekleşen katılmalar ise anti katılma reaksiyonları olarak belirlenmiştir.



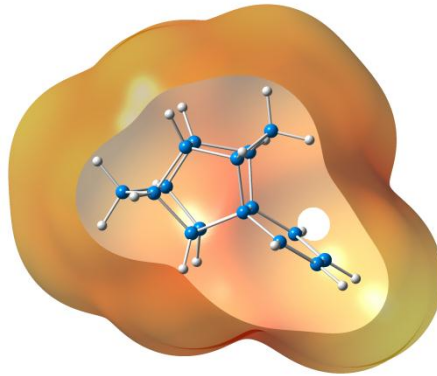
Şekil 39. HCHD molekülünün optimize edilmiş geometrisi (B3LYP/6-31+G(d,p))

Sınır orbitalleri arasındaki etkileşimler DA reaksiyonunun stereokimyasının aydınlatılması için önemli parametrelerdendir. Bu DA reaksiyonunun mekanizmasını detaylı olarak açıklayabilmek için HCHD dieni ile MA dienofiline sınır orbitallerinin (HOMO ve LUMO) etkileşimleri B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla incelenmiştir (Şekil 40). Klopman-Salem denklemine göre HCHD dienin HOMO orbitali ile MA dienofiline LUMO orbitalleri karşılıklı etkileştiğinde elde edilen enerji farkı 2,041 eV iken MA dienofiline HOMO orbitali ile HCHD dienin LUMO orbitalleri karşılıklı etkileştiğinde elde edilen enerji farkı 7,538 eV olarak hesaplanmıştır. Dolayısıyla Klopman-Salem denklemine göre DA reaksiyonu HCHD dienin HOMO orbitali ile MA dienofiline LUMO orbitallerinin örtüşmesiyle gerçekleşmiştir.



Şekil 40. Reaktantların B3LYP/6-31+G(d,p) metoduna göre hesaplanan sınır orbitalleri

HCHD molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası siklokatılma reaksiyonu için hangi yüzeyin reaksiyona yatkın bölge olduğunu belirlemede yardımcı olmaktadır. Bu amaçla molekülün MEP'i 6-31+G(d,p) yöntemiyle optimize edilen geometrisinden elde edilmiştir. Molekülün MEP haritasına bakıldığında elektronca zengin olan bölgenin (kırmızı renkli) yani molekülün siklokatılma reaksiyonuna en yatkın bölgesinin syn yüz olduğu görülmektedir (Şekil 41).



Şekil 41. HCHD molekülünün MEP haritası

HCHD ile MA arasında gerçekleşen DA reaksiyonunun mekanizmasının aydınlatılması için her bir DA reaksiyonunun potansiyel enerji yüzeyinde (PES) kritik

noktalara karşılık gelen geçiş hallerinin geometrik optimizasyonları B3LYP/6-31+G(d,p) yöntemiyle yapılarak onların konfigürasyonları ve kararlılıkları belirlenmiştir (Tablo 13). Ayrıca optimize geometriler üzerinden her bir geçiş halinin single point enerjileri gaz fazında B3LYP/6-311++G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(2d,2p) yöntemleriyle ve benzen ortamında CPCM- B3LYP/6-31++G(d,p) yöntemiyle hesaplanmıştır.

Tablo 13. Geçiş hallerinin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri

Geçiş Halleri	Nispi Enerjiler (kcal/mol)				Deneysel elde edilen (%)
	B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(2d,2p) //B3LYP/6-31+G(d,p)	*CPCM- B3LYP/6-31++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p)	
TS 4A	0,875	1,174	1,217	1,186	12
TS 4B	12,718	13,233	12,952	12,263	-
TS 4C	0	0	0	0	88
TS 4D	7,367	7,729	7,606	8,112	-

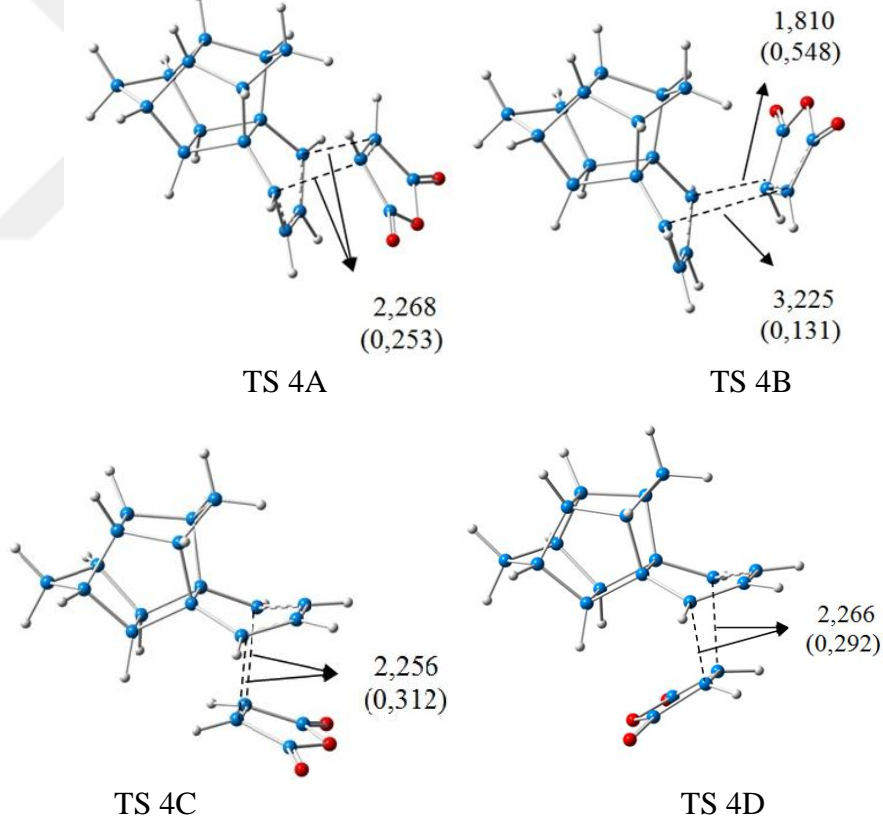
*CPCM- B3LYP/6-31++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) benzen ($\epsilon=2,27$) ortamında hesaplanmıştır.

Tablo 13'deki gaz fazında ve benzen ortamında hesaplanan nispi enerjilere göre en kararlı geçiş halleri sırasıyla TS 4A ve TS 4C olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla en kararlı geçiş hali ekzo,*syn*-katılma reaksiyonunun geçiş hali olan TS 4C olduğu görülmektedir. Ayrıca TS 4C geçiş halinin enerjisi ikinci en kararlı geçiş hali olan TS 4A'dan 0,875 kcal/mol kadardaha düşüktür.

HCHD ile MA molekülleri arasında gerçekleşen her bir DA reaksiyonun geçiş halleri incelendiğinde MA molekülünün *syn* ve *anti* katılmalarında sterik etkileşim görülmektedir. Bu sterik etkileşimler; endo,*syn*-katılma reaksiyonunda HCHD dieninin *syn* yüzündeki siklobütan halkasındaki hidrojenler ile MA dienofilinin hidrojenleri arasında, ekzo,*anti*-katılma reaksiyonunda HCHD yapısındaki köprü hidrojeni ile MA yapısındaki hidrojenler arasında olduğu görülmektedir. endo,*anti*- ve ekzo,*syn* katılma reaksiyonlarında gerçekleşen sterik engellemenin endo,*syn*- ve ekzo,*anti*-katılma reaksiyonlarındakine göre nispeten daha az olduğu belirlenmiştir. Sterik etkileşimin fazla olduğu yapıların daha kararsız olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla bu yapı analizine göre de endo,*anti*- ve ekzo,*syn*-katılma reaksiyonlarının ürünlerinin daha kararlı oldukları söylenebilir.

Geçiş hallerinin geometrilerinin bağ oluşum uzunluğu ve bağ mertebe değerlerine bakılarak geçiş hallerindeki atomların bağ oluşturması hakkında bilgi sahibi

olunabilmektedir. HCHD ile MA arasında gerçekleşen DA reaksiyonunun geçiş hallerinin bağ oluşum uzunlukları ve bağ mertebeleri B3LYP/6-31+G(d,p) yöntemiyle hesaplanmıştır (Şekil 42). DA reaksiyonunun geçiş hallerinde bağ oluşumu C(14)-C(34) ve C(15)-C(33) arasında gerçekleşmektedir. Optimize edilen geçiş hallerinin geometrilerinde en uygun bağ oluşumu ekzo,*syn*- ve endo,*anti*-katılma reaksiyonlarının geçiş hallerinde olduğu belirlenmiştir. ekzo,*syn*-katılma reaksiyonunun geçiş halinde (TS 4C) C(14)-C(34) ve C(15)-C(33) arasındaki bağ oluşum uzunlukları ve bağ mertebeleri sırasıyla 2,256 Å ve 0,312 endo,*anti*-katılma reaksiyonunun geçiş halinde (TS 4A) C(14)-C(34) ve C(15)-C(33) arasındaki bağ oluşum uzunlukları ve bağ mertebeleri sırasıyla 2,266Å ve 0,292 olduğu hesaplanmıştır. Elde edilen bu değerlere göre bağ oluşumunun en ileri derecede olduğu geçiş hali TS 4C'dir.



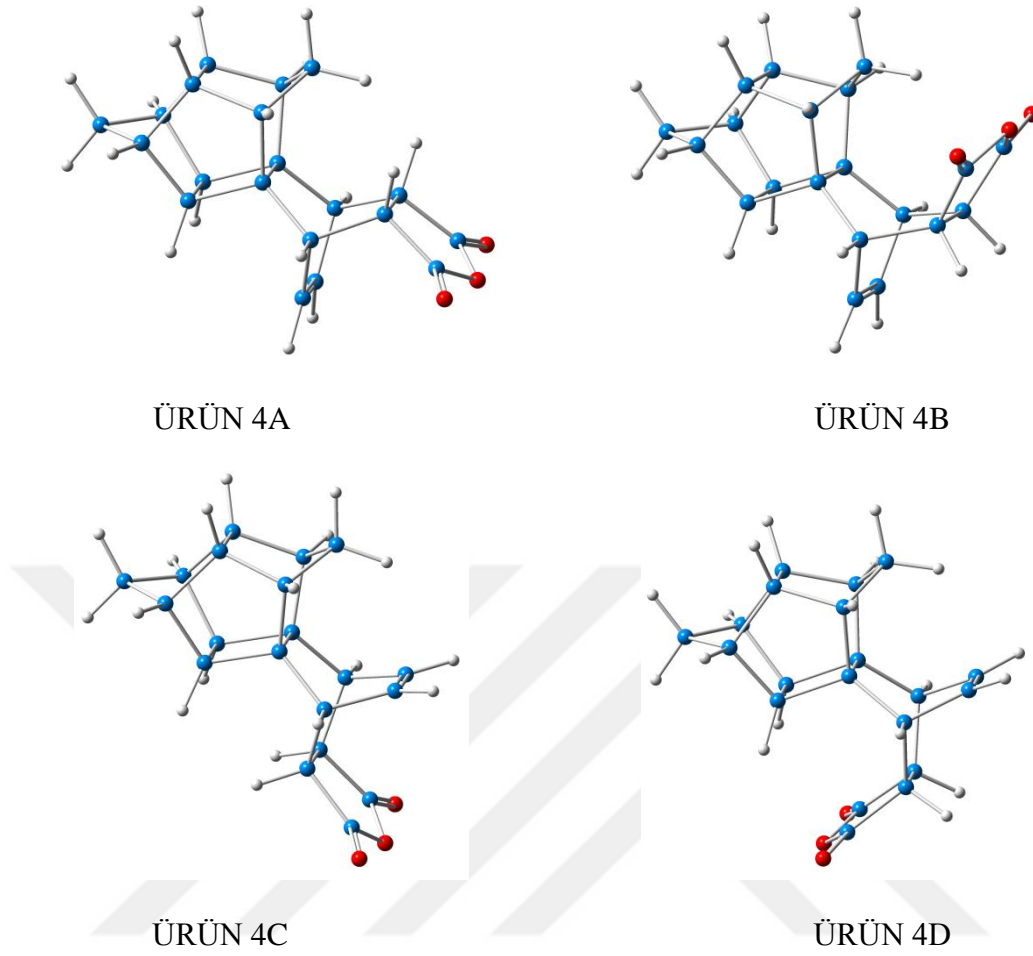
Şekil 42. Geçiş hallerinin optimize edilmiş geometrileri (B3LYP/6-31+G(d,p)), bağ oluşum uzunlukları (Å) ve bağ mertebeleri (parantez içindekiler)

Her bir DA reaksiyonunun kinetik parametreleri (aktivasyon enerjisi (ΔE^\ddagger), aktivasyon entalpisi (ΔH^\ddagger), aktivasyon entropisi (ΔS^\ddagger), aktivasyon serbest Gibbs enerjisi (ΔG^\ddagger)) frekans hesabı B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla yapılarak hesaplanmıştır (Tablo 14). Hesaplanan kinetik parametrelere göre en düşük aktivasyon enerjisine sırasıyla ekzo,*syn*- (24,211 kcal/mol) ve endo,*anti*-katılma reaksiyonlarının (24,566 kcal/mol) sahip olduğu belirlenmiştir. En düşük aktivasyon serbest Gibbs enerjisine (ΔG^\ddagger) de ekzo,*syn*-katılma reaksiyonunun sahip olduğu görülmektedir. Dolayısıyla bu DA reaksiyonu ekzo,*syn*-katılma reaksiyon yolunu tercih eder ve en kararlı geçiş halini (TS 4C) oluşturur.

Tablo 14. HCHD ile MA arasındaki DA reaksiyonunun geçiş hallerinin kinetik parametreleri (aktivasyon enerjisi (ΔE^\ddagger), aktivasyon entalpi (ΔH^\ddagger), aktivasyon entropi (ΔS^\ddagger), aktivasyon serbest Gibbs enerjisi (ΔG^\ddagger)) (B3LYP/6-31+G(d,p))

Geçiş halleri	ΔE^\ddagger (kcal/mol)	ΔH^\ddagger (kcal/mol)	ΔS^\ddagger (cal/mol.K)	ΔG^\ddagger (kcal/mol)
TS 4A	24,566	23,973	49,287	38,669
TS 4B	35,993	35,401	45,934	49,096
TS 4C	24,211	23,620	49,007	38,232
TS 4D	30,985	30,393	47,936	44,685

Her bir DA reaksiyonunun PES'de minimuma karşılık gelen geometrileri B3LYP/6-31+G(d,p) yöntemiyle optimize edilerek onların konfigürasyonları belirlenmiştir (Şekil 43). Ayrıca optimize geometriler üzerinden her bir ürünün single point enerjileri gaz fazında B3LYP/6-311++G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(2d,2p) yöntemleriyle, benzen ortamında CPCM- B3LYP/6-31++G(d,p) yöntemiyle hesaplanmıştır (Tablo 15).



Şekil 43. Ürünlerin optimize edilmiş geometrileri (B3LYP/6-31+G(d,p))

Tablo 15. Ürünlerin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri

Ürünler	Nispi Enerjiler (kcal/mol)			
	B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(2d,2p)//B3LYP/6-31+G(d,p)	*CPCM- B3LYP/6-31++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p)
Ürün 4A	0,992	0,986	0,987	0,964
Ürün 4B	10,058	10,066	10,136	10,401
Ürün 4C	0	0	0	0
Ürün 4D	6,913	6,997	6,980	7,319

*CPCM- B3LYP/6-31++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) benzen ($\epsilon=2,27$) ortamında hesaplanmıştır.

Hesaplanan nispi enerjilerine göre ekzo,*syn*- ve endo,*anti*-katılma ürünlerinin (4C ve 4A) hem gaz fazında hem de benzen ortamında en düşük nispi enerjilere sahip olduğu belirlenmiştir. 4C ürününün nispi enerjisi de 4A ürününden 0,992 kcal/mol kadar düşük

olduğu Tablo 15’de görülmektedir. Dolayısıyla ekzo,*syn*-katılma ürünü olan 4C ürünü en kararlı üründür.

Her bir DA reaksiyonu için frekans hesabı B3LYP/6-31+G(d,p) yöntemiyle yapılarak reaksiyonların termodinamik parametreleri hesaplanmıştır (Tablo 16). Termodinamik hesaplama sonuçlarına göre en düşük enerjiye sırasıyla ekzo,*syn*- (4C) (16,382 kcal/mol) ve endo,*anti*-katılma reaksiyonları (4A) (15,411 kcal/mol) sahiptir. Ayrıca en düşük serbest Gibbs enerjisine de sırasıyla 4C (-9,041 kcal/mol) ve 4A (-6,049 kcal/mol) ürünlerinin sahip olduğu Tablo 4'ten görülmektedir. Hesaplanan kinetik parametrelere göre en düşük aktivasyon enerjisine sahip olan reaksiyon ekzo,*syn*-katılma reaksiyonudur. Aynı zamanda termodinamik olarak da en kararlı ürün ekzo,*syn*-katılma reaksiyonun ürünüdür. Dolayısıyla HCHD ile MA arasında gerçekleşen DA reaksiyonu hem kinetik hem termodinamik kontrol altında gerçekleşmektedir ve oluşan 4C ve 4A ürünleri hem kinetik hem de termodinamik üründürler (Şekil 44).

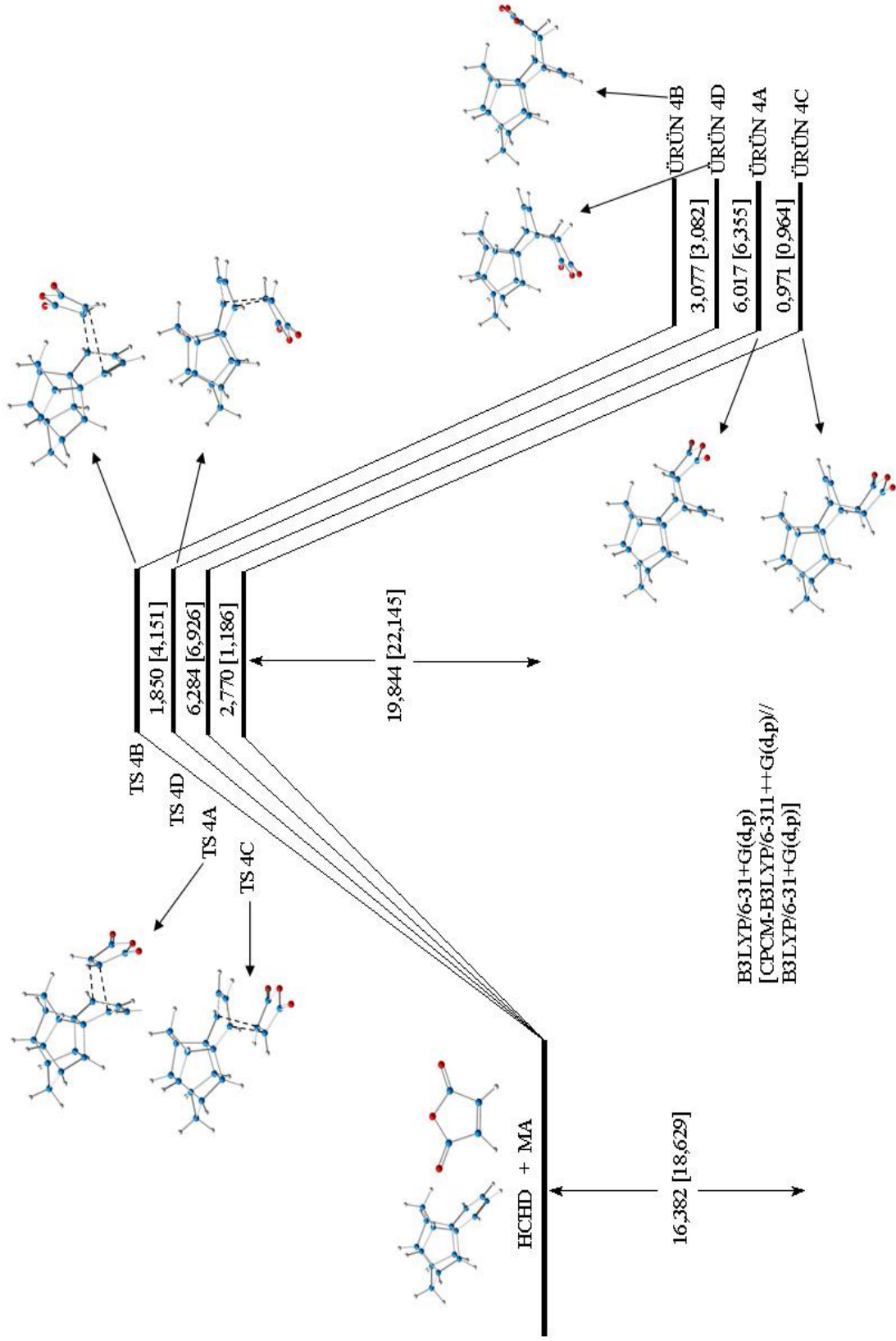
Tablo 16. HCHD ile MA arasında gerçekleşen DA reaksiyonunun ürünlerinin termodinamik parametreleri (reaksiyon enerjisi (ΔE), entalpi (ΔH), entropi (ΔS), serbest Gibbs enerjisi (ΔG)) (B3LYP/6-31+G(d,p))

Ürünler	ΔE (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	ΔS (cal/mol.K)	ΔG (kcal/mol)
Ürün 4A	-15,411	-16,003	-52,379	-6,049
Ürün 4B	-6,317	-6,909	-53,493	-0,387
Ürün 4C	-16,382	-16,974	-52,721	-9,041
Ürün 4D	-9,394	-9,986	-53,781	-1,254

HCHD ile MA arasında gerçekleşen reaksiyonunun potansiyel enerji profilini incelediğimizde en düşük aktivasyon enerjilerine gaz fazında sırasıyla 4C (19,844 kcal/mol) ve 4A (22,614 kcal/mol), benzen ortamında da 4C (22,145 kcal/mol) ve 4A (23,331 kcal/mol) reaksiyon yolları reaksiyon yolları sahiptir. Dört farklı reaksiyon yolunun reaksiyon enerjilerine de baktığımızda en düşük enerjilere gaz fazında sırasıyla 4C (16,382 kcal/mol) ve 4A (17,353 kcal/mol), benzen ortamında 4C (18,629 kcal/mol) ve 4A (19,593 kcal/mol) sahiptir. Bu durum da gösteriyor ki bu DA reaksiyonu hem termodinamik hem de kinetik kontrol altında gerçekleşir ve baskın olarak sırasıyla 4C ve 4A ürünleri elde edilir. Fessner ve arkadaşları deneysel yaptıkları çalışmada bu DA

reaksiyonuyla 4C ve 4A ürünlerini sırasıyla 88:12 oranında elde etmişlerdir. Teorik hesaplama sonuçları ile deneysel sonuçları karşılaştırdığımızda her iki sonucun da birbiriyle örtüştüğü görülmektedir.

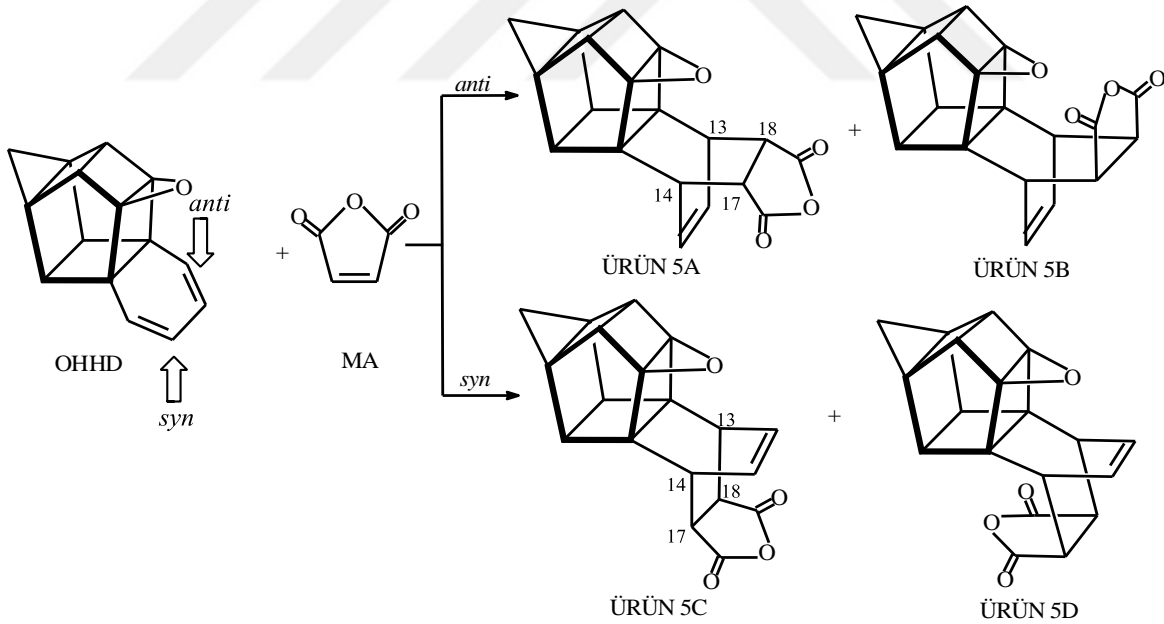




Şekil 44. HCHD ile MA arasında gerçekleşen DA reaksiyonunun potansiyel enerji profili

2.5. OHHD ile Maleikanhidrit Moleküllerinin Diels-Alder Reaksiyonlarının Kuantum Kimyasal Metodlarla İncelenmesi

13-okzaheptasiklo[8.5.1.0^{2,9}.0^{3,8}.0^{3,14}.0^{8,12}.0^{11,15}]heksadeka-4,6-dien (OHHD) molekülünün maleikanhidrit (MA) ile Diels-Alder (DA) reaksiyonundan teorik olarak *syn*/*anti* katılma reaksiyonlarıyla dört farklı ürün oluşması muhtemeldir (Şekil 45). Deneysel olarak *anti*,ekzo (5A)ve *syn*,endo (5C) katılma reaksiyonlarının ürünleri sırasıyla (7:93) oranında elde edilmiştir [66]. *anti*,endo ve *syn*,ekzo katılma reaksiyonlarının ürünlerinde süstitüentler arasında çok fazla sterik etkileşim olduğundan bu ürünler oldukça kararsızdırlar. Deney sonuçlarından da görüldüğü üzere *anti* katılma reaksiyonu oldukça baskın oranda ürün oluşturmaktadır. OHHD ile MA arasında gerçekleşen DA reaksiyonunun *anti* katılma reaksiyonunun daha yüksek oranda ürün oluşturmalarının nedenlerinin açıklanması reaksiyonun mekanizmasının açıklanması açısından önemlidir. Bu çalışmamızda OHHD ile MA arasındaki DA reaksiyonu DFT metoduyla teorik olarak detaylı incelenmiştir.



Şekil 45. OHHD molekülü ile MA arasındaki Diels-Alder reaksiyonu

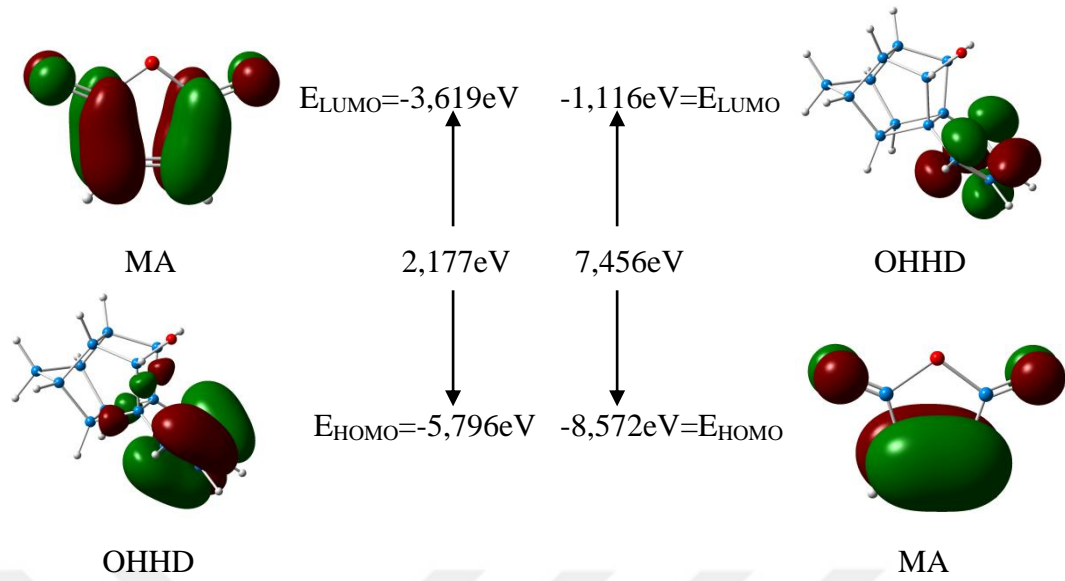
DA reaksiyonunun mekanizmasının detaylı olarak açıklamak için kafes yapılı OHHD dien molekülünün yapısı B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla optimize edilerek molekülün geometrik ve elektron yapısı incelenmiştir (Şekil 46).



Şekil 46. OHHD molekülünün optimize edilmiş geometrisi (B3LYP/6-31+G(d,p))

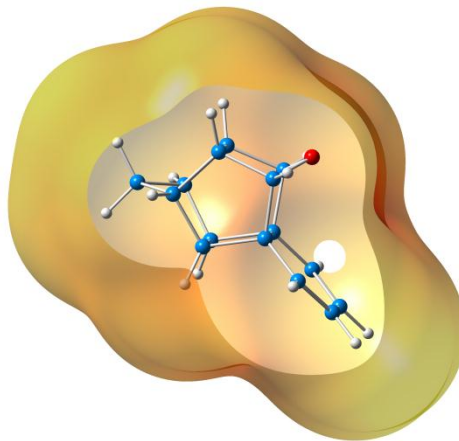
OHHD ile MA arasındaki DA reaksiyonunda OHHD molekülünün π -yüzeyine iki farklı yönden katılma gerçekleşmektedir. MA dienofili OHHD molekülünün eter oksijeni yönünden atak yapmasıyla anti katılma reaksiyonları, siklobütan halkası yönünden atak yapması durumunda syn katılma reaksiyonlarının gerçekleşeceği belirlenmiştir.

Bu DA reaksiyonunun mekanizmasının daha detaylı açıklamak için reaktantların sınır moleküler orbitallerinin etkileşimleri B3LYP/6-31+G(d,p) yöntemiyle incelenmiştir ve reaksiyonun seçicilik karakteri belirlenmiştir (Şekil 47). Reaktantların sınır orbitalleri arasındaki etkileşim iki farklı şekilde olabilmektedir. Bu etkileşimler, OHHD dieninin HOMO orbitali ile MA dienofilinin LUMO orbitali arasında ya da MA dienofilinin HOMO orbitali ile OHHD dieninin LUMO orbitalleri arasında gerçekleşir. Bu DA reaksiyonunda Klopman-Salem denkleminde göre incelendiğimizde OHHD dieninin HOMO orbitali ile MA dienofilinin LUMO orbitali arasında gerçekleşen etkileşimin enerji farkı 2,177 eV iken MA dienofilinin HOMO orbitali ile OHHD dieninin LUMO orbitalleri arasında gerçekleşen etkileşimin enerji farkı 7,456 eV olarak hesaplanmıştır. Dolayısıyla bu DA reaksiyonu FMO'ya göre OHHD dieninin HOMO orbitali ile MA dienofilinin LUMO orbitali arasında gerçekleşir.



Şekil 47. Reaktantların B3LYP/6-31+G(d,p) metoduna göre hesaplanan sınır orbitalleri

OHHD molekülünün MEP haritası B3LP/6-31+G(d,p) yöntemiyle optimize edilen geometrisinden elde edilmiştir (Şekil 48). MEP haritasından görüldüğü üzere kırmızı rengin yoğun olduğu bölge OHHD molekülünün anti yüzeyindedir. Anti yüzeydeki kırmızı rengin daha yoğun olmasının nedeni hem eter oksijeninin ortaklaşmamış çiftinden hem de dien sübstitüentindeki çifte bağlardan kaynaklıdır. syn yüzündeki kırmızı renk yoğunluğu ise dien sübstitüentinin çifte bağlarından kaynaklanmaktadır. Bu nedenlerden dolayı da siklokatalmaya en uygun bölge syn yüzü olduğu söylenebilir.



Şekil 48. OHHD molekülünün MEP haritası

OHHD ile MA molekülleri arasında gerçekleşen DA reaksiyonunun mekanizmasını daha detaylı öğrenebilmek için her bir katılma reaksiyonunun PES'de kritik noktalara karşılık gelen geçiş hallerinin geometrileri B3LP/6-31+G(d,p) yöntemiyle optimize edilerek onların konfigürasyonları belirlenmiştir. Optimize geometriler üzerinden her bir geçiş halinin single point enerjileri gaz fazında B3LYP/6-311++G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(2d,2p) yöntemleriyle, benzen ortamında CPCM-B3LYP/6-31++G(d,p) yöntemiyle hesaplanmıştır ve onların kararlılıkları karşılaştırılmıştır (Tablo 17).

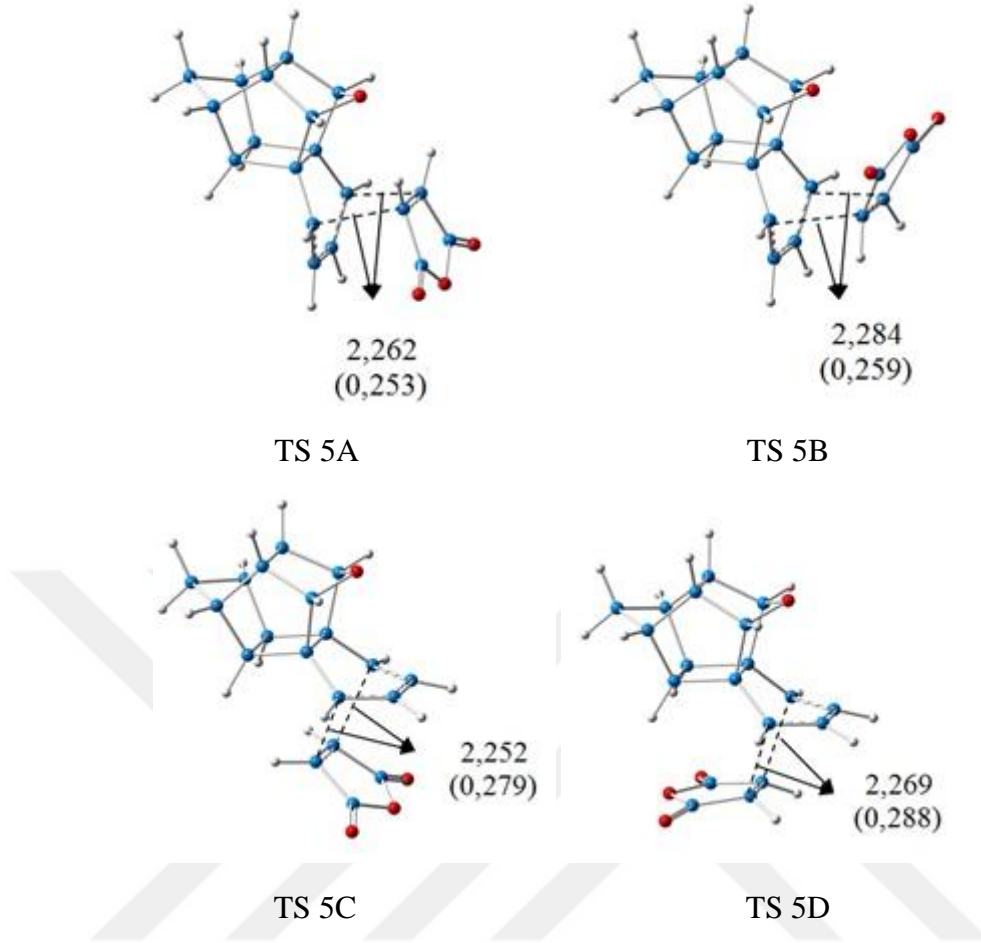
Tablo 17. Geçiş hallerinin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri

Geçiş Halleri	Nispi Enerjiler (kcal/mol)				Deneyssel elde edilen (%)
	B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p)	B3LYP/6-311++G(2d,2p)	*CPCM-B3LYP/6-31++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p)	
TS 5A	2,801	2,832	2,700	2,698	7
TS 5B	9,004	8,941	8,709	8,702	-
TS 5C	0	0	0	0	93
TS 5D	10,870	10,790	10,748	10,739	-

*CPCM-B3LYP/6-31++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) benzen($\epsilon=2,27$) ortamında hesaplanmıştır.

Teorik hesaplamaların sonuçlarına göre en düşük nispi enerjilerine sırasıyla TS 5C ve TS 5A geçiş halleri sahiptir. Ayrıca TS 5C geçiş halinin nispi enerjisi TS 5A'ninkinden 2,801 kcal/mol kadar daha düşük olduğu Tablo17'de görülmektedir. Dolayısıyla *syn*,endo-katılma reaksiyonunun geçiş hali (TS 5C) en kararlı geçiş halidir.

Geçiş hallerinde bağ yapan atomlar arasındaki bağ oluşum uzunluğunun küçük ve bağ mertebesinin yüksek olması durumunda bağ oluşumu ileri düzeydedir. OHHD ile MA arasında gerçekleşen DA reaksiyonunun geçiş hallerinin bağ oluşum uzunlukları ve bağ mertebeleri B3LYP/6-31+G(d,p) yöntemiyle optimize edilen geometriler üzerinden hesaplanmıştır (Şekil 49). TS 5A geçiş halinde C(13)-C(18) ve C(14)-C(17) arasındaki bağ oluşum uzunlukları ve bağ mertebesi sırasıyla 2,262 Å ve 0,253 iken TS 5C geçiş halinde bu değerler sırasıyla 2,252Å ve 0,279'dur. Hesaplama sonuçlarına göre bağ oluşumu en ileri derecede olan geçiş hali TS 5C olduğu görülmektedir.



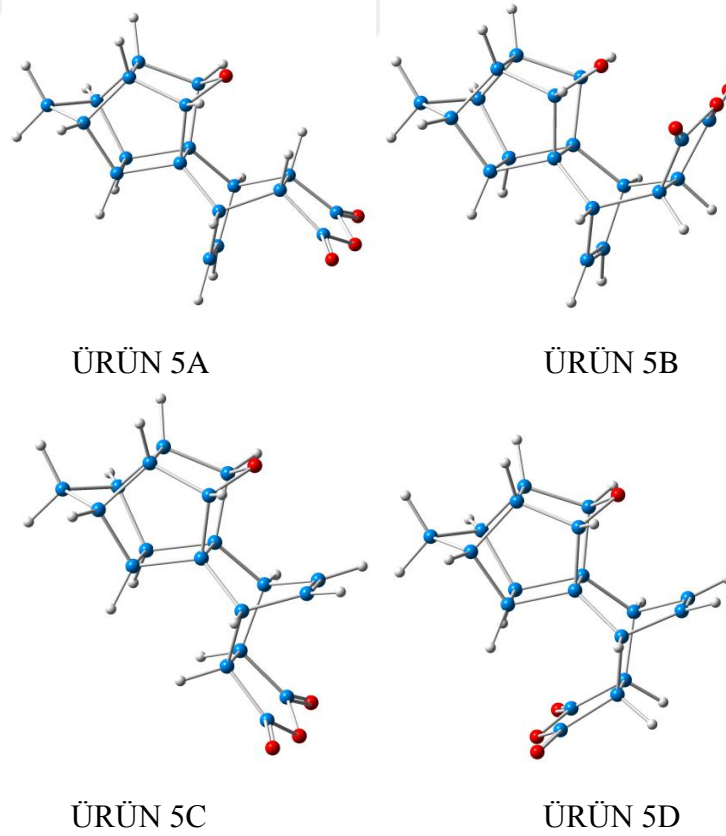
Şekil 49. Geçiş hallerinin optimize edilmiş geometrileri (6-31+G(d,p)), bağ uzunlukları(Å) ve bağ mertebeleri (parantez içindekiler)

OHHD ile MA arasında gerçekleşen her bir DA reaksiyonunun kinetik parametreleri (aktivasyon enerjisi (ΔE^\ddagger), aktivasyon entalpisi (ΔH^\ddagger), aktivasyon entropisi (ΔS^\ddagger), aktivasyon serbest Gibbs enerjisi (ΔG^\ddagger)) B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla hesaplanmıştır (Tablo 18). Hesaplanan kinetik parametrelere göre en düşük aktivasyon enerjisine *syn,endo*-katılma reaksiyonunun sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca aktivasyon serbest Gibbs enerjisinin (ΔG^\ddagger) en düşük olduğu reaksiyon da yine *syn,endo*-katılma reaksiyonu olduğu Tablo 18'de görülmektedir. Dolayısıyla teorik hesaplama sonuçlarına göre bu DA reaksiyonu en düşük aktivasyon enerjisine sahip *syn,endo*-katılma reaksiyonu üzerinden ilerleyecektir ve en kararlı geçiş halini (TS 5C) oluşturur.

Tablo 18. OHHD ile MA arasındaki DA reaksiyonlarının geçiş hallerinin kinetik parametreleri (aktivasyon enerjisi (ΔE^\ddagger), aktivasyon entalpisi (ΔH^\ddagger), aktivasyon entropisi (ΔS^\ddagger), aktivasyon serbest Gibbs enerjisi (ΔG^\ddagger))(B3LYP/6-31+G(d,p))

Geçiş halleri	ΔE^\ddagger (kcal/mol)	ΔH^\ddagger (kcal/mol)	ΔS^\ddagger (cal/mol.K)	ΔG^\ddagger (kcal/mol)
TS 5A	22,614	22,021	47,078	36,058
TS 5B	30,748	30,155	46,976	44,162
TS 5C	19,844	19,251	48,712	33,775
TS 5D	28,898	28,305	47,458	42,456

Her bir DA reaksiyonunun PES'de minimuma karşılık gelen ürünlerinin geometrileri (Şekil 50) B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla optimize edilmiştir ve onların konfigürasyonları belirlenmiştir. Bu optimize geometriler üzerinden de her bir ürünün single point enerjileri gaz fazında B3LYP/6-311++G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(2d,2p) yöntemleriyle ve benzen ortamında CPCM-B3LYP/6-31++G(d,p) yöntemiyle hesaplanmıştır (Tablo 19).



Şekil 50. Ürünlerin optimize edilmiş geometrileri (B3LYP/6-31+G(d,p))

Tablo 19. Ürünlerin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri

Ürünler	Nispi Enerjiler (kcal/mol)			
	B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(2d,2p) //B3LYP/6-31+G(d,p)	*CPCM- B3LYP/6-31++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p)
ÜRÜN 5A	3,986	3,889	3,860	3,683
ÜRÜN 5B	5,951	5,903	6,061	5,783
ÜRÜN 5C	0	0	0	0
ÜRÜN 5D	8,718	8,635	8,592	8,198

*CPCM-B3LYP/6-31++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) benzen ($\epsilon=2,27$) ortamında hesaplanmıştır.

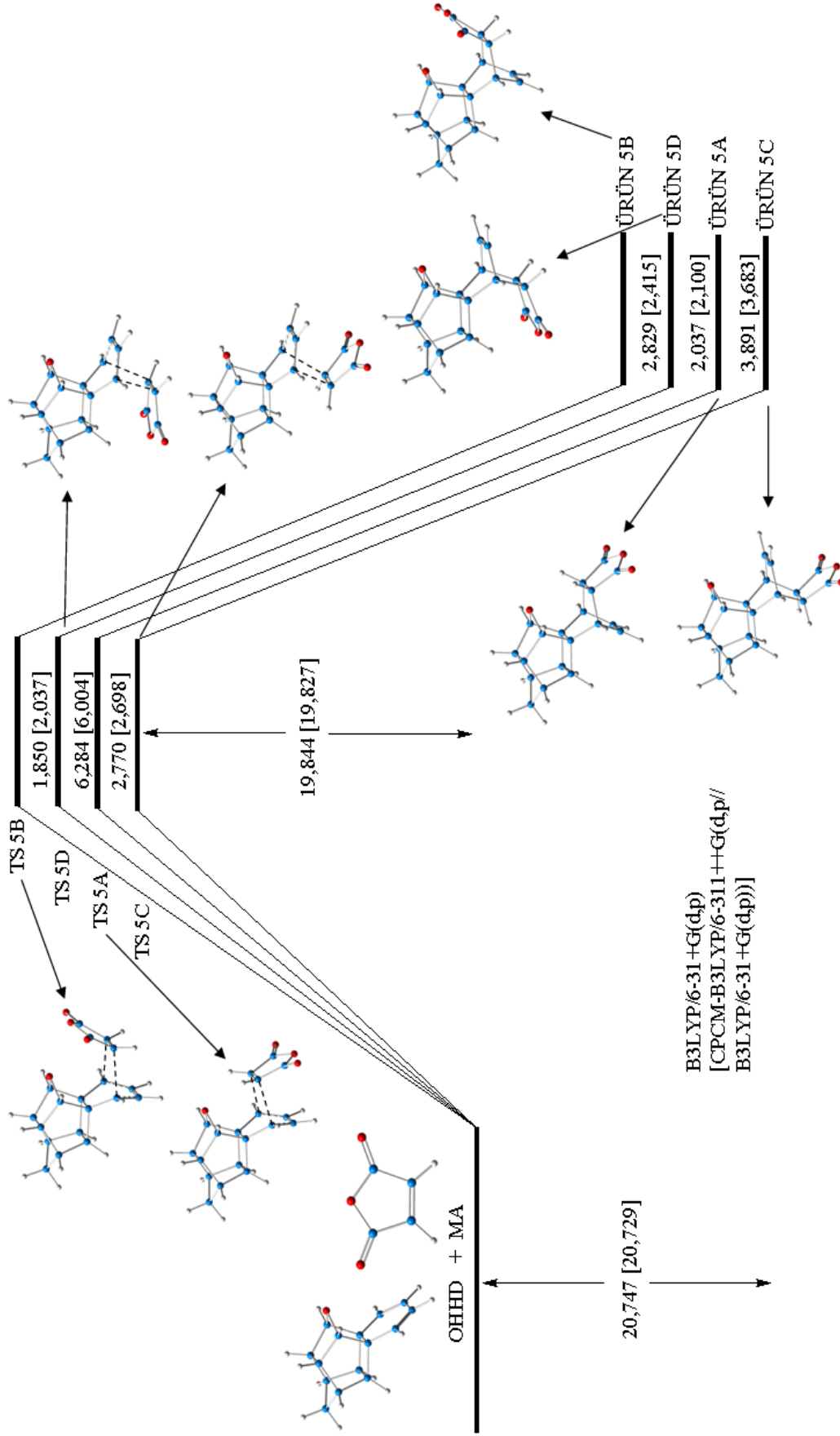
Teorik hesaplamaların sonuçlarına göre en düşük nispi enerjilere sırasıyla 5C ve 5A ürünleri sahiptir. Bu enerjilerden de anlaşılacağı üzere *syn,endo* katılma reaksiyonunun ürünü (5C) *anti,ekzo* katılma reaksiyonunun ürününden enerjice 3,986 kcal/mol daha düşük enerjiye sahiptir. Dolayısıyla 5C daha karardır ve baskın bir şekilde 5C ürünü oluşur.

Her bir katılma reaksiyonunun termodinamik parametreleri B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla hesaplanarak ürünlerin kararlılıkları karşılaştırılmıştır (Tablo 20). Teorik hesaplama sonuçlarına göre en düşük enerjiye sırasıyla *syn,endo* ($\Delta E = -20,747$ kcal/mol) ve *anti,ekzo* katılma reaksiyonlarının ($\Delta E = -16,856$ kcal/mol) sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca serbest Gibbs enerjisi en düşük olan reaksiyonlar da *syn,endo* ($-5,749$ kcal/mol) ve *anti ekzo* ($-3,342$ kcal/mol) siklokatılma reaksiyonlarıdır. Dolayısıyla termodinamik olarak en kararlı ürünün *syn,endo* siklokatılma reaksiyonunun ürünü (5C) olduğu tespit edilmiştir. Hesaplanan kinetik parametrelere göre aktivasyon enerjisinin en düşük olduğu reaksiyonların sırasıyla *syn,endo* ve *anti,ekzo* reaksiyonları olduğu daha önce belirlenmişti. Termodinamik olarak en kararlı ürünler de *syn,endo* ve *anti,ekzo* reaksiyonlarının ürünleridir. Dolayısıyla bu DA reaksiyonu hem termodinamik hem de kinetik kontrol altında gerçekleşir ve 5C ve 5A ürünleri hem termodinamik hem de kinetik ürünlerdir (Şekil 51). Deneysel verilerle teorik hesaplanan veriler karşılaştırıldığında da birbiriyle uyumlu oldukları görülmektedir.

Tablo 20. OHHD ile MA arasında gerçekleşen DA reaksiyonunun ürünlerinin termodinamik parametreleri (reaksiyon enerjisi (ΔE), entalpi (ΔH), entropi (ΔS), serbest Gibbs enerjisi (ΔG)) (B3LYP/6-31+G(d,p))

Ürünler	ΔE (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	ΔS (cal/mol.K)	ΔG (kcal/mol)
ÜRÜN 5A	-16,856	-17,448	-51,944	-1,960
ÜRÜN 5B	-11,990	-12,583	-53,411	-3,342
ÜRÜN 5C	-20,747	-21,339	-52,285	-5,749
ÜRÜN 5D	-14,819	-15,413	-53,620	-0,575

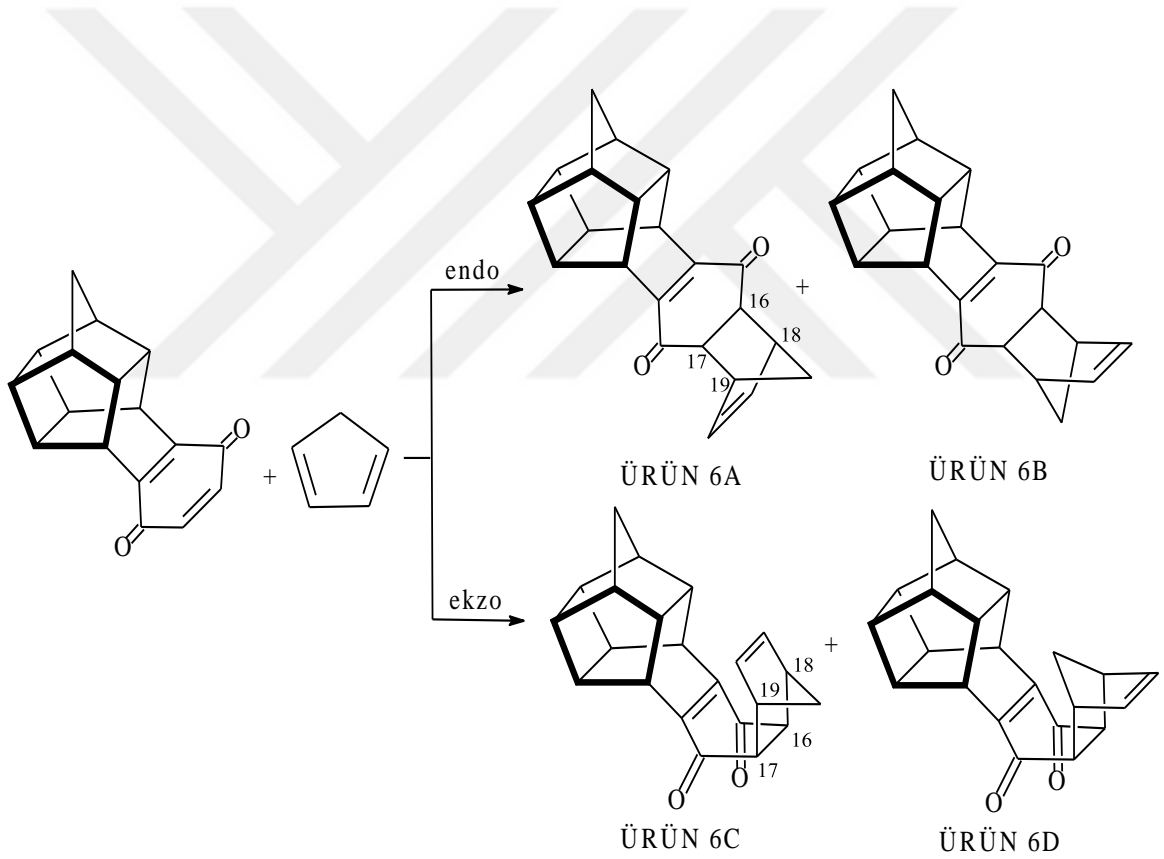
OHHD ile MA arasında gerçekleşen DA reaksiyonunun dört farklı reaksiyon yolunu üzerinden gerçekleştirebileceğini daha önce söylemiştik. Reaksiyonun potansiyel enerji profiline baktığımızda bu reaksiyon yollarından en düşük aktivasyon enerjilerine gaz fazında sırasıyla 5C (19,844 kcal/mol) ve 5A (22,614 kcal/mol), benzen ortamında da 5C (19,827 kcal/mol) ve 5A (22,525 kcal/mol) reaksiyon yolları sahiptir. Bu reaksiyon yollarının reaksiyon enerji değerlerine baktığımızda da en düşük değerlere gaz fazında sırasıyla 5C (20,747 kcal/mol) ve 5A (24,638 kcal/mol), benzen ortamında da 5C (20,729 kcal/mol) ve 5A (24,412 kcal/mol) sahiptir. Bu durum da gösteriyor ki bu DA reaksiyonu hem termodinamik hem de kinetik kontrol altında gerçekleşir ve 5C ve 5A ürünleri oluşur. Coxon ve arkadaşlarının deneysel çalışmalarıyla OHHD ile MA arasındaki DA reaksiyonundan 5C ve 5A ürünleri sırasıyla 93:7 oranında elde edilmiştir. Teorik hesaplama sonuçların da deneysel sonuçlarını desteklediği görülmektedir.



Şekil 51. OHHD ile MA arasında gerçekleşen DA reaksiyonunun potansiyel enerji profili

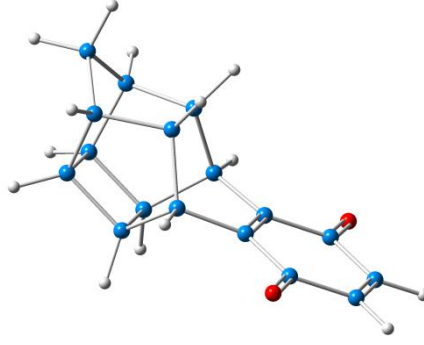
2.6. CAGEQ ile Siklopentadien Arasındaki Diels-Alder Reaksiyonunun Kuantum Kimyasal Metodlarla İncelenmesi

Kafes yapılı kinon (CAGEQ) dienofili ile siklopentadien (CP) arasında gerçekleşen DA reaksiyonundan teorik olarak endo-endo, endo-ekzo, ekzo-endo ve ekzo-ekzo katılmaları sonucu sırasıyla 6A, 6B, 6C, 6D ürünleri oluşması muhtemeldir (Şekil 52). Deneysel sonuçlara göre oluşması mümkün olan bu ürünlerden 6A ve 6C ürünleri sırasıyla (60:40) oranında elde edilmiştir [67]. Diğer katılma ürünleri hiç oluşmamıştır. Bu DA reaksiyonundan baskın şekilde endo,endo katılma ürünü elde edilmesinin nedenlerinin açıklanması reaksiyonun mekanizması ve stereokimyasının aydınlatılması açısından oldukça önemlidir.



Şekil 52. CAGEQ ile CP arasındaki DA reaksiyonu

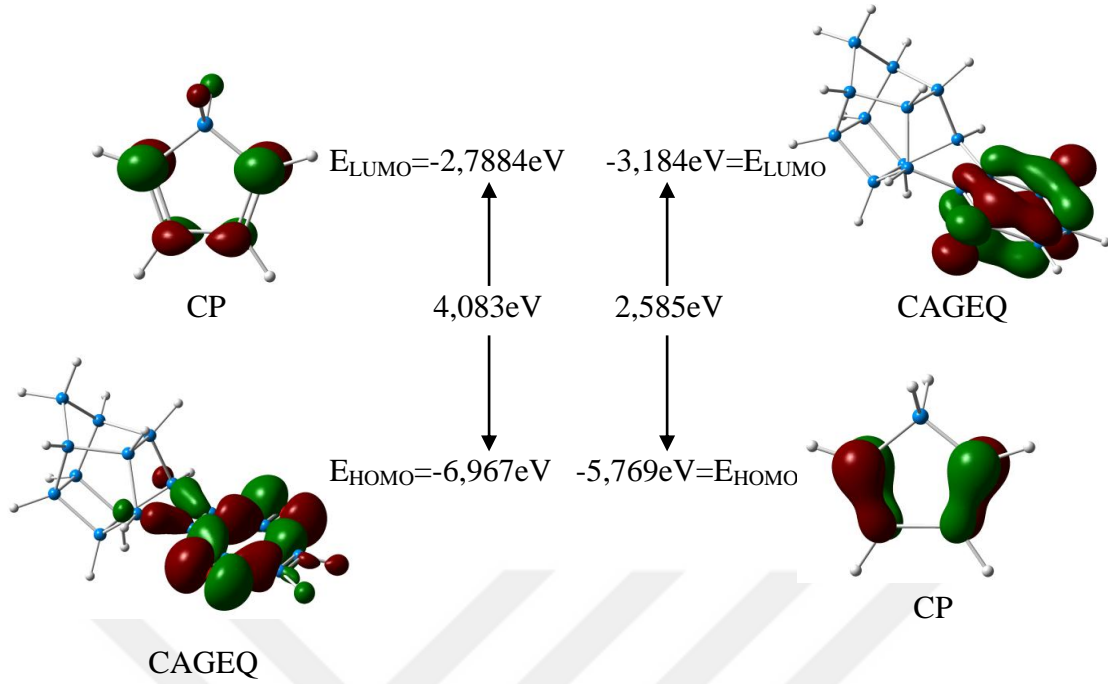
CAGEQ ile CP arasında gerçekleşen DA reaksiyonunun mekanizmasının ve stereokimyasının detaylı olarak açıklayabilmek için kafes yapılı CAGEQ molekülünün geometrik ve elektron yapısı B3LYP/6-31G(d,p) metoduyla incelenmiştir (Şekil 53).



Şekil 53. CAGEQ molekülünün optimize edilmiş geometrisi (B3LYP/6-31G(d,p))

CAGEQ ile CP moleküllerinin birbirine yaklaşma durumları incelendiğinde, CP molekülündeki köprü metilen grubuna bağlı olarak endo/ekzo katılmalar gerçekleşmektedir. Bu DA reaksiyonunda endo-endo ve ekzo-endo katılmalarla oluşan ürünlerin yapısında meydana gelen Alder kuralı onların kararlılıklarını olumlu yönde etkilemektedir. Fakat endo-ekzo ve ekzo-ekzo katılma reaksiyonlarında bu türden herhangi bir etkileşim görülmemektedir.

CAGEQ ile CP molekülleri arasındaki DA reaksiyonunun mekanizmasının daha detaylı açıklanması için dien ve dienofilin sınır orbitallerinin (HOMO ve LUMO) etkileşimleri B3LYP/6-31G(d,p) metoduyla incelenmiştir (Şekil 54). Klopman-Salem denklemine göre reaktantların sınır orbitalleri incelendiğinde bu DA reaksiyonunda CAGEQ dienofilin HOMO orbitali ile CP dieninin LUMO orbitalinin karşılıklı örtüşmesiyle oluşan enerji farkı 4,083eV iken CP dieninin HOMO orbitali ile CAGEQ dienofilin LUMO orbitalinin karşılıklı örtüşmesiyle oluşan enerji farkı 2,585 eV olarak hesaplanmıştır. Sınır orbitallerinin karşılıklı örtüşmesi sonucu oluşan enerji farkının düşük olduğu durumda moleküllerin birbiriyle etkileşimi kuvvetli olmaktadır. Bundan dolayı da bu DA reaksiyonu CP dieninin HOMO orbitali ile CAGEQ dienofilin LUMO orbitalinin karşılıklı örtüşmesiyle gerçekleşmektedir.



Şekil 54. Reaktantların B3LYP/6-31G(d,p) metoduna göre hesaplanan sınır orbitalleri

CAGEQ ile CP molekülleri arasındaki DA reaksiyonunun mekanizmasının daha detaylı olarak aydınlatılması amacıyla her bir katılma reaksiyonunun potansiyel enerji yüzeyinde (PES) kritik noktalara karşılık gelen geçiş hallerinin geometrik optimizasyonları B3LYP/6-31G(d,p) metoduyla optimize edilerek onların yapı ve kararlılıkları incelenmiştir. Ayrıca bu optimize geometriler üzerinden geçiş hallerinin single point enerjileri gaz fazında B3LYP/6-311++G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(2d,2p) yöntemleriyle, CPCM-B3LYP/6-31++G(d,p) yöntemiyle benzen ortamında hesaplanmıştır (Tablo 21).

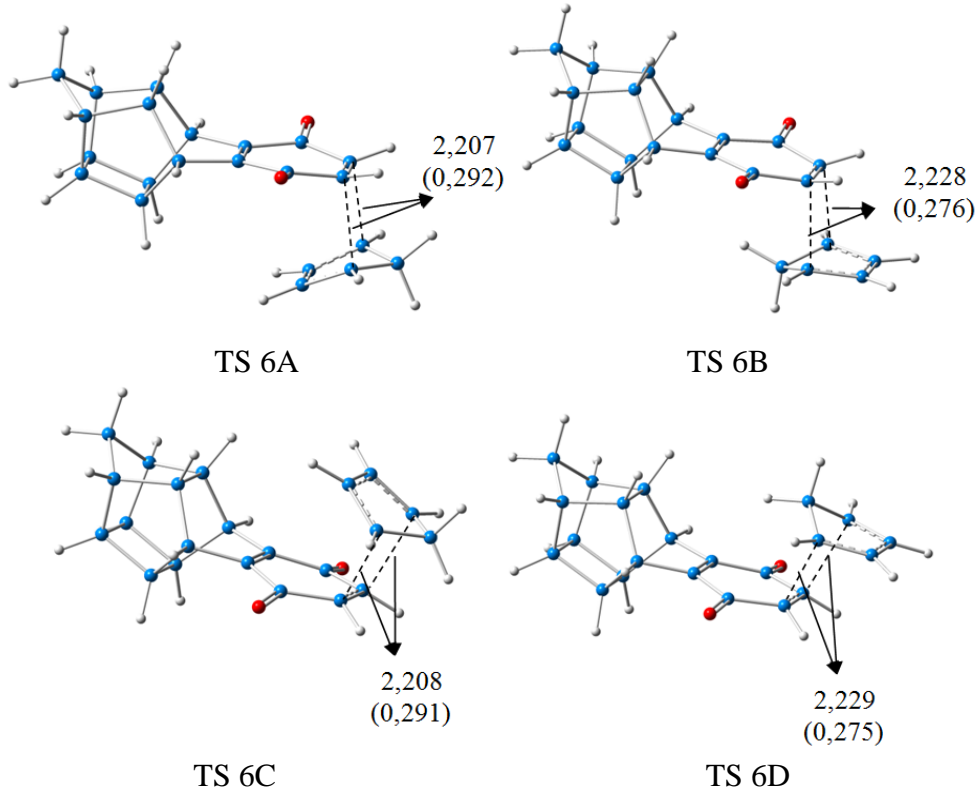
Tablo 21. Geçiş hallerinin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri

Geçiş Halleri	Nispi Enerjiler (kcal/mol)				Deneysel elde edilen (%)
	B3LYP/6-31G(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31G(d,p)	B3LYP/6-311++G(2d,2p) //B3LYP/6-31G(d,p)	*CPCM- B3LYP/6-31++G(2d,2p)//B3LYP/6-31G(d,p)	
TS 6A	0	0	0	0	60
TS 6B	1,611	1,921	1,836	3,122	-
TS 6C	0,043	0,041	0,029	0,048	40
TS 6D	1,659	1,975	1,889	3,136	-

*CPCM- B3LYP/6-31++G(2d,2p)//B3LYP/6-31G(d,p) metanol ($\epsilon=32,7$) ortamında hesaplanmıştır.

Teorik hesaplamaların sonuçlarına göre en düşük nispi enerjilerine sırasıyla endo-endo katılma reaksiyonunun geçiş hali (TS 6A) ve ekzo-endo katılma reaksiyonunun geçiş hali (TS 6C) sahiptir. Dolayısıyla en kararlı geçiş halinin TS 6A olduğu belirlenmiştir.

CAGEQ ile CP arasında gerçekleşen DA reaksiyonunun geçiş hallerinin bağ oluşum uzunlukları ve bağ mertebeleri B3LYP/6-31G(d,p) yöntemiyle hesaplanmıştır (Şekil 55). Teorik hesaplamalardan elde edilen sonuçlara göre geçiş hallerinin bağ oluşumları incelendiğinde en ileri düzeyde bağ oluşumu sırasıyla TS 6C ve TS 6A geçiş hallerinde olduğu görülmektedir. TS 6A geçiş halinde C(16)-C(18) ve C(17)-C(19) arasındaki bağ oluşum uzunlukları simetrik ve 2,207Å ve bağ mertebeleri 0,292 olarak hesaplanmıştır. TS 6C geçiş halinde ise C(16)-C(18) ve C(17)-C(19) arasındaki bağ oluşum uzunlukları 2,208Å ve bağ mertebeleri de 0,291 olarak hesaplanmıştır. Diğer geçiş hallerinin bağ oluşum uzunlukları ve bağ mertebelerine bakıldığında da en uygun bağ oluşumunun TS 6C ve TS 6A geçiş hallerinde olduğu görülmektedir (Şekil 55).



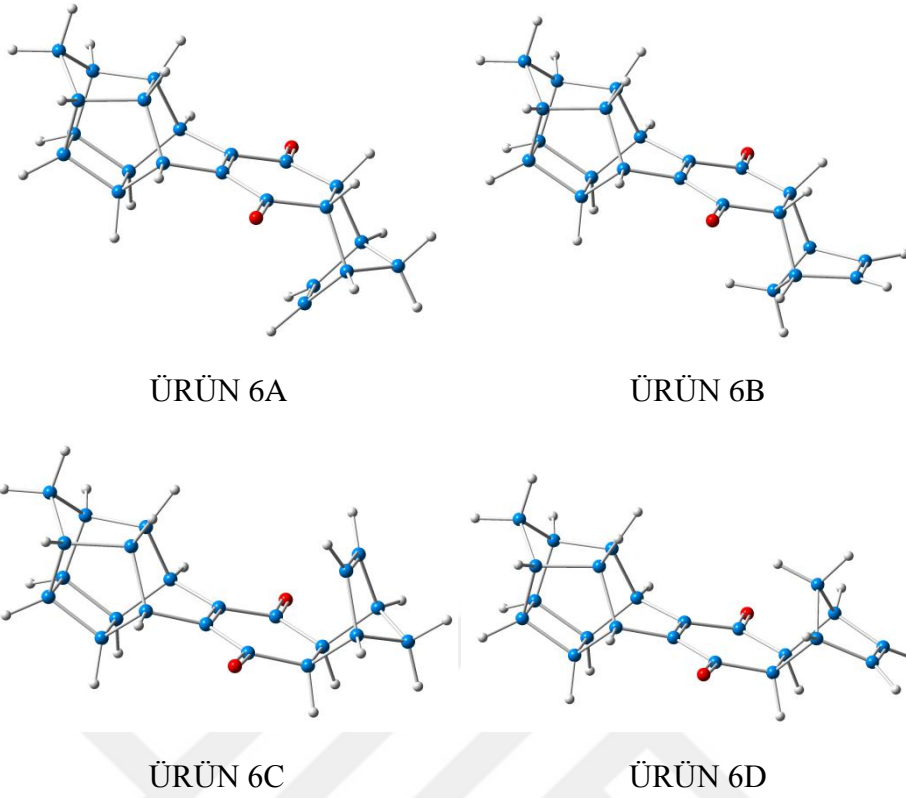
Şekil 55. Geçiş hallerinin optimize edilmiş geometrileri (6-31+G(d,p)), bağ oluşum uzunlukları(Å) ve bağ mertebeleri (parantez içindekiler)

CAGEQ ile CP molekülleri arasında gerçekleşen her bir DA reaksiyonunun geçiş hallerinin kinetik parametreleri (aktivasyon enerjisi (ΔE^\ddagger), aktivasyon entalpisi (ΔH^\ddagger), aktivasyon entropisi (ΔS^\ddagger), aktivasyon serbest Gibbs enerjisi (ΔG^\ddagger)) B3LYP/6-31G(d,p) metoduyla hesaplanmıştır (Tablo 22). Teorik hesaplamalardan alınan sonuçlara göre en düşük aktivasyon enerjisine sırasıyla endo-endo (17,103 kcal/mol) ve ekzo-endo (17,107 kcal/mol) katılma reaksiyonlarının sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca en düşük aktivasyon entalpisine (ΔH^*) ve en düşük aktivasyon serbest Gibbs enerjisine (ΔG^*) endo-endo katılma reaksiyonunun sahip olduğu Tablo 22'de görülmektedir. Dolayısıyla teorik hesaplamaların sonuçlarına göre endo-endo katılma reaksiyonu en kararlı geçiş halini oluşturur.

Tablo 22. CAGEBENZQ ile CP moleküllerinin DA reaksiyonunun geçiş hallerinin kinetik parametreleri (aktivasyon enerjisi (ΔE^\ddagger), entalpi (ΔH^\ddagger), entropi (ΔS^\ddagger), serbest Gibbs enerjisi (ΔG^\ddagger)) (B3LYP/6-31G(d,p))

Geçiş halleri	ΔE^\ddagger (kcal/mol)	ΔH^\ddagger (kcal/mol)	ΔS^\ddagger (cal/mol.K)	ΔG^\ddagger (kcal/mol)
TS 6A	17,103	16,486	46,881	30,489
TS 6B	18,772	18,154	46,617	32,078
TS 6C	17,107	16,489	47,455	30,663
TS 6D	18,774	18,156	46,974	32,187

CAGEQ ile CP molekülleri arasındaki her bir DA reaksiyonunun potansiyel enerji yüzeyinde (PES) minimuma karşılık gelen reaksiyon ürünleri B3LYP/6-31G(d,p) metoduyla optimize edilmiştir ve onların geometrileri belirlenmiştir (Şekil 56). Ayrıca optimize geometriler üzerinden her bir ürünün single point enerjileri gaz fazında B3LYP/6-311++G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(2d,2p) yöntemleriyle, CPCM-B3LYP/6-31++G(d,p) yöntemiyle benzen ortamında hesaplanmıştır (Tablo 23).



Şekil 56. Ürünlerin optimize edilmiş geometrileri (B3LYP/6-31+G(d,p))

Tablo 23. Ürünlerin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri

Ürünler	Nispi Enerjiler (kcal/mol)			
	B3LYP/6-31G(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p)	B3LYP/6-311++G(2d,2p)//B3LYP/6-31G(d,p)	*CPCM- B3LYP/6-31++G(2d,2p)//B3LYP/6-31G(d,p)
ÜRÜN 6A	0	0	0	0
ÜRÜN 6B	0,074	0,222	0,164	0,571
ÜRÜN 6C	0,025	0,014	0,003	0,059
ÜRÜN 6D	0,043	0,208	0,131	0,551

*CPCM- B3LYP/6-31++G(2d,2p)//B3LYP/6-31G(d,p) metanol ($\epsilon=32,7$) ortamında hesaplanmıştır.

Teorik hesaplamalardan alınan sonuçlara göre en düşük nispi enerjilere sırasıyla 6A ve 6C ürünleri sahiptir. Ayrıca gaz fazında iki farklı yöntemle ve metanol ortamında CPCM metoduyla yapılan hesaplama sonuçlarına göre de en kararlı ürünler sırasıyla 6A ve 6C ürünleridir.

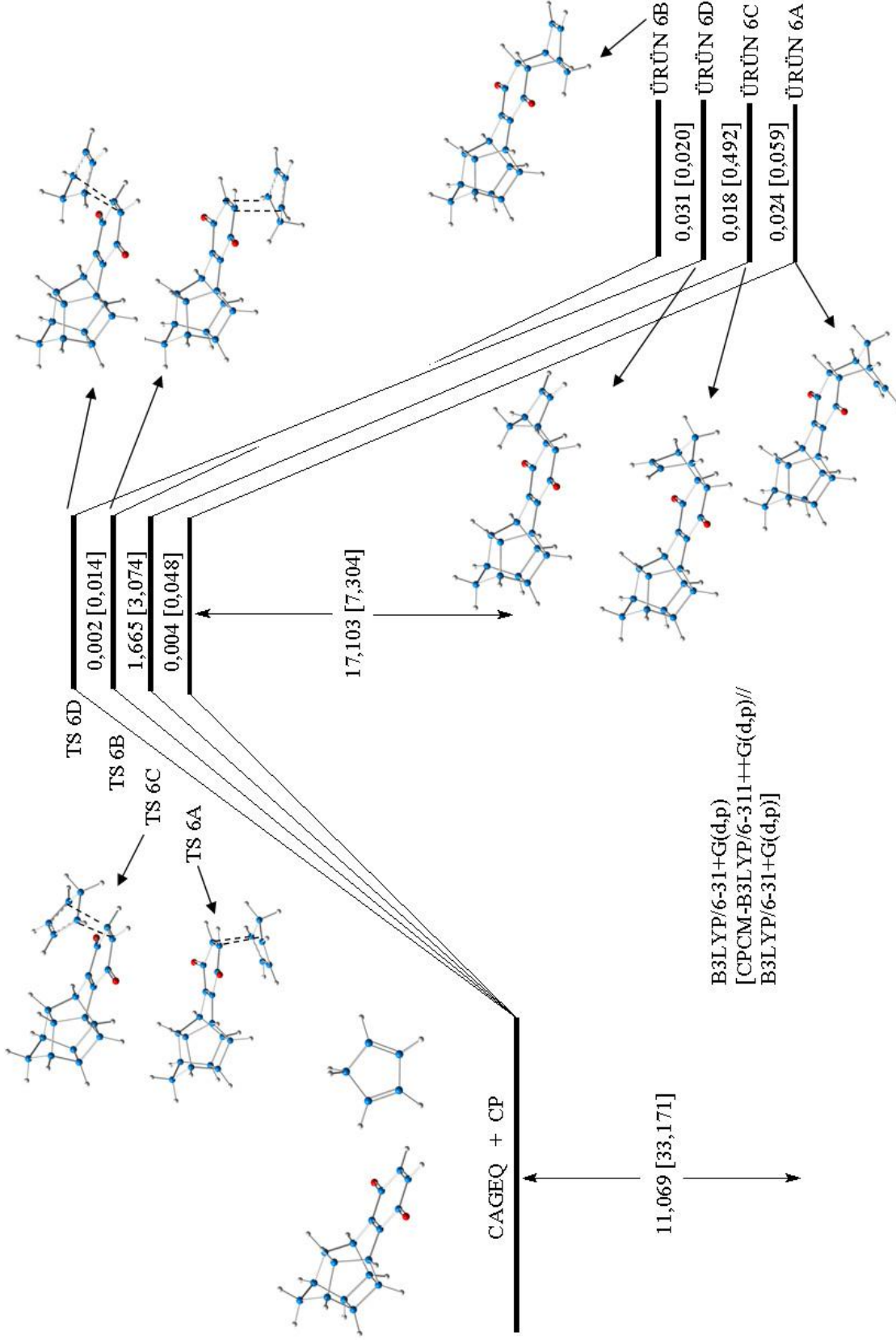
Her bir katılma reaksiyonunun termodinamik parametreleri B3LYP/6-31G(d,p) yöntemiyle hesaplanarak ürünlerin kararlılıkları karşılaştırılmıştır (Tablo 24). Teorik

hesaplamaların sonuçlarına göre en düşük enerjiye sırasıyla 6A (-11,069 kcal/mol) ve 6C (-11,045 kcal/mol) ürünleri sahiptir. Dolayısıyla termodinamik olarak en kararlı ürünler 6A ve 6C ürünleridir. Teorik hesaplama sonuçlarına göre aktivasyon enerjisi en düşük olan reaksiyonlar sırasıyla endo-endo ve ekzo-endo katılma reaksiyonlarıdır. Bundan dolayı da CAGEQ ile CP arasında gerçekleşen DA reaksiyonu hem termodinamik hem de kinetik kontrol altında gerçekleşir ve 6A ve 6C ürünleri oluşur (Şekil 57). Teorik hesaplama sonuçları ile deneysel sonuçlar karşılaştırıldığında da her iki sonucun birbiriyle uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Tablo 24. CAGEBENZQ ile CP arasındaki DA reaksiyonunun ürünlerinin termodinamik parametreleri (reaksiyon enerjisi (ΔE), entalpi (ΔH), entropi (ΔS), serbest Gibbs enerjisi (ΔG)) (B3LYP/6-31G(d,p))

Ürünler	ΔE (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	ΔS (cal/mol.K)	ΔG (kcal/mol)
Ürün 6A	-11,069	-11,662	-49,929	-2,929
Ürün 6B	-10,996	-11,588	-49,751	-3,245
Ürün 6C	-11,045	-11,637	-48,473	-3,114
Ürün 6D	-11,027	-11,619	-49,496	-3,138

CAGEQ ile CP arasında gerçekleşen DA reaksiyonu dört farklı reaksiyon yolu üzerinden ilerleyebileceğini daha önce belirtmiştik. Bu reaksiyonun potansiyel enerji profilini incelediğimizde en düşük aktivasyon enerjisine gaz fazında 6A (17,103 kcal/mol) ve 6C (17,107 kcal/mol), metanol ortamında da 6A (7,304 kcal/mol) ve 6C (7,352 kcal/mol) reaksiyon yolları sahiptir. Bu dört farklı reaksiyon yollarından en düşük reaksiyon enerjilerine de aynı şekilde gaz fazında sırasıyla 6A (11,069 kcal/mol) ve 6C (11,093 kcal/mol), metanol ortamında 6A (33,171 kcal/mol) ve 6C (33,230 kcal/mol) reaksiyon yolları sahiptir. Dolayısıyla bu DA reaksiyonu hem termodinamik hem de kinetik kontrol altında gerçekleşir ve 6A ve 6C ürünleri oluşur. Marchand ve arkadaşlarının deneysel çalışmasında bu DA reaksiyonuyla 6A ve 6C ürünleri sırasıyla 60:40 oranında elde edilmiştir. Bu durum da gösteriyor ki teorik hesaplama sonuçları deneysel sonuçlar ile uyum içindedir.



Şekil 59. TDPDD ile MA arasında gerçekleşen DA reaksiyonunun potansiyel enerji profili

3. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında bazı kafes yapılı moleküllerin çeşitli dienofiller ile Diels-Alder reaksiyonları kuantum kimyasal olarak incelenmiştir. Bu reaksiyon sistemlerinin sonuçlarını altı farklı başlık altında toplanabilir.

1. Kafes yapılı heksasiklo[7.5.1.0^{1,6}.0^{6,13}.0^{8,12}.0^{10,14}]pentadeka-2,4-dien-7,15-dion (HPDD) dien molekülü ile metilpropiolat (MP) dienofili arasında gerçekleşen Diels-Alder reaksiyonunda oluşması muhtemel geçiş halleri ve ürünlerinin geometrik optimizasyonları DFT/B3LYP metoduyla yapılarak onların yapı ve kararlılıkları karşılaştırılmıştır. Ayrıca MP dienofilinin HPDD molekülüne hangi yönden saldırı yaptığını belirleyebilmek için reaktantların geometrik ve elektron yapıları B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla incelenmiştir. HPDD molekülü *syn*- π yüzey seçici olduğundan dolayı MP dienofili HPDD molekülünün π -yüzeyine *syn* yönünden katılmıştır. HPDD molekülünün yüzey seçiciliğini daha detaylı açıklamak için molekülün elektrostatik potansiyel haritası B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla optimize edilmiş geometrisinden elde edilmiştir ve molekülün *syn* yüzeyinde kırmızı renk yoğunluğu anti yüzeyine göre oldukça fazla olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla HPDD molekülünün *syn* yüzeyinin reaksiyona yatkın bölge olduğu belirlenmiştir. Reaktantların sınır orbital teorisine göre karşılıklı etkileşimleri B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla incelenmiştir ve bu karşılıklı etkileşim HPDD molekülünün HOMO orbitali ile MP'nin LUMO orbitalleri arasında gerçekleşmektedir. Ayrıca bu Diels-Alder reaksiyonunda potansiyel enerji yüzeyinde kritik noktalara karşılık gelen geçiş hallerinin kinetik parametreleri ve ürünlerin termodinamik parametreleri de B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla hesaplanarak reaksiyon mekanizmaları açıklanmıştır. Termodinamik ve kinetik parametrelere göre bu reaksiyon kinetik kontrol altında *syn* yüzeyinden gerçekleştiği belirlenmiştir. Elde edilen teorik hesaplama sonuçların da deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu belirlenmiştir.

2. Heksasiklo[7.5.2.0^{1,6}.0^{6,13}.0^{8,12}.0^{10,14}]heksadeka-2,4-dien-7,16-dion (HHDD) dien molekülü ile etilpropiolat (EP) dienofili arasında gerçekleşen Diels-Alder reaksiyonu ile oluşması mümkün olan geçiş halleri ve ürünlerin optimizasyonları DFT/B3LYP metoduyla yapılarak onların kararlılıkları karşılaştırılmıştır. Reaksiyonun mekanizması ve stereokimyasını detaylı olarak açıklayabilmek için reaktantların geometrik ve elektron yapıları incelenmiştir ve HHDD molekülünün *syn* yüzey seçici olduğu belirlenmiştir. Bu

Diels-Alder reaksiyonunda gerçekleşmesi muhtemel her bir reaksiyonun geçiş halleri ve ürünlerin nispi enerjileri B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla hesaplanmıştır ve bu metottan elde edilen optimize geometri üzerinden her bir geçiş halinin ve ürünün single point enerjileri gaz fazında B3LYP/6-311++G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(2d,2p) metodlarıyla, toluen ortamında CPCM-B3LYP/6-31++G(d,p) metoduyla hesaplanarak onların kararlılıkları karşılaştırılmıştır. Teorik hesaplama sonuçlarına göre en kararlı geçiş hallerinin sırasıyla TS 2D ve TS 2C olduğu, en kararlı ürünlerin de 2A ve 2B oldukları belirlenmiştir. Ayrıca her bir reaksiyonun geçiş hallerinin kinetik parametreleri ve ürünlerin termodinamik parametreleri B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla hesaplanmıştır. Teorik hesaplamalara göre bu Diels-Alder reaksiyonu kinetik kontrol altında syn yüzeyinden gerçekleşmektedir.

3. 10,12,13,14-tetrakloro-11,11-dimetoksiheksasiklo[7.5.1.0^{1,6}.0^{6,13}.0^{8,12}.0^{10,14}]penta deka-2,4-dien-7,15-dion (TDPDD) dien molekülü ile maleikanhidrit (MA) arasında gerçekleşen Diels-Alder reaksiyonunun muhtemel geçiş halleri ve ürünlerinin geometrik optimizasyonları DFT/B3LYP metoduyla yapılmıştır. Reaksiyonun yüzey seçiciliğinin belirlenmesi amacıyla TDPDD molekülünün geometrik ve elektron yapısı incelenmiştir ve molekülün anti yön seçici olduğu belirlenmiştir. Ayrıca TDPDD molekülünün yön seçiciliğinin daha detaylı açıklamak amacıyla molekülün MEP haritası B3LYP metoduyla elde edilmiştir ve molekül üzerindeki elektron yoğunluğunun fazla olduğu yani molekülün reaksiyona yatkın bölgesinin anti yüzey olduğu belirlenmiştir. TDPDD ile MA arasındaki katılma reaksiyonlarının her birinin geçiş halleri ve ürünlerinin nispi enerjileri dört farklı baz setinde hesaplanarak onların kararlılıkları karşılaştırılmıştır en kararlı geçiş halinin TS 3D ve en kararlı ürünün de 3D olduğu belirlenmiştir. TS 3D geçiş halinin en kararlı olmasında ikincil orbital etkileşimin etkisi olduğu belirlenmiştir. Ayrıca her bir katılma reaksiyonunun geçiş hallerinin kinetik parametreleri ve ürünlerin termodinamik parametreleri de B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla hesaplanmıştır. Teorik hesaplama sonuçlarına göre bu Diels-Alder reaksiyonu hem termodinamik hem de kinetik kontrol altında anti yüzden gerçekleşir ve endo,*anti* katılma ürünü oluşur.

4. Kafes yapılu heptasiklo[8.5.1.0^{2,9}.0^{3,8}.0^{3,14}.0^{8,12}.0^{11,15}]heksadeka-4,6-dien (HCHD) dien molekülü ile maleikanidrit (MA) arasındaki Diels-Alder reaksiyonunun mekanizması ve stereokimyası DFT/B3LYP metoduyla incelenmiştir. Oluşması muhtemel geçiş halleri ve ürünlerin nispi enerjileri gaz fazında ve benzen ortamında hesaplanarak onların kararlılıkları karşılaştırılmıştır. Reaksiyonun yüzey seçiciliğinin belirlenmesi amacıyla

reaktantların geometrik ve elektron yapıları incelenmiştir MA dienofilinin HCHD molekülüne *syn* yüzünden katılmasıyla daha kararlı ürün oluşturduğu belirlenmiştir. MEP haritasından da HCHD molekülünün *syn* yüzeyindeki elektron yoğunluğu anti yüze nazaran daha yoğundur. Dolayısıyla *syn* yüzeyinden katılma daha baskın olmaktadır. Bu Diels-Alder reaksiyonunda potansiyel enerji yüzeyinde kritik noktalara karşılık gelen geçiş halleri ve ürünler belirlenerek onların optimizasyonları B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla yapılarak kararlılıkları karşılaştırılmıştır. Ayrıca geçiş hallerinin kinetik parametreleri ve ürünlerin termodinamik parametreleri de aynı baz setiyle hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre reaksiyon hem termodinamik hem de kinetik kontrol altında gerçekleşir.

5. 13-okzaheptasiklo[8.5.1.0^{2,9}.0^{3,8}.0^{3,14}.0^{8,12}.0^{11,15}]hekzadeka-4,6-dien (OHHD) dien molekülü ile maleikanidrit (MA) arasında gerçekleşen Diels-Alder reaksiyonunun oluşması muhtemel geçiş halleri ve ürünlerinin geometrik optimizasyonları DFT/B3LYP metoduyla yapılarak kararlılıkları karşılaştırılmıştır. Reaksiyonun yüzey seçiciliğinin belirlenmesi amacıyla reaktantların geometrik ve elektron yapıları da incelenmiştir. OHHD molekülünün anti yüzeyinden gerçekleşen katılmadan daha kararlı ürün olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla anti yüzdeki elektron yoğunluğu daha fazladır. Elektron yoğunluğunun anti yüzde fazla olduğu OHHD molekülünün MEP haritasında da gösterilmiştir. Ayrıca reaksiyonun mekanizmasını detaylı olarak açıklayabilmek için her bir katılma reaksiyonunun potansiyel enerji yüzeyinde kritik noktalara karşılık gelen geçiş halleri ve ürünler belirlenerek onların optimizasyonları yapılmıştır. Ayrıca geçiş hallerinin kinetik parametreleri ve ürünlerin termodinamik parametreleri B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla hesaplanmıştır. Teorik hesaplama sonuçlarına göre reaksiyon hem termodinamik hem de kinetik kontrol altında gerçekleşir ve anti yüzden gerçekleşen katılmada daha baskın ürün elde edilir.

6. Kafes yapılı benzokinon (CAGEQ) dienofili ile siklopentadien (CP) arasında gerçekleşen Diels-Alder reaksiyonunun oluşması muhtemel dört farklı geçiş hali ve ürünlerinin geometrik optimizasyonları DFT/B3LYP metoduyla yapılarak onların kararlılıkları karşılaştırılmıştır. Reaksiyonun mekanizmasının açıklanması amacıyla reaktantların geometrik ve elektron yapıları B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla incelenmiştir. Elde edilen teorik hesaplamalara göre bu Diels-Alder reaksiyonu CP dieninin HOMO orbitali ile CAGEQ dienofilinin LUMO orbitalinin karşılıklı örtüşmesiyle gerçekleştiği belirlenmiştir. Ayrıca oluşması muhtemel geçiş halleri ve ürünlerin nispi enerjileri gaz fazında ve metanol ortamında hesaplanmıştır ve en kararlı geçiş hallerinin sırasıyla TS 6A

ve TS 6C olduğu, en kararlı ürünlerin de sırasıyla 6A ve 6C olduğu belirlenmiştir. Her bir katılma reaksiyonunun geçiş hallerinin kinetik parametreleri ve ürünlerin termodinamik parametreleri de B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla hesaplanmıştır. Teorik hesaplama sonuçlarına göre bu Diels-Alder reaksiyonu hem termodinamik ve hem kinetik kontrol altına gerçekleşir.



4. ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında altı farklı kafes yapılı molekülün çeşitli dienofiller ile Diels-Alder reaksiyonları kuantum kimyasal olarak incelenmiştir ve teorik hesaplamalardan elde edilen sonuçlar deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Deneysel olarak gerçekleştirilen bu reaksiyonların mekanizmasının detaylı olarak açıklanması ve elde edilen deneysel verilerin kanıtlanması oldukça önem taşımaktadır. Bundan dolayı da teorik hesaplamalarla bu deneysel verilerin desteklenmesi oldukça önem arz etmektedir. Her bir reaksiyon sisteminin deneysel sonuçlarının detaylı bir şekilde açıklayabilmek için reaktantlar, geçiş halleri ve ürünlerin geometrik optimizasyonları DFT/B3LYP metoduyla incelenmiştir. Deneysel olarak incelenmesi oldukça zor olan geçiş hallerinin yapılarını kuantum kimyasal metodlarla açıklanabilmektedir. Dolayısıyla bu metodlar deneysel verilerin desteklenmesi için oldukça önemlidir. Ayrıca Diels-Alder reaksiyonlarında reaktantların elektron yapılarının açıklanması, onların karşılıklı etkileşimlerinin deneysel olarak incelenmesi de oldukça zordur. Bu nedenle bu yapıların kuantum kimyasal metodlarla incelenmesi gerekmektedir. Reaktantların birbiriyle etkileşimleri, geçiş hallerinin yapılarının aydınlatılması ve ürünlerin yapılarının açıklanması için potansiyel enerji yüzeyi (PES) hesaplamaları sistemin açıklanması açısından birçok bilgi barındırmaktadır. PES hesaplamaları yapılarak reaksiyonların reaksiyon yolları belirlenebilmektedir. Bundan dolayı da deneysel çalışmaların desteklenmesi açısından teorik araştırmalar oldukça önemlidir.

Kafes yapılı moleküllerin yapılarının açıklanması, bu moleküllerin çeşitli dien ve dienofillerle Diels-Alder reaksiyonlarının mekanizmalarının açıklanması, onların reaksiyon ortamındaki davranışları, oluşan geçiş hallerinin yapılarının aydınlatılması konularındaki belirsizliklerin giderilmesi ve bu belirsizliklerin çözümü açısından önemlidir. Bu tez çalışmasındaki kuantum kimyasal araştırmalar deneysel sonuçların desteklenmesi açısından oldukça önemli katkılar sağlayacağı düşünülmektedir. Bunun yanında reaksiyonların farklı özelliklerini de incelemek mümkündür. Bunun için yüksek kapasiteli bilgisayarlar yardımıyla ve farklı baz setleri kullanılarak bu reaksiyon sistemleri için kuantum kimyasal hesaplamalar yapılabilir ve reaksiyon sistemleri daha detaylı incelenebilir.

5. KAYNAKLAR

1. Fleming, I., *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, John Wiley&Sons, Chichester, United Kingdom, 1976.
2. Carruthers, W., *Cycloadditions Reactions in Organic Synthesis*, Pergamon Press, Oxford, UK, 1990.
3. Sauer, J. ve Sustmann, R., Mechanistic Aspects of Diels-Alder Reactions: A Critical Survey, *Angewandte Chemie International Edition*, 19 (1980) 779-807.
4. Nicolaou, K. C., Snyder, S. A., Montagnon, T. ve Vassilikogiannakis, G., The Diels–Alder reaction in total synthesis, *Angewandte Chemie International Edition*, 41 (2002) 1668– 1698.
5. Hershberg, E. B. ve Ruhoff, J. R., 1,3-Butadiene, *Organic Synthesis Collection*, 2 (1943) 102-105.
6. Shea, K. J. ve Gauthier Jr., D. R., Role of chiral auxiliaries in the type 2 intramolecular Diels-Alder reaction. Influence on diastereoselectivity, *Tetrahedron Letters*, 35 (1994) 7311-7314.
7. Balcı, M., *Organik Kimya Reaksiyon Mekanizmaları*, 1nd ed., Ankara, Türkiye, 2008.
8. Weinstein S., Shatavsky M., Norton C. ve Woodward R. B., *Journal of the American Society*, 77 (1955) 4183-4184.
9. Sudhir, U., Joly, S., James, B. ve Nair, M., Formation of highly caged compounds through Diels–Alder cycloaddition of 3-bromo-7-(bromomethyl)tetracyclo[5.3.1.0^{2,6}.0^{4,8}]undeca-10(12)-ene-9,11-dione with itself and with cyclopentadiene, *Research on Chemical Intermediates*, 30 (2004) 247-252.
10. Dolbier Jr., W. R., Zhai, Y. A., Battiste, M. A., Abbound, K. A. ve Ghivirigia, I., A Highly Pyramidalized Cage Alkene Formed via the Double Diels-Alder Cycloaddition of syn-4,5,13,14-Bis(dehydro)octafluoroparacyclophane to Anthracene, *Journal of Organic Chemistry*, 70 (2005) 10336-10341.
11. Mehta, G. ve Uma, R., Stereoelectronic Control in Diels-Alder Reaction of Dissymmetric 1,3-Dienes, *Accounts of Chemical Research*, 33 (2000) 278-286.
12. Camps, P., Fernandez, J. A., Font-Bardia, M., Solans, X. ve Vazquez, S., Diels–Alder reactions of highly pyramidalized tricyclo[3.3.0.0^{3,7}]oct-1(5)-ene derivatives: further chemistry of pentacyclo[6.4.0.0^{2,10}.0^{3,7}.0^{4,9}]dodeca-5,8,11-triene, *Tetrahedron*, 61 (2005) 3593-3603.
13. Golobish, T. D., Burke, J. K., Kim, A. H., Chong, S. W., Probst, E. L., Carroll, P. J. ve Dailey, W. P., Preparation of 9,9-Dimethoxytetracyclo[8.5.0.0^{2,8}.0^{7,11}]pentadeca-

3,5,12,14-tetraene and Conversion to Hexacyclo[8.5.1.1^{4,7}.0^{5,14}.0^{6,12}.0^{11,15}.0^{16,17}] heptadeca-2,8-diene-13-one using a Domino Diels-Alder Reaction, Tetrahedron, 54 (1998) 7013-7024.

14. Forman, M. A., Moran, C., Herres, J. P., Stairs, J., Chopko, E., Pozzessere, A., Kerrigan, M., Kelly, C., Lowchyj, L., Salandria, K., Gallo, A. ve Loutzenhiser, E., Generation and Reactions of Pentacyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,8}.0^{5,7}]non-4-ene, Journal of Organic Chemistry, 72 (2007) 2996-3005.
15. Fong, S. T., Synthetic Studies Directed Towards Understanding Facial Selection in Diels-Alder Reactions, Doctor of Philosophy in Chemistry, University of Canterbury, New Zealand, 1991.
16. Fessner, W.D., Grund, C. ve Prinzbach, H., Tetrahedron Letters, 32(1991) 5935-5938.
17. Cramer, C. J., Essentials of Computational Chemistry, John Wiley&Sons, USA, 2013.
18. Fitts, D. D., Principles of Quantum Mechanics: as Applied to Chemistry and Chemical Physics, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, 1999.
19. Delos, J. B., Theory of electronic transitions in slow atomic collisions, Reviews of Modern Physics, 53 (1981) 287-357.
20. Lane, N. F., The theory of electron-molecule collisions, Reviews of Modern Physics, 52 (1980) 29-119.
21. Levine, I. N., Quantum Chemistry I, Allyn and Bacon, Boston, 1991.
22. Kozłowski, P. M. ve Adamowicz, L., Equivalent quantum approach to nuclei and electrons in molecules, Chemical Reviews, 93 (1993) 2007-2022.
23. Szabo, A., Ostlund, N. S., Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory, Courier Corporation, New York, 1989.
24. Roothaan C. C. J., New Developments in Molecular Orbital Theory, Reviews of Modern Physics, 23 (1951) 69-89.
25. Hasanein, A. A. ve Evans, M. W., Computational Methods in Quantum Chemistry, World Scientific Publishing, Singapore, 2013.
26. Hinchliffe, A., Modelling Molecular Structures, 2nd edition, John Wiley&Sons, Chichester, 2000.
27. Ramachandran, K. I., Deepa, G. ve Namboori, K., Computational Chemistry and Molecular Modeling Principles and Applications, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Coimbatore, 2008.

28. Mueller, M., *Fundamentals of Quantum Chemistry Molecular Spectroscopy and Modern Electronic Structure Computations*, Kluwer Academic Publishers, New York, 2001.
29. Shao, Y., Molnar, L. F., Jung, Y., Kussmann, J., Ochsenfeld, C., Brown, S. T., Gilbert, A. T.B., Slipchenko, L. V., Levchenko, S. V., O'Neill, D. P., DiStasio Jr, R. A., Lochan, R. C., Wang, T., Beran, G. J. O., Besley, N. A., Herbert, J. M., Lin, C. Y., Voorhis, T. V., Chien, S. H., Sodt, A., Steele, R. P., Rassolov, V. A., Maslen, P. E., Korambath, P. P., Adamson, R. D., Austin, B., Baker, J., Byrd, E. F. C., Dachsel, H., Doerksen, R. J., Dreuw, A., Dunietz, B. D., Dutoi, A. D., Furlani, T. R., Gwaltney, S. R., Heyden, A., Hirata, S., Hsu, C. P., Kedziora, G., Khalliulin, R. Z., Klunzinger, P., Lee, A. M., Lee, M. S., Liang, W. Z., Lotan, I., Nair, N., Peters, B., Proynov, E. I., Pieniazek, P. A., Rhee, Y. M., Ritchie, J., Rosta, E., Sherrill, C. D., Simmonett, A. C., Subotnik, J. E., Woodcock III, H. L., Zhang, W., Bell, A. T., Chakraborty, A. K., Chipman, D. M., Keil, F. J., Warshel, A., Hehre, W. J., Schaefer III, H. F., Kong, J., Krylov, A.I., Gill, P. M. W. ve Head-Gordon, M., *Advances in methods and algorithms in a modern quantum chemistry program package*, Physical Chemistry Chemical Physics, 8 (2006) 3172-3191.
30. Young, D. C., *Computational Chemistry A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems (Electronics)*, John Wiley and Sons, New York, 2001.
31. Hehre, W. J., Radom, L., Schleyer, P. R. ve Pople, J., *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, John Wiley, 1st edition, New York, 1986.
32. Jensen, J. O., *Vibration frequencies and structural determination of cyanogenazide*, Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 730 (2005) 235-239.
33. Pulay, P., *Ab initio calculations of force constant and equilibrium geometries*, Molecular Physics, 17 (1969) 197-204.
34. Foresman J.B. ve Frish E., *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian Inc.,USA, 1996.
35. Laird, B. B., Ross, R. B. ve Ziegler, T., *Chemical Applications of Density Functional Theory*, ACS Publications, Washington, 1996.
36. Levine, I. N., *Quantum Chemistry, Fifth Edition*, Prentice Hall, New Jersey,USA, 2000.
37. Chandler, D., McCoy, J. D. ve Singer, S. J., *Density functional theory of nonuniform polyatomic systems. I. General formulation*, The Journal of Chemical Physics, 85 (1986) 5971-5976.
38. Becke, A. D., *Density functional thermochemistry III. The role of exact exchange*, The Journal of Chemical Physics, 98 (1993) 5648-5652.

39. Chang R., Basic Principles of Spectroscopy, McGraw Hill Kogakusha Ltd., Japan, 1971.
40. Wang, S. C. ve Tantillo, D. J., The Mechanism of Semibullvalene Bromination, European Journal of Organic Chemistry, 3 (2006) 738-745.
41. Helgaker, T., Jorgensen, P. ve Olsen, J., Molecular Electronic-Structure Theory, John Wiley&Sons, Chichester, 2000.
42. Leach, A. R., Molecular Modelling Principles and Applications, Second Edition, Pearson Education Limited, England, 2001.
43. Quinn, C. M., Computational Quantum Chemistry: An Interactive Introduction to Basis Set Theory, Academic Press, London, 2002.
44. Lee, C., Yang, W. ve Parr, R. G., Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, Physical Review B, 37 (1988) 785-789.
45. Cramer, J. C., Essential of computational chemistry: theories and models, second edition, John Wiley and Sons Ltd., USA, 2004.
46. Stephens, P. J., Devlin, F.J., Chabalowski, C. F. ve Frisch, M. J., Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields, Journal of Physical Chemistry, 98 (1994) 11623–11627.
47. Öğretir C ve Csizmadia, G. L., Computational Advances in Organic Chemistry, Molecular Structure and Reactivity, NATO ASI series, Kluwer Academic Publishers, USA, 1990.
48. Luo, Y., Agren, H. ve Mikkelsen, K. V., Unique determination of the cavity radius in Onsager reaction field theory, Chemical Physics Letters, 275 (1997) 145-150.
49. Miertus S., Scrocco E. ve Tomasi J., Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of Ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects, Chemical Physics, 55(1) (1981) 117-129.
50. Miertus S. ve Tomasi J., Approximate evaluations of the electrostatic free energy and internal energy changes in solution processes, Chemical Physics, 65 (1982) 239-245.
51. Hui, L. ve Jensen, J. H., Improving the Efficiency and Convergence of Geometry Optimization with the Polarizable Continuum Model: New Energy Gradients and Molecular Surface Tessellation, Journal of Computational Chemistry, 25 (2004) 1449-1462.

52. Cancès E., Mennucci B. ve Tomasi J., A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics, Journal of Chemical Physics, 107 (1997) 3032-3041.
53. Klamt A. ve Schuurmann G., COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient, Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions, 2 (1993) 799-805.
54. Chipman D. M., Comparison of Solvent Reaction Field Representations, Theoretical Chemistry Accounts, 107 (2002) 80-89.
55. Jensen, F., Introduction to Computational Chemistry, 2nd Edition, John Wiley&Sons, Chichester, 1999.
56. Wang, D. L., Shen, H. T., Gu, H. M. ve Zhai, Y. C., Ab initio studies on the molecular electrostatic potential of C₅₀, Journal of Molecular Structure: THEOCHEM 776 (2006) 47-51.
57. Mulliken, R. S., Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wavefunctions I, Journal of Chemical Physics, 23 (1955) 1833-1840.
58. Hoethausen, M. ve Koch, W., Double-bond geometry in norbornene, sesquinorbornenes and related compounds: A high-level quantum chemical investigation, Journal of Physical Chemistry, 897 (1993) 10021-10027.
59. Salem, L., Intermolecular Orbital Theory of the Interaction Between Conjugated System I: General Theory, Journal of American Chemical Society, 90 (1968) 543-552.
60. Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Rob, M. A., Cheeseman, J. R., Montgomery Jr., J. A., Vreven, T., Kudin, K. N., Burant, J. C., Millam, J. M., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J. E., Hratchian, H. P., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Ayala, P. Y., Morokuma, K., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Zakrzewski, V. G., Dapprich, S., Daniels, A. D., Strain, M. C., Farkas, O., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cui, Q., Baboul, A. G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M, Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Gonzalez, C. ve Pople, J. A., Gaussian 09 (Gaussian, Inc., Wallingford, CT) 2009.
61. Foresman B. J., Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, 2nd Edition, Gaussian, Inc., Pittsburgh, 1996.

62. Mehta, G. ve Uma, R., Diastereofacial control in cycloaddition to a dissymmetric cyclohexa-1,3-diene moiety in a polycyclic framework. Distal protective groups as stereodirectors, Tetrahedron Letters, 36 (1995) 4873-4876.
63. Marchand, A. P., Chong H. S., Ganguly, B., Shukla, R., Dong, E. Z., Hazlewood, A., Power, T. D., Watson, W.H. ve Bott, S. G., π -Facial Selectivity and proximal/distal Regioselectivity in Diels-Alder Reactions of Unsymmetrical, Cage-annulated 1,3-cyclohexadienes, Tetrahedron, 57 (2001) 8629-8635.
64. Chou, T. C., Hong, P. C., Wu, Y. F., Chang, W. Y., Lin, C. T. ve Lin, K. J., Diels-Alder Reactions of A Cage-Annulated Cyclohexa-1,3-diene. Synthesis and Crystal Structure of A Doubly-Caged Sterically-Congested Tetraol, Tetrahedron, 52 (1996) 6325-6338.
65. Fessner, W. D., Grund, C. ve Prinzbach, H., π -Facial Stereoselectivity in the Diels-Alder Reaction-III. An Unsymmetrically Birdcage-Annulated Cyclohexdiene, Tetrahedron Letters, 32 (1991) 5935-5938.
66. Cieplak, A. S., Inductive and Resonance Effects of Substituents on π -Face Selection, Chemical Reviews, 99 (1999) 1265-1336.
67. Marchand, A. P., Bott, S. G., Gadgily, V. R., Watson, W. H., Krawiec, M. ve Kashyap, R. P., Synthesis and Chemistry of A Facially Dissymmetric Cage-Condensed p-Benzoquinone; A Synthetic Entry into Novel Doubly-Caged Systems, Tetrahedron, 49 (1993) 6561-6568.

6. EKLER

Ek-1. İncelenen moleküllerin toplam enerjileri (Hartree)

Geçiş Halleri	Nispi Enerjiler (Hartree)			
	B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(2d,2p)//B3LYP/6-31+G(d,p)	CPCM-B3LYP/6-31++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p)
TS 1A	-1034,418637	-1034,637335	-1034,666716	-1034,646572
TS 1B	-1034,416990	-1034,635610	-1034,665019	-1034,645894

Ürünler	Nispi Enerjiler (Hartree)			
	B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(2d,2p)//B3LYP/6-31+G(d,p)	CPCM-B3LYP/6-31++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p)
Ürün 1A	-1034,526427	-1034,742287	-1034,770964	-1034,752064
Ürün 1B	-1034,527763	-1034,743552	-1034,772217	-1034,752777

Geçiş Halleri	Nispi Enerjiler (Hartree)			
	B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(2d,2p)//B3LYP/6-31+G(d,p)	CPCM-B3LYP/6-31++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p)
TS 2A	-1113,054805	-1113,287091	-1113,319995	-1113,298402
TS 2B	-1113,060123	-1113,292205	-1113,324911	-1113,302554
TS 2C	-1113,063247	-1113,295781	-1113,328285	-1113,305029
TS 2D	-1113,064184	-1113,296700	-1113,329364	-1113,305611

Ürünler	Nispi Enerjiler (Hartree)			
	B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(2d,2p)//B3LYP/6-31+G(d,p)	CPCM-B3LYP/6-31++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p)
Ürün 2A	-1113,172056	-1113,401511	-1113,433548	-1113,410643
Ürün 2B	-1113,172252	-1113,401695	-1113,433782	-1113,410699
Ürün 2C	-1113,169355	-1113,398945	-1113,430917	-1113,408814
Ürün 2D	-1113,171019	-1113,400481	-1113,203252	-1113,410075

Geçiş Halleri	Nispi Enerjiler (Hartree)			
	B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(2d,2p)//B3LYP/6-31+G(d,p)	CPCM-B3LYP/6-31++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p)
TS 3A	-3175,877406	-3176,288395	-3175,330445	-3176,168000
TS 3B	-3175,893442	-3176,303999	-3176,345761	-3176,215837
TS 3C	-3175,900748	-3176,311548	-3176,353312	-3176,323912
TS 3D	-3175,918444	-3176,328743	-3176,370321	-3176,340553

Ürünler	Nispi Enerjiler (Hartree)			
	B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(2d,2p)//B3LYP/6-31+G(d,p)	CPCM-B3LYP/6-31++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p)
Ürün 3A	-3175,961368	-3176,370731	-3176,412079	-3176,346954
Ürün 3B	-3175,966501	-3176,375970	-3176,417037	-3176,355112
Ürün 3C	-3175,983669	-3176,393205	-3176,434464	-3176,404556
Ürün 3D	-3175,988151	-3176,397548	-3176,438678	-3176,408837

Geçiş Halleri	Nispi Enerjiler (Hartree)			
	B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(2d,2p)//B3LYP/6-31+G(d,p)	CPCM-B3LYP/6-31++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p)
TS 4A	-998,588633	-998,789856	-998,818818	-998,797904
TS 4B	-998,578286	-998,779409	-998,808636	-998,786867
TS 4C	-998,590027	-998,791727	-998,820758	-998,799794
TS 4D	-998,569759	-998,770064	-998,800117	-998,780252

Ürünler	Nispi Enerjiler (Hartree)			
	B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(2d,2p)//B3LYP/6-31+G(d,p)	CPCM- B3LYP/6-31++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p)
Ürün 4A	-998,657802	-998,858007	-998,886584	-998,864771
Ürün 4B	-998,646785	-998,846856	-998,875461	-998,853107
Ürün 4C	-998,656221	-998,856435	-998,885011	-998,868234
Ürün 4D	-998,641774	-998,841965	-998,870431	-998,848197

Geçiş Halleri	Nispi Enerjiler (Hartree)			
	B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(2d,2p)//B3LYP/6-31+G(d,p)	CPCM-B3LYP/6-31++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p)
TS 5A	-1034,488995	-1034,703157	-1034,733270	-1034,713446
TS 5B	-1034,479111	-1034,693422	-1034,723696	-1034,702596
TS 5C	-1034,493459	-1034,707671	-1034,737574	-1034,502893
TS 5D	-1034,476136	-1034,690475	-1034,720445	-1034,485778

Ürünler	Nispi Enerjiler (Hartree)			
	B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(2d,2p)//B3LYP/6-31+G(d,p)	CPCM-B3LYP/6-31++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p)
Ürün 5A	-1034,555930	-1034,769321	-1034,798893	-1034,778274
Ürün 5B	-1034,548389	-1034,761756	-1034,791354	-1034,769742
Ürün 5C	-1034,562282	-1034,775552	-1034,805046	-1034,570361
Ürün 5D	-1034,552799	-1034,766110	-1034,795387	-1034,561147

Geçiş Halleri	Nispi Enerjiler (Hartree)			
	B3LYP/6-31G(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p)	B3LYP/6-311++G(2d,2p)//B3LYP/6-31G(d,p)	CPCM-B3LYP/6-31++G(2d,2p)//B3LYP/6-31G(d,p)
TS 6A	-1000,746132	-1000,968462	-1000,997870	-1001,020562
TS 6B	-1000,743564	-1000,965400	-1000,994945	-1001,015587
TS 6C	-1000,746064	-1000,968396	-1000,997824	-1001,020487
TS 6D	-1000,743489	-1000,965314	-1000,994860	-1001,015564

Ürünler	Nispi Enerjiler (Hartree)			
	B3LYP/6-31G(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p)	B3LYP/6-311++G(2d,2p)//B3LYP/6-31G(d,p)	CPCM- B3LYP/6-31++G(2d,2p)//B3LYP/6-31G(d,p)
Ürün 6A	-1000,794698	-1001,013594	-1001,042749	-1001,060924
Ürün 6B	-1000,794663	-1001,013926	-1001,042958	-1001,061802
Ürün 6C	-1000,794692	-1001,013572	-1001,042697	-1001,060893
Ürün 6D	-1000,794688	-1001,013902	-1001,042954	-1001,061707

Ek 2. İncelenen moleküllerin termodinamik ve kinetik parametreleri (Hartree)

Geçiş halleri	E [‡] (Hartree)	H [‡] (Hartree)	S [‡] (cal/mol.K)	G [‡] (Hartree)
HPDD	-728,988110	-728,987166	101,953	-729,035607
MP	-305,145194	-305,144250	78,916	-305,181746
TS 1A	-1034,095993	-1034,095049	134,712	-1034,159055
TS 1B	-1034,094138	-1034,093193	136,090	-1034,157854

Ürünler	E (Hartree)	H (Hartree)	S (cal/mol.K)	G (Hartree)
HPDD	-728,988110	-728,987166	101,953	-729,035607
MP	-305,145194	-305,144250	78,916	-305,181746
Ürün 1A	-1034,198965	-1034,198021	128,523	-1034,259087
Ürün 1B	-1034,200336	-1034,199392	129,388	-1034,260868

Geçiş halleri	E [‡] (Hartree)	H [‡] (Hartree)	S [‡] (cal/mol.K)	G [‡] (Hartree)
HHDD	-768,281515	-768,280571	106,408	-768,331129
EP	-344,438380	-344,437436	86,543	-344,478555
TS 2A	-1112,672547	-1112,671603	149,476	-1112,742624
TS 2B	-1112,677666	-1112,676722	148,227	-1112,747149
TS 2C	-1112,680893	-1112,679949	146,450	-1112,749532
TS 2D	-1112,681831	-1112,680887	146,691	-1112,750584

Ürünler	E (Hartree)	H (Hartree)	S (cal/mol.K)	G (Hartree)
HHDD	-768,281515	-768,280571	106,408	-768,331129
EP	-344,438380	-344,437436	86,543	-344,478555
Ürün 2A	-1112,784952	-1112,784008	141,095	-1112,851047
Ürün 2B	-1112,785100	-1112,784156	141,051	-1112,851174
Ürün 2C	-1112,782364	-1112,781420	139,755	-1112,847822
Ürün 2D	-1112,783964	-1112,783020	140,415	-1112,849735

Geçiş halleri	E [‡] (Hartree)	H [‡] (Hartree)	S [‡] (cal/mol.K)	G [‡] (Hartree)
TDPDD	-2796,362023	-2796,361118	150,586	-2796,432667
MA	-379,248674	-379,247730	74,130	-379,282952
TS 3A	-3175,535961	-3175,535017	175,615	-3175,618458
TS 3B	-3175,551812	-3175,550868	177,213	-3175,635067
TS 3C	-3175,559172	-3175,558228	176,618	-3175,642145
TS 3D	-3175,576537	-3175,575593	175,270	-3175,658869

Ürünler	E (Hartree)	H (Hartree)	S (cal/mol.K)	G (Hartree)
TDPDD	-2796,362023	-2796,361118	150,586	-2796,432667
MA	-379,248674	-379,247730	74,130	-379,282952
Ürün 3A	-3175,615599	-3175,614655	170,402	-3175,695619
Ürün 3B	-3175,620567	-3175,619622	171,240	-3175,700984
Ürün 3C	-3175,637471	-3175,636527	171,294	-3175,717914
Ürün 3D	-3175,641946	-3175,641002	171,729	-3175,722596

Geçiş halleri	E [‡] (Hartree)	H [‡] (Hartree)	S [‡] (cal/mol.K)	G [‡] (Hartree)
HCHD	-619,029137	-619,028193	93,471	-619,072604
MA	-379,248674	-379,247730	74,130	-379,282952
TS 4A	-998,238663	-998,237719	118,314	-998,293933
TS 4B	-998,228434	-998,227489	119,665	-998,284346
TS 4C	-998,239228	-998,238282	118,594	-998,294629
TS 4D	-998,220453	-998,219508	121,667	-998,277316

Ürünler	E (Hartree)	H (Hartree)	S (cal/mol.K)	G (Hartree)
HCHD	-619,029137	-619,028193	93,471	-619,072604
MA	-379,248674	-379,247730	74,130	-379,282952
Ürün 4A	-998,303917	-998,302973	114,880	-998,357555
Ürün 4B	-998,292781	-998,291837	113,820	-998,345917
Ürün 4C	-998,302370	-998,301426	115,222	-998,356172
Ürün 4D	-998,287877	-998,286933	114,108	-998,341149

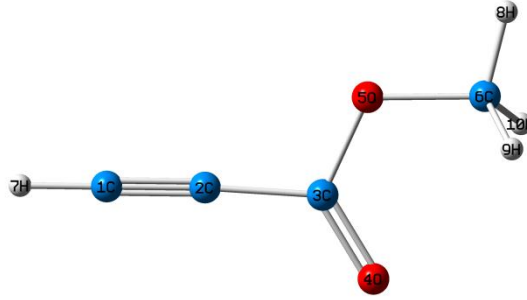
Geçiş halleri	E [‡] (Hartree)	H [‡] (Hartree)	S [‡] (cal/mol.K)	G [‡] (Hartree)
OHHD	-654,950800	-654,949855	92,772	-654,993935
MA	-379,248674	-379,247730	74,130	-379,282952
TS 5A	-1034,163437	-1034,162492	119,824	-1034,219425
TS 5B	-1034,153422	-1034,152478	119,444	-1034,209229
TS 5C	-1034,167851	-1034,166907	118,190	-1034,223063
TS 5D	-1034,150474	-1034,149530	119,926	-1034,206511

Ürünler	E (Hartree)	H (Hartree)	S (cal/mol.K)	G (Hartree)
OHHD	-654,950800	-654,949855	92,772	-654,993935
MA	-379,248674	-379,247730	74,130	-379,282952
Ürün 5A	-1034,226335	-1034,225390	114,958	-1034,280011
Ürün 5B	-1034,218582	-1034,217637	113,491	-1034,271561
Ürün 5C	-1034,232536	-1034,231592	114,617	-1034,286050
Ürün 5D	-1034,223091	-1034,222147	113,282	-1034,275971

Geçiş halleri	E [‡] (Hartree)	H [‡] (Hartree)	S [‡] (cal/mol.K)	G [‡] (Hartree)
CAGEQ	-806377483	-806,376539	106,005	-806,426905
CP	-194,013845	-194,012901	66,705	-194,044595
TS 6A	-1000,361413	-1000,360469	126,093	-1000,420380
TS 6B	-1000,364072	-1000,363128	125,829	-1000,422913
TS 6C	-1000,361410	-1000,360466	125,736	-1000,420207
TS 6D	-1000,364066	-1000,363122	125,255	-1000,422635

Ürünler	E (Hartree)	H (Hartree)	S (cal/mol.K)	G (Hartree)
CAGEQ	-806377483	-806,376539	106,005	-806,426905
CP	-194,013845	-194,012901	66,705	-194,044595
Ürün 6A	-1000,408969	-1000,408025	123,781	-1000,466837
Ürün 6B	-1000,408851	-1000,407907	122,959	-1000,466328
Ürün 6C	-1000,408929	-1000,407985	123,237	-1000,466538
Ürün 6D	-1000,408901	-1000,407956	123,214	-1000,466499

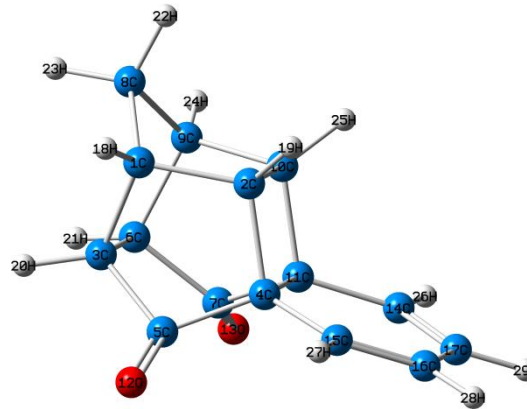
Ek 3. Hesaplama yapılan moleküllerin kartezyen koordinatları



```
%chk=Metilpropiolat.chk  
# opt=calcfc freq rb3lyp/6-31+g(d,p)
```

Metilpropiolat

0	1			
C		-1.53900000	1.47650000	1.46630000
C		-2.27630000	0.76190000	0.83870000
C		-3.14830000	-0.08300000	0.09590000
O		-3.52280000	0.29780000	-1.01470000
O		-3.71730000	-1.14510000	0.72300000
C		-4.76180000	-1.90410000	0.18500000
H		-0.91580000	2.07400000	2.00830000
H		-5.04870000	-2.65940000	0.91300000
H		-5.62130000	-1.26350000	-0.02970000
H		-4.43030000	-2.40270000	-0.72740000

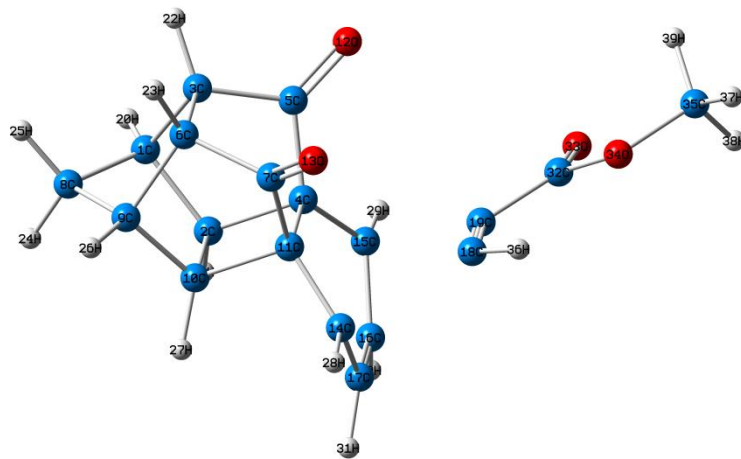


```
%chk=HPDD.chk  
# opt=calcfc freq rb3lyp/6-31+g(d,p)
```

HPDD

0	1			
C		2.42530000	-1.39250000	-1.25170000
C		1.90590000	0.06150000	-1.47320000
C		1.54330000	-1.85700000	-0.04680000

C	0.49380000	0.18480000	-0.81080000
C	0.20630000	-1.24520000	-0.40990000
C	2.18650000	-1.07280000	1.16350000
C	1.27220000	0.05460000	1.59600000
C	3.83580000	-1.21040000	-0.65390000
C	3.34020000	-0.27690000	0.47000000
C	2.54310000	0.83860000	-0.27390000
C	1.13610000	0.96800000	0.39800000
O	-0.68370000	-1.91330000	-0.93560000
O	1.27600000	0.47620000	2.75230000
C	0.63820000	2.36600000	0.62310000
C	-0.54510000	0.92320000	-1.60360000
C	-0.91500000	2.17490000	-1.28150000
C	-0.31640000	2.90470000	-0.15510000
H	2.36560000	-2.02950000	-2.12820000
H	2.04660000	0.51090000	-2.44810000
H	1.52520000	-2.93430000	0.09160000
H	2.52370000	-1.71670000	1.97070000
H	4.52070000	-0.71410000	-1.33940000
H	4.25380000	-2.14060000	-0.27320000
H	4.10530000	0.09170000	1.14560000
H	3.06400000	1.75160000	-0.53330000
H	1.05300000	2.94240000	1.39930000
H	-0.98560000	0.45660000	-2.43720000
H	-1.64400000	2.65730000	-1.86660000
H	-0.63350000	3.88950000	0.03510000

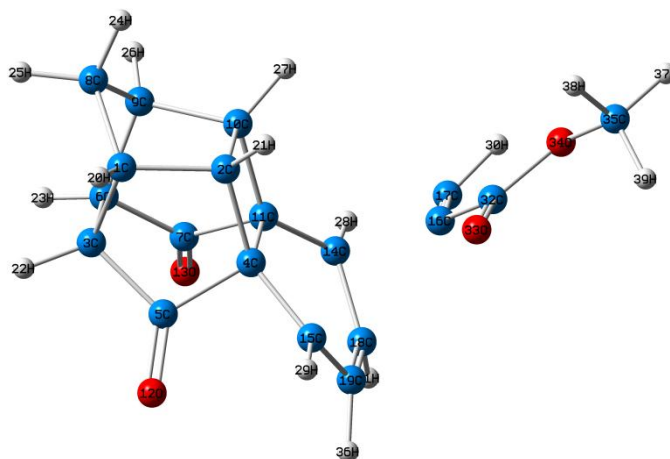


%chk=TS1A.chk
 # opt=(calcf,ts) freq rb3lyp/6-31+g(d,p)

TS1A

0 1			
C	-2.75640000	-2.41770000	0.82770000
C	-2.69630000	-0.86640000	0.83130000
C	-1.32720000	-2.78180000	0.30920000
C	-1.18670000	-0.45450000	0.87560000
C	-0.45260000	-1.76830000	1.03830000

C	-1.39200000	-2.42070000	-1.21090000
C	-0.56210000	-1.17070000	-1.47500000
C	-3.65280000	-2.72630000	-0.38200000
C	-2.85170000	-1.88880000	-1.39140000
C	-2.76130000	-0.50150000	-0.69980000
C	-1.25190000	-0.08760000	-0.67500000
O	0.58120000	-2.00150000	1.64890000
O	0.40650000	-1.07140000	-2.21650000
C	-1.21609789	1.33335875	-1.02530004
C	-1.10260566	0.66202503	1.82080668
C	-1.75010000	1.87230000	1.31660000
C	-1.79800000	2.18290000	0.00840000
C	0.86999789	1.56174125	-0.08399996
C	0.90190566	1.33887497	0.91869332
H	-3.03760000	-2.88740000	1.78680000
H	-3.38260000	-0.35000000	1.51870000
H	-1.03290000	-3.83690000	0.48510000
H	-1.13410000	-3.27820000	-1.86560000
H	-4.69490000	-2.35800000	-0.24960000
H	-3.66910000	-3.80910000	-0.63940000
H	-3.21940000	-1.88130000	-2.43260000
H	-3.48940000	0.25700000	-1.02320000
H	-1.23909789	1.63845875	-2.09770004
H	-1.02820566	0.46172503	2.91700668
H	-2.33630000	2.33640000	2.11330000
H	-2.43210000	2.94290000	-0.45330000
C	2.06820566	1.43297497	1.79109332
O	2.11040566	1.34687497	3.02149332
O	3.24440566	1.66627497	1.12379332
C	4.42400566	1.74107497	1.92519332
H	1.71789789	1.88454125	-0.69659996
H	5.23770566	1.91697497	1.17929332
H	4.34000566	2.58777497	2.64809332
H	4.57230566	0.78097497	2.47549332

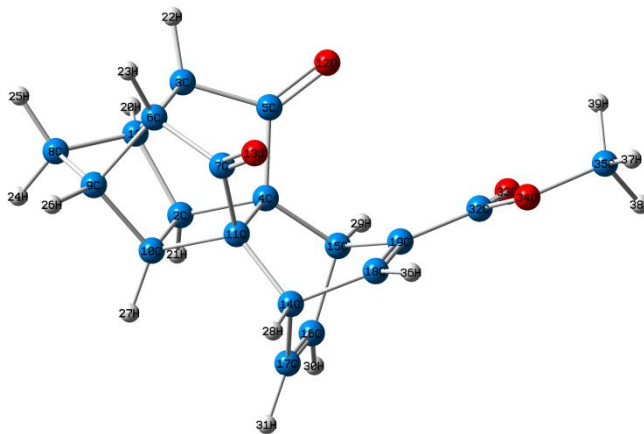


```
%chk=TS1B.chk
# opt=(calcfc,ts) freq rb3lyp/6-31+g(d,p)
```

TS1B

0	1			
C	1.77450000	-2.04490000	0.74700000	
C	0.45540000	-1.42030000	0.18490000	
C	2.61920000	-0.76780000	1.03480000	
C	0.39000000	0.07260000	0.66050000	
C	1.57260000	0.18220000	1.61380000	
C	3.04050000	-0.29860000	-0.43440000	
C	2.27420000	0.96100000	-0.83170000	
C	2.42800000	-2.66530000	-0.49590000	
C	2.37190000	-1.38040000	-1.33490000	
C	0.86680000	-0.96210000	-1.24980000	
C	0.81080000	0.54230000	-0.80120000	
O	1.64340000	0.81770000	2.64440000	
O	2.73580000	2.02780000	-1.17940000	
C	0.23540000	1.81660000	-1.34280000	
C	-0.57670000	0.90570000	1.44150000	
C	-2.29870000	0.32690000	-0.41850000	
C	-2.06170000	0.60280000	-1.24350000	
C	-0.25150000	2.67690000	-0.27240000	
C	-0.60860000	2.27440000	0.95200000	
H	1.64150000	-2.69330000	1.61660000	
H	-0.43910000	-2.03260000	0.30830000	
H	3.47860000	-0.90230000	1.69220000	
H	4.11970000	-0.18860000	-0.54440000	
H	1.83340000	-3.48010000	-0.92610000	
H	3.44680000	-3.02770000	-0.31970000	
H	2.78110000	-1.42800000	-2.34720000	
H	0.24930000	-1.26750000	-2.09660000	
H	0.48950000	2.17450000	-2.34240000	
H	-0.91940000	0.60050000	2.43020000	
H	-2.65950000	0.43110000	-2.13180000	
H	0.06600000	3.68080000	-0.52910000	
C	-3.52730000	-0.42170000	-0.08310000	
O	-3.77230000	-0.87580000	1.02240000	

O	-4.36590000	-0.56120000	-1.13840000
C	-5.58540000	-1.27960000	-0.87650000
H	-0.61850000	2.90740000	1.83150000
H	-6.12700000	-1.28330000	-1.82220000
H	-5.36710000	-2.30030000	-0.55270000
H	-6.16680000	-0.77510000	-0.10110000

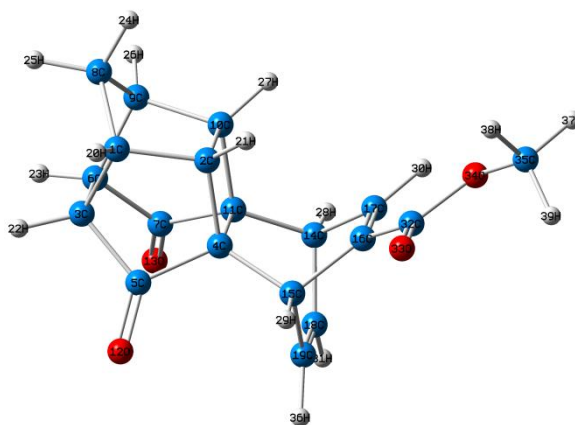


```
%chk=URUN4A.chk
# opt=calcfreq rb3lyp/6-31+g(d,p)
```

URUN1A

0	1			
C	-2.75640000	-2.41770000	0.82770000	
C	-2.69630000	-0.86640000	0.83130000	
C	-1.32720000	-2.78180000	0.30920000	
C	-1.18670000	-0.45450000	0.87560000	
C	-0.45260000	-1.76830000	1.03830000	
C	-1.39200000	-2.42070000	-1.21090000	
C	-0.56210000	-1.17070000	-1.47500000	
C	-3.65280000	-2.72630000	-0.38200000	
C	-2.85170000	-1.88880000	-1.39140000	
C	-2.76130000	-0.50150000	-0.69980000	
C	-1.25190000	-0.08760000	-0.67500000	
O	0.58120000	-2.00150000	1.64890000	
O	0.40650000	-1.07140000	-2.21650000	
C	-0.86040000	1.37230000	-0.86480000	
C	-0.76240000	0.77690000	1.66770000	
C	-1.75010000	1.87230000	1.31660000	
C	-1.79800000	2.18290000	0.00840000	
C	0.51430000	1.52280000	-0.24450000	
C	0.56170000	1.22400000	1.07180000	
H	-3.03760000	-2.88740000	1.78680000	
H	-3.38260000	-0.35000000	1.51870000	
H	-1.03290000	-3.83690000	0.48510000	
H	-1.13410000	-3.27820000	-1.86560000	
H	-4.69490000	-2.35800000	-0.24960000	
H	-3.66910000	-3.80910000	-0.63940000	
H	-3.21940000	-1.88130000	-2.43260000	
H	-3.48940000	0.25700000	-1.02320000	
H	-0.88340000	1.67740000	-1.93720000	

H	-0.68800000	0.57660000	2.76390000
H	-2.33630000	2.33640000	2.11330000
H	-2.43210000	2.94290000	-0.45330000
C	1.72800000	1.31810000	1.94420000
O	1.77020000	1.23200000	3.17460000
O	2.90420000	1.55140000	1.27690000
C	4.08380000	1.62620000	2.07830000
H	1.36220000	1.84560000	-0.85710000
H	4.89750000	1.80210000	1.33240000
H	3.99980000	2.47290000	2.80120000
H	4.23210000	0.66610000	2.62860000

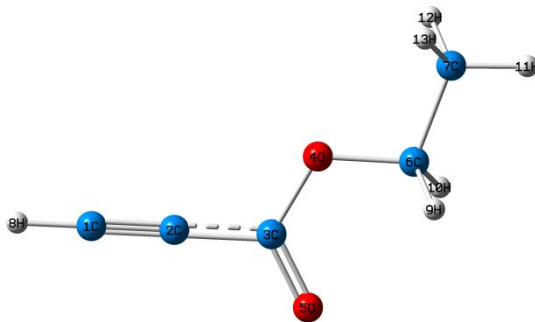


```
%chk=URUN1B.chk
# opt=calcfrc freq rb3lyp/6-31+g(d,p)
```

URUN1B

0	1			
C	-2.79290000	-2.49390000	0.67610000	
C	-2.75810000	-0.94170000	0.68610000	
C	-1.36820000	-2.83280000	0.12780000	
C	-1.25530000	-0.50660000	0.70160000	
C	-0.49700000	-1.80850000	0.84520000	
C	-1.46990000	-2.46510000	-1.38870000	
C	-0.66590000	-1.20080000	-1.66420000	
C	-3.70820000	-2.81100000	-0.51690000	
C	-2.94120000	-1.95570000	-1.53770000	
C	-2.85970000	-0.56990000	-0.84160000	
C	-1.35680000	-0.13220000	-0.84520000	
O	0.55030000	-2.02320000	1.44030000	
O	0.28500000	-1.08420000	-2.42560000	
C	-0.97370000	1.33040000	-1.03650000	
C	-0.81600000	0.72140000	1.49040000	
C	-1.81270000	1.82000000	1.16540000	
C	-1.89370000	2.13740000	-0.14600000	
C	0.41290000	1.47750000	-0.43840000	
C	0.49420000	1.16270000	0.86630000	
H	-3.04760000	-2.97180000	1.63860000	
H	-3.43840000	-0.44180000	1.39180000	
H	-1.05370000	-3.88380000	0.29230000	

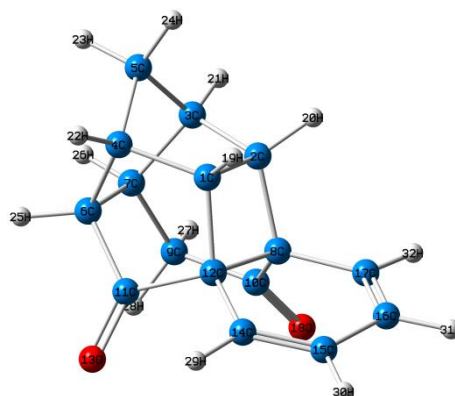
H	-1.21200000	-3.31540000	-2.05280000
H	-4.75320000	-2.46010000	-0.36140000
H	-3.71260000	-3.89250000	-0.77980000
H	-3.32950000	-1.94940000	-2.57140000
H	-3.60790000	0.17630000	-1.14710000
H	-1.01940000	1.64010000	-2.10690000
H	-0.73930000	0.52050000	2.58610000
H	-2.54360000	2.90700000	-0.57440000
H	1.23550000	1.79890000	-1.08160000
C	-2.56710000	2.43470000	2.25190000
O	-2.54760000	2.15410000	3.45390000
O	-3.40060000	3.44860000	1.84800000
C	-4.15210000	4.09990000	2.87290000
H	1.39570000	1.18240000	1.48380000
H	-4.73970000	4.87200000	2.31800000
H	-4.81960000	3.36390000	3.38210000
H	-3.46030000	4.56580000	3.61510000



```
%chk=ETHYLPROPIOLAT.chk
# opt=calcfreq rb3lyp/6-31+g(d,p)
```

ETHYLPROPIOLAT

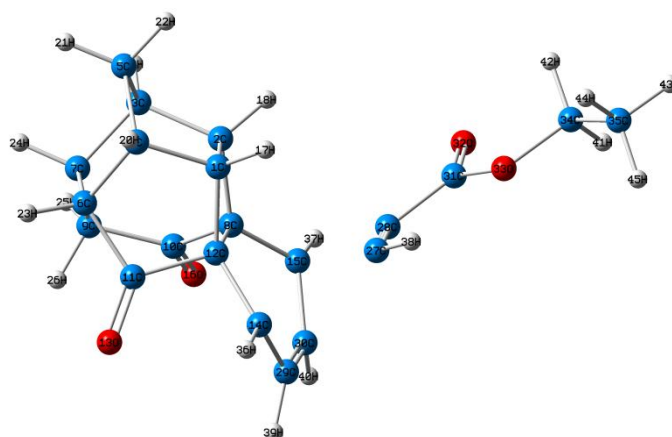
0 1			
C	6.74200000	-7.45550000	-0.51400000
C	6.63480000	-6.24820000	-0.51400000
C	6.51030000	-4.83010000	-0.51400000
O	7.63520000	-4.09410000	-0.51400000
O	5.39960000	-4.35170000	-0.51400000
C	7.49760000	-2.69160000	-0.51400000
C	8.90070000	-2.07670000	-0.51400000
H	6.83840000	-8.54110000	-0.51400000
H	6.94170000	-2.38500000	-1.43250000
H	6.94170000	-2.38500000	0.40450000
H	8.84670000	-0.96330000	-0.51400000
H	9.47600000	-2.39040000	0.38760000
H	9.47610000	-2.39040000	-1.41570000



```
%chk=HHDD.chk
# opt=calcfc freq rb3lyp/6-31+g(d,p)
```

HHDD

```
0 1
C      0.00070000   -1.15400000   -1.36040000
C     -0.06930000    0.40560000   -1.38650000
C      1.44160000    0.78510000   -1.39940000
C      1.52460000   -1.43990000   -1.38560000
C      2.08670000   -0.31440000   -2.26620000
C      1.95930000   -1.07500000    0.05580000
C      2.08510000    0.46710000   -0.03030000
C     -0.78660000    0.38610000    0.00190000
C      1.42720000    1.25840000    1.10400000
C     -0.08890000    1.21200000    1.05330000
C      0.73800000   -1.47740000    0.86030000
C     -0.51830000   -1.15100000    0.10840000
O      0.73710000   -1.96220000    1.96680000
C     -1.71160000   -2.01910000    0.36310000
C     -2.95230000   -1.51350000    0.32470000
C     -3.20720000   -0.22130000    0.07120000
C     -2.25530000    0.70550000   -0.11500000
O     -0.74650000    1.83470000    1.85730000
H     -0.62150000   -1.65640000   -2.10610000
H     -0.65620000    0.80010000   -2.22020000
H      1.60930000    1.83100000   -1.75140000
H      1.75450000   -2.48640000   -1.69850000
H      3.20190000   -0.28510000   -2.28090000
H      1.69460000   -0.33780000   -3.31080000
H      2.88800000   -1.58570000    0.40580000
H      3.17070000    0.73360000   -0.06500000
H      1.72500000    2.33040000    1.02310000
H      1.78010000    0.88300000    2.09290000
H     -1.56880000   -3.10060000    0.52820000
H     -3.80330000   -2.20050000    0.47610000
H     -4.26230000    0.09810000    0.00640000
H     -2.55900000    1.74310000   -0.33780000
```

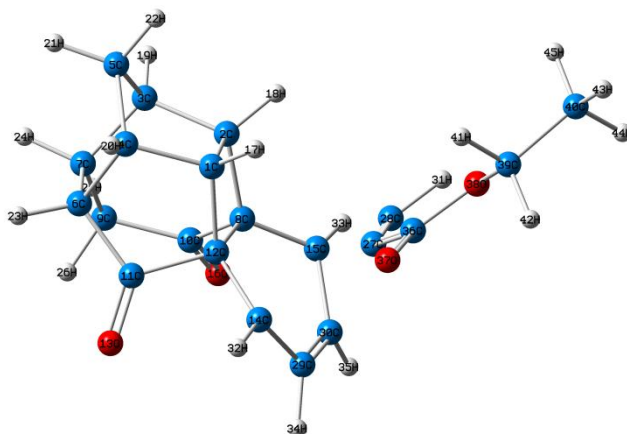


```
%chk=TS2A.chk
# opt=(calcfc,ts) freq rb3lyp/6-31+g(d,p)
```

TS2A

Atom	X	Y	Z
0 1			
C	-0.66100000	1.34370000	0.70740000
C	-0.68190000	1.09050000	-0.83370000
C	-2.01860000	1.76590000	-1.26300000
C	-1.96030000	2.15170000	0.97200000
C	-2.07930000	2.98420000	-0.31910000
C	-3.04230000	1.03870000	0.84250000
C	-3.20540000	0.92090000	-0.73080000
C	-0.73010000	-0.46860000	-0.58870000
C	-3.22870000	-0.49880000	-1.30220000
C	-1.85070000	-1.14080000	-1.38110000
C	-2.37370000	-0.20650000	1.41560000
C	-0.92070000	-0.17650000	0.96550000
O	-2.89320000	-1.04150000	2.13080000
C	-0.29810000	-1.17750000	1.91360000
C	0.27140000	-1.50710000	-0.95100000
O	-1.65450000	-2.10080000	-2.10660000
H	0.24340000	1.77630000	1.13500000
H	0.17110000	1.43150000	-1.42670000
H	-2.08990000	1.97640000	-2.33420000
H	-1.97990000	2.69760000	1.91860000
H	-3.01740000	3.54420000	-0.40380000
H	-1.24200000	3.67970000	-0.44630000
H	-3.99430000	1.23390000	1.33980000
H	-4.14310000	1.42120000	-0.99560000
H	-3.64060000	-0.50760000	-2.31710000
H	-3.87160000	-1.16160000	-0.70690000
C	1.86330000	-0.37110000	1.25170000
C	2.03140000	-0.43820000	0.28190000
C	-0.03090000	-2.46630000	1.29280000
C	0.24900000	-2.61510000	-0.00580000
C	3.24870000	0.02870000	-0.41440000
O	3.38950000	0.01800000	-1.62670000
O	4.20220000	0.47970000	0.43530000
C	5.43120000	0.94830000	-0.17210000

C	6.35680000	1.38730000	0.94670000
H	-0.48490000	-1.07860000	2.98460000
H	0.52890000	-1.64760000	-1.99960000
H	2.55450000	0.07700000	1.95710000
H	-0.35520000	-3.25840000	1.95770000
H	0.17030000	-3.54430000	-0.55670000
H	5.86000000	0.13440000	-0.76460000
H	5.19370000	1.76930000	-0.85590000
H	7.30030000	1.74690000	0.52270000
H	5.91180000	2.19870000	1.53090000
H	6.57890000	0.55550000	1.62210000

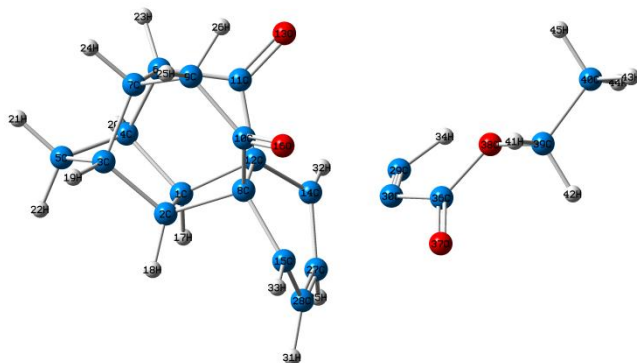


```
%chk=TS2B.chk
# opt=(calcfc,ts) freq rb3lyp/6-31+g(d,p)
```

TS2B

0	1		
C	-2.26440000	-1.25840000	-1.25780000
C	-2.29800000	0.30000000	-1.14740000
C	-2.98700000	0.67510000	-2.49650000
C	-2.94600000	-1.54700000	-2.61890000
C	-4.01750000	-0.45110000	-2.71240000
C	-1.84910000	-1.14570000	-3.63430000
C	-2.04010000	0.39100000	-3.68880000
C	-0.73610000	0.33780000	-1.13040000
C	-0.75430000	1.21490000	-3.60910000
C	-0.16960000	1.23140000	-2.21050000
C	-0.57640000	-1.52020000	-2.89420000
C	-0.71520000	-1.20690000	-1.43550000
O	0.43400000	-1.97210000	-3.37770000
C	0.30411399	-2.05756085	-0.76854747
C	0.10673836	0.80078672	-0.02138037
O	0.73420000	1.99320000	-1.94780000
H	-2.65970000	-1.79220000	-0.39070000
H	-2.79220000	0.67010000	-0.24580000
H	-3.40550000	1.70970000	-2.48150000
H	-3.29940000	-2.60270000	-2.69970000
H	-4.52610000	-0.41970000	-3.70490000
H	-4.77920000	-0.51150000	-1.89900000

H	-1.92740000	-1.64680000	-4.62840000
H	-2.56420000	0.64760000	-4.64300000
H	-0.97760000	2.27220000	-3.88660000
H	0.00360000	0.82970000	-4.33040000
C	-0.67751399	-1.67273915	1.33164747
C	-0.77673836	-0.70428672	1.55238037
C	1.45740000	-1.27100000	-0.27970000
C	1.36700000	0.02000000	0.08070000
H	-1.23163836	-0.31818672	2.48038037
H	0.40061399	-3.13316085	-1.04514747
H	0.05523836	1.86008672	0.32471963
H	2.41400000	-1.78560000	-0.46890000
H	2.24300000	0.67780000	0.20810000
C	-1.14541399	-2.61833915	2.18554747
O	-1.05861399	-3.77663915	1.84294747
O	-1.73531399	-2.29003915	3.35294747
C	-2.35301399	-3.31393915	4.09794747
C	-3.03081399	-2.67053915	5.31164747
H	-3.11411399	-3.82073915	3.45714747
H	-1.56891399	-4.03633915	4.42914747
H	-3.53641399	-3.44043915	5.93934747
H	-2.28751399	-2.14183915	5.95234747
H	-3.80031399	-1.92903915	4.99444747

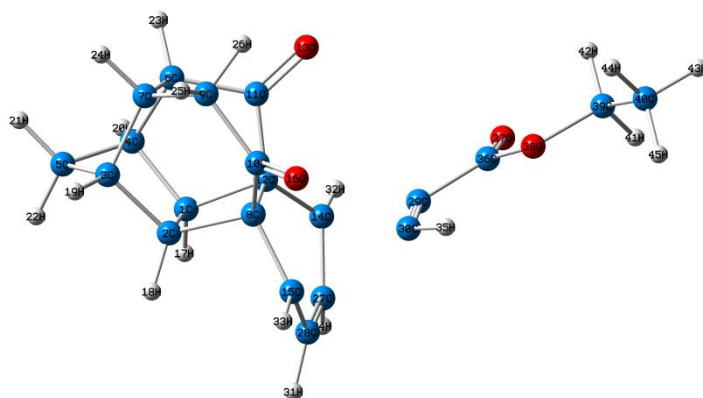


```
%chk=TS2C.chk
# opt=(calcf,ts) freq rb3lyp/6-31+g(d,p)
```

TS2C

0 1			
C	-2.47420000	1.11760000	0.23820000
C	-2.12280000	0.55100000	-1.17370000
C	-3.10800000	-0.64960000	-1.30300000
C	-3.62180000	0.19920000	0.73720000
C	-4.36020000	-0.11640000	-0.57790000
C	-2.84040000	-1.10050000	1.09190000
C	-2.66190000	-1.77390000	-0.33320000
C	-0.65730000	0.21720000	-0.69030000
C	-1.26780000	-2.31310000	-0.65300000
C	-0.25310000	-1.22730000	-0.98550000
C	-1.50280000	-0.60050000	1.63000000
C	-1.10680000	0.60350000	0.78920000

O	-0.88780000	-1.05490000	2.57570000
C	-0.45160000	1.77060000	1.46070000
C	0.21660000	1.30370000	-1.33720000
O	0.80560000	-1.51730000	-1.51460000
H	-2.67220000	2.18590000	0.31540000
H	-2.17620000	1.23230000	-2.02770000
H	-3.25300000	-1.00300000	-2.32830000
H	-4.21830000	0.61000000	1.55560000
H	-5.14940000	-0.87000000	-0.47770000
H	-4.78810000	0.77990000	-1.04160000
H	-3.32180000	-1.77220000	1.80520000
H	-3.38020000	-2.59880000	-0.39260000
H	-1.29800000	-2.98980000	-1.51430000
H	-0.86030000	-2.90140000	0.18010000
C	-0.17110000	2.85440000	0.52860000
C	0.10510000	2.63210000	-0.76090000
C	1.67740000	0.83080000	1.13460000
C	1.92700000	0.71860000	0.16430000
H	0.06580000	3.38770000	-1.53880000
H	-0.67030000	1.95910000	2.51360000
H	0.52580000	1.15440000	-2.37150000
H	2.32640000	0.58780000	1.96700000
H	-0.47720000	3.80990000	0.94270000
C	3.24440000	0.27970000	-0.34930000
O	3.63760000	0.49720000	-1.48160000
O	3.98610000	-0.34890000	0.59010000
C	5.30720000	-0.77560000	0.17910000
C	5.94800000	-1.48080000	1.35960000
H	5.20470000	-1.43490000	-0.68810000
H	5.87870000	0.10390000	-0.13450000
H	6.95080000	-1.82360000	1.08320000
H	6.03950000	-0.80830000	2.21820000
H	5.35800000	-2.35080000	1.66320000

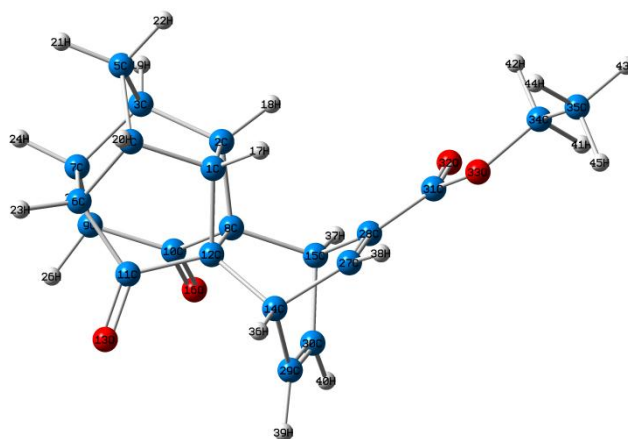


%chk=TS2D.chk
 # opt=(calcfc,ts) freq rb31yp/6-31+g(d,p)

TS2D

0	1		
C	2.20280000	1.20010000	-0.53720000

C	2.49050000	0.59200000	0.87130000
C	3.51760000	-0.53430000	0.54470000
C	3.10470000	0.37520000	-1.49300000
C	4.33170000	0.10040000	-0.60160000
C	2.33060000	-0.97350000	-1.55400000
C	2.78900000	-1.67720000	-0.20760000
C	0.97980000	0.15060000	1.00410000
C	1.68060000	-2.32490000	0.62540000
C	0.83690000	-1.31950000	1.39520000
C	0.85740000	-0.58130000	-1.47270000
C	0.76460000	0.59670000	-0.51270000
O	-0.06340000	-1.11540000	-2.05840000
C	-0.17090000	1.73320000	-0.80970000
C	0.36080000	1.14840000	1.99610000
O	0.13730000	-1.68030000	2.32760000
H	2.28650000	2.28110000	-0.64250000
H	2.84030000	1.26490000	1.65960000
H	4.08730000	-0.88740000	1.40960000
H	3.29140000	0.83820000	-2.46500000
H	5.05880000	-0.59090000	-1.04250000
H	4.85240000	1.02040000	-0.31240000
H	2.52020000	-1.60040000	-2.42730000
H	3.52060000	-2.44630000	-0.47740000
H	2.09730000	-3.02010000	1.36260000
H	0.99990000	-2.91710000	-0.00110000
C	-0.12670000	2.76570000	0.21280000
C	0.14430000	2.49130000	1.49350000
C	-1.93120000	0.62040000	0.27910000
C	-1.75320000	0.43840000	1.25490000
H	0.43760000	3.22820000	2.23430000
H	-0.41760000	1.95840000	-1.84780000
H	0.51310000	0.95200000	3.05800000
H	-0.07410000	3.75390000	-0.23300000
H	-2.43630000	-0.08280000	1.91280000
C	-3.17820000	0.31900000	-0.45660000
O	-3.43610000	0.75600000	-1.56550000
O	-4.01930000	-0.47510000	0.24350000
C	-5.27590000	-0.79930000	-0.39860000
C	-6.06000000	-1.68380000	0.55240000
H	-5.80500000	0.13170000	-0.62550000
H	-5.06220000	-1.30220000	-1.34670000
H	-7.01800000	-1.95520000	0.09630000
H	-5.51130000	-2.60400000	0.77460000
H	-6.26250000	-1.16580000	1.49490000

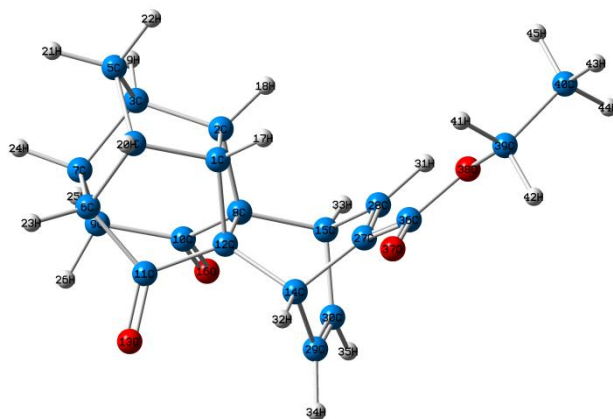


```
%chk=URUN2A.chk
# opt=calcfreq rb3lyp/6-31+g(d,p)
```

URUN2A

```
0 1
C -2.23880000 -1.15490000 -1.03420000
C -2.19110000 0.40700000 -1.06720000
C -2.83670000 0.69220000 -2.45870000
C -2.91180000 -1.53070000 -2.37830000
C -3.92190000 -0.39440000 -2.59370000
C -1.77810000 -1.28060000 -3.40210000
C -1.88620000 0.25240000 -3.59910000
C -0.63000000 0.36400000 -1.01850000
C -0.56120000 1.01460000 -3.56530000
C 0.00840000 1.11700000 -2.16410000
C -0.54180000 -1.65570000 -2.60280000
C -0.68610000 -1.20080000 -1.18250000
O 0.44210000 -2.22170000 -3.01520000
C 0.10200000 -1.92320000 -0.05960000
C 0.03480000 0.65420000 0.36480000
O 0.96760000 1.82750000 -1.96030000
H -2.67600000 -1.58570000 -0.13040000
H -2.68020000 0.88340000 -0.21410000
H -3.19990000 1.74400000 -2.54590000
H -3.31970000 -2.56980000 -2.37130000
H -4.41140000 -0.42780000 -3.59570000
H -4.69920000 -0.34070000 -1.79470000
H -1.86720000 -1.86540000 -4.34850000
H -2.37970000 0.44780000 -4.58360000
H -0.72630000 2.05530000 -3.93180000
H 0.18390000 0.53270000 -4.24030000
C -0.54250000 -1.51410000 1.24830000
C -0.61160000 -0.18590000 1.45480000
C 1.46060000 -1.26450000 0.02500000
C 1.42760000 0.05560000 0.27150000
C -1.22050000 0.28800000 2.57170000
O -1.28250000 1.48900000 2.71370000
O -1.77240000 -0.53910000 3.48290000
C -2.49670000 0.03110000 4.54830000
```

C	-3.07850000	-1.11090000	5.38720000
H	0.13030000	-3.02790000	-0.20990000
H	0.05140000	1.74650000	0.58810000
H	-0.95220000	-2.28390000	1.92450000
H	2.39310000	-1.84030000	-0.09550000
H	2.33350000	0.67760000	0.36520000
H	-1.79970000	0.64820000	5.16450000
H	-3.32000000	0.65960000	4.13120000
H	-3.66380000	-0.71350000	6.24860000
H	-3.75880000	-1.74960000	4.77750000
H	-2.27000000	-1.76120000	5.79460000

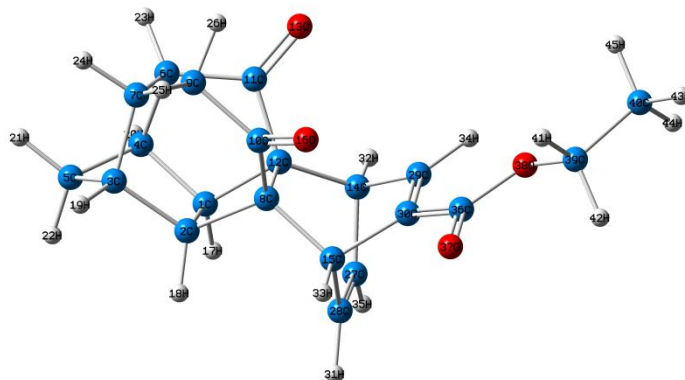


%chk=URUN2B.chk
opt freq rb3lyp/6-31+g(d,p)

URUN2B

0 1			
C	-2.26440000	-1.25840000	-1.25780000
C	-2.29800000	0.30000000	-1.14740000
C	-2.98700000	0.67510000	-2.49650000
C	-2.94600000	-1.54700000	-2.61890000
C	-4.01750000	-0.45110000	-2.71240000
C	-1.84910000	-1.14570000	-3.63430000
C	-2.04010000	0.39100000	-3.68880000
C	-0.73610000	0.33780000	-1.13040000
C	-0.75430000	1.21490000	-3.60910000
C	-0.16960000	1.23140000	-2.21050000
C	-0.57640000	-1.52020000	-2.89420000
C	-0.71520000	-1.20690000	-1.43550000
O	0.43400000	-1.97210000	-3.37770000
C	0.13050000	-1.98950000	-0.39710000
C	-0.05010000	0.53360000	0.25800000
O	0.73420000	1.99320000	-1.94780000
H	-2.65970000	-1.79220000	-0.39070000
H	-2.79220000	0.67010000	-0.24580000
H	-3.40550000	1.70970000	-2.48150000
H	-3.29940000	-2.60270000	-2.69970000
H	-4.52610000	-0.41970000	-3.70490000
H	-4.77920000	-0.51150000	-1.89900000
H	-1.92740000	-1.64680000	-4.62840000
H	-2.56420000	0.64760000	-4.64300000

H	-0.97760000	2.27220000	-3.88660000
H	0.00360000	0.82970000	-4.33040000
C	-0.50390000	-1.74080000	0.96020000
C	-0.61990000	-0.43710000	1.27300000
C	1.45740000	-1.27100000	-0.27970000
C	1.36700000	0.02000000	0.08070000
H	-1.07480000	-0.05100000	2.20100000
H	0.22700000	-3.06510000	-0.67370000
H	-0.10160000	1.59290000	0.60410000
H	2.41400000	-1.78560000	-0.46890000
H	2.24300000	0.67780000	0.20810000
C	-0.97180000	-2.68640000	1.81410000
O	-0.88500000	-3.84470000	1.47150000
O	-1.56170000	-2.35810000	2.98150000
C	-2.17940000	-3.38200000	3.72650000
C	-2.85720000	-2.73860000	4.94020000
H	-2.94050000	-3.88880000	3.08570000
H	-1.39530000	-4.10440000	4.05770000
H	-3.36280000	-3.50850000	5.56790000
H	-2.11390000	-2.20990000	5.58090000
H	-3.62670000	-1.99710000	4.62300000

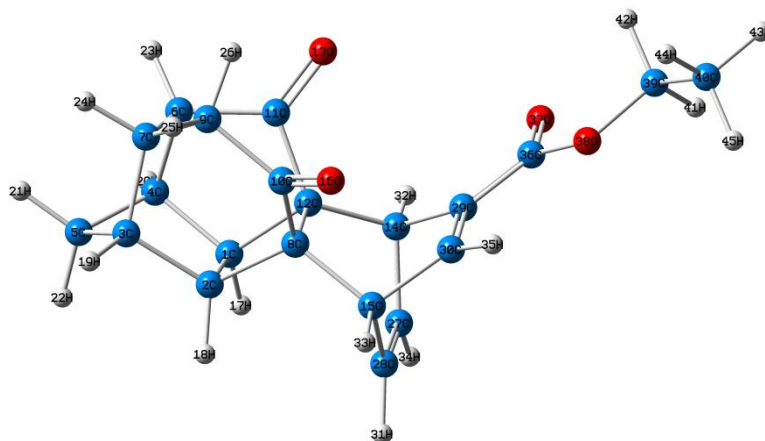


```
%chk=URUN2C.chk
# opt=calcfreq freq rb3lyp/6-31+g(d,p)
```

URUN2C

0	1			
C	-2.43090000	-1.26820000	-1.22990000	
C	-2.49910000	0.29330000	-1.20120000	
C	-3.18040000	0.58280000	-2.57430000	
C	-3.08400000	-1.64060000	-2.58470000	
C	-4.18030000	-0.57780000	-2.74680000	
C	-1.98130000	-1.26290000	-3.60360000	
C	-2.21130000	0.26360000	-3.73790000	
C	-0.93780000	0.36390000	-1.16130000	
C	-0.95360000	1.12970000	-3.67920000	
C	-0.35300000	1.18540000	-2.28840000	
C	-0.71300000	-1.57350000	-2.82660000	
C	-0.88120000	-1.19190000	-1.38740000	
O	0.31260000	-2.03440000	-3.26710000	

C	-0.02940000	-1.89330000	-0.30070000
C	-0.29180000	0.65130000	0.23400000
O	0.60700000	1.89420000	-2.08590000
H	-2.82770000	-1.76580000	-0.34200000
H	-3.01440000	0.69670000	-0.32620000
H	-3.62440000	1.60600000	-2.61590000
H	-3.41070000	-2.70750000	-2.61780000
H	-4.67550000	-0.60850000	-3.74600000
H	-4.95180000	-0.61640000	-1.94130000
H	-2.03290000	-1.81450000	-4.57240000
H	-2.72840000	0.45990000	-4.71010000
H	-1.21250000	2.17540000	-3.96890000
H	-0.19120000	0.75630000	-4.40220000
C	-0.69180000	-1.59380000	1.02700000
C	-0.85780000	-0.28620000	1.28140000
C	1.27440000	-1.12930000	-0.19070000
C	1.15070000	0.17400000	0.12840000
H	-1.34780000	0.09520000	2.19280000
H	0.08530000	-2.98520000	-0.49640000
H	-0.41290000	1.72150000	0.52330000
H	2.23220000	-1.66080000	-0.32090000
H	-1.04100000	-2.39610000	1.69850000
C	2.26090000	0.93270000	0.31740000
O	2.11000000	2.09180000	0.63520000
O	3.49930000	0.42410000	0.15330000
C	4.59880000	1.29710000	0.27190000
C	5.86920000	0.49980000	-0.03940000
H	4.48000000	2.13120000	-0.46090000
H	4.63300000	1.68870000	1.31680000
H	6.77380000	1.14620000	0.03950000
H	5.99340000	-0.34990000	0.67130000
H	5.83690000	0.08200000	-1.07230000

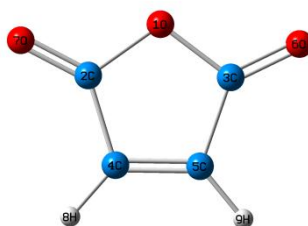


```
%chk=URUN2D.chk
# opt=calcfreq freq rb3lyp/6-31+g(d,p)
```

URUN2D

0	1		
C	-2.54910000	-1.00390000	-1.38570000

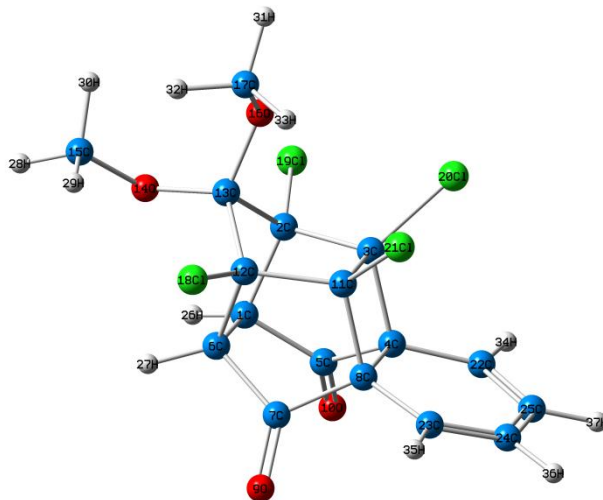
C	-2.48090000	0.55720000	-1.34770000
C	-3.17200000	0.91400000	-2.70060000
C	-3.27130000	-1.30970000	-2.72180000
C	-4.27420000	-0.15380000	-2.84830000
C	-2.17010000	-1.02340000	-3.77090000
C	-2.26770000	0.51840000	-3.89360000
C	-0.91970000	0.49340000	-1.35720000
C	-0.93450000	1.26690000	-3.87080000
C	-0.31040000	1.28920000	-2.48940000
C	-0.90800000	-1.44030000	-3.03510000
C	-1.00360000	-1.06150000	-1.58860000
O	0.07550000	-1.94790000	-3.51800000
C	-0.19350000	-1.85140000	-0.52690000
C	-0.19590000	0.70640000	0.00870000
O	0.67050000	1.96920000	-2.28560000
H	-2.96110000	-1.47130000	-0.48840000
H	-2.93280000	0.99880000	-0.45630000
H	-3.52550000	1.97230000	-2.72580000
H	-3.69090000	-2.34370000	-2.74910000
H	-4.79840000	-0.13490000	-3.83300000
H	-5.02300000	-0.12970000	-2.02110000
H	-2.29630000	-1.56300000	-4.73970000
H	-2.79310000	0.76430000	-4.84990000
H	-1.10280000	2.32710000	-4.17420000
H	-0.22070000	0.81630000	-4.59920000
C	-0.77710000	-1.48910000	0.82220000
C	-0.80950000	-0.17210000	1.07840000
C	1.18820000	-1.22650000	-0.46560000
C	1.18080000	0.08800000	-0.17120000
H	-1.23040000	0.25440000	2.00410000
H	-0.22400000	-2.94870000	-0.72160000
H	-0.16960000	1.78170000	0.30430000
H	-1.17590000	-2.25440000	1.50910000
H	2.08160000	0.71850000	-0.07910000
C	2.36620000	-1.87060000	-0.66360000
O	2.32540000	-3.05660000	-0.90540000
O	3.54720000	-1.22270000	-0.59910000
C	4.72290000	-1.95240000	-0.86450000
C	5.90800000	-0.98620000	-0.77270000
H	4.82270000	-2.76080000	-0.10100000
H	4.65650000	-2.38340000	-1.89240000
H	6.86860000	-1.51480000	-0.97380000
H	5.81040000	-0.16060000	-1.51520000
H	5.97540000	-0.52970000	0.24200000



```
%chk=MA.chk
# opt=calcfc freq rb3lyp/6-31+g(d,p)
```

MA

```
0 1
O          -1.17070000   -0.57710000    0.00000000
C          -1.21470000    0.83150000    0.00000000
C           0.18590000   -0.95880000    0.00000000
C           0.19190000    1.34500000    0.00000000
C           1.02290000    0.28280000    0.00000000
O           0.42450000   -2.15170000    0.00000000
O          -2.31500000    1.35030000    0.00000000
H           0.41100000    2.41330000    0.00000000
H           2.11250000    0.23830000    0.00000000
```

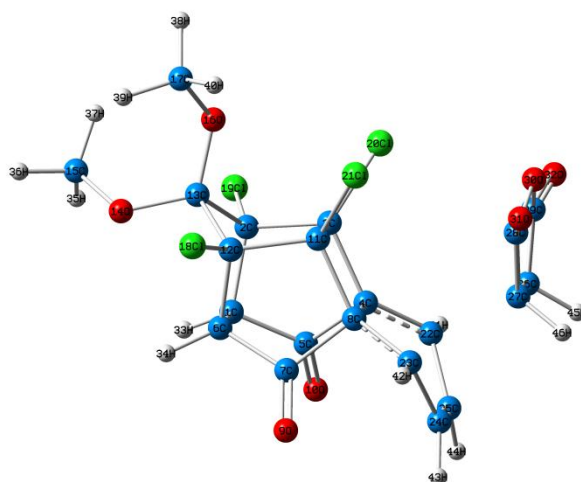


```
%chk=TDPDD.chk
# opt=calcfc freq rb3lyp/6-31+g(d,p)
```

TDPDD

```
0 1
C          -0.36990000   -1.11520000   -0.63660000
C          -0.44740000    0.43850000   -0.55700000
C           1.05610000    0.86750000   -0.62030000
C           1.86040000   -0.33260000   -1.22170000
C           0.76710000   -1.27330000   -1.63280000
C           0.12270000   -1.47190000    0.80080000
C           1.58140000   -1.88970000    0.72620000
```

C	2.35970000	-0.71700000	0.20730000
O	2.06670000	-2.95990000	1.00800000
O	0.82900000	-2.01620000	-2.58380000
C	1.56440000	0.49080000	0.80930000
C	0.25960000	-0.06790000	1.47760000
C	-0.94170000	0.71020000	0.88720000
O	-2.19340000	0.06290000	0.94500000
C	-2.95760000	0.22990000	2.10910000
O	-1.00880000	2.11040000	1.02120000
C	-0.86770000	2.64970000	2.31270000
Cl	0.36900000	-0.24830000	3.26810000
Cl	-1.48200000	1.11480000	-1.87210000
Cl	1.43420000	2.47970000	-1.22010000
Cl	2.53810000	1.67600000	1.67640000
C	2.93940000	-0.03280000	-2.21510000
C	3.84810000	-0.74290000	0.37220000
C	4.66530000	-0.45400000	-0.65170000
C	4.23490000	-0.11610000	-1.87750000
H	-1.30800000	-1.64010000	-0.93690000
H	-0.53300000	-2.20400000	1.32990000
H	-3.81600000	-0.47240000	2.02070000
H	-2.36900000	-0.04370000	3.01090000
H	-3.35940000	1.26720000	2.14000000
H	-1.16010000	3.72050000	2.23730000
H	-1.52670000	2.14850000	3.05140000
H	0.19380000	2.60260000	2.62980000
H	2.66080000	0.26810000	-3.23960000
H	4.27750000	-0.99480000	1.35700000
H	5.75410000	-0.48560000	-0.47070000
H	4.98820000	0.11620000	-2.65060000

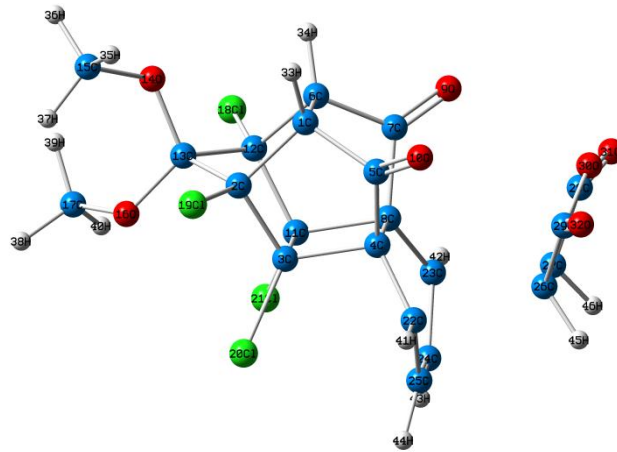


```
%chk=TS3A.chk
# opt=(calcf,ts) freq rb3lyp/6-31+g(d,p)
```

TS3A

0	1		
C	1.54050000	1.88300000	0.21420000
C	1.64830000	0.76290000	-0.84590000

C	0.18420000	0.15650000	-0.82730000
C	-0.77130000	1.24620000	-0.19280000
C	0.16370000	2.45950000	-0.07170000
C	1.52300000	1.06600000	1.57600000
C	0.13800000	1.09700000	2.20070000
C	-0.78800000	0.42360000	1.17660000
O	-0.16090000	1.51620000	3.29450000
O	-0.12280000	3.62430000	-0.22250000
C	0.16990000	-0.65670000	0.52830000
C	1.62110000	-0.40270000	1.09320000
C	2.53560000	-0.33150000	-0.17280000
O	3.79040000	0.09580000	0.27140000
C	4.83220000	0.30520000	-0.69960000
O	2.57140000	-1.43290000	-1.00990000
C	3.21130000	-2.63680000	-0.54550000
Cl	2.14150000	-1.48600000	2.41430000
Cl	2.18400000	1.37790000	-2.43390000
Cl	-0.29540000	-0.64760000	-2.31970000
Cl	-0.30960000	-2.35570000	0.50390000
C	-1.96820000	1.92460000	-0.55320000
C	-1.99740000	0.44020000	1.92500000
C	-2.67940000	1.76930000	1.81060000
C	-2.66580000	2.45850000	0.66090000
C	-3.54050000	0.24810000	-0.63860000
C	-3.55110000	-0.41290000	0.45930000
C	-3.30690000	-1.73650000	0.26680000
C	-3.29440000	-0.54640000	-1.71370000
O	-3.29810000	-1.80920000	-1.12380000
O	-3.42960000	-2.71610000	0.94490000
O	-3.41320000	-0.40780000	-2.89700000
H	2.34160000	2.61790000	0.17860000
H	2.32150000	1.36370000	2.25110000
H	4.79180000	1.32220000	-1.09880000
H	5.77000000	0.15970000	-0.16040000
H	4.76000000	-0.41040000	-1.52160000
H	3.49060000	-3.18310000	-1.44760000
H	4.10190000	-2.41080000	0.04620000
H	2.51560000	-3.23520000	0.04680000
H	-1.97750000	2.51550000	-1.47030000
H	-2.02800000	-0.08840000	2.87890000
H	-2.94240000	2.19360000	2.77260000
H	-2.91640000	3.50960000	0.57740000
H	-4.49160000	0.77060000	-0.78880000
H	-4.51080000	-0.29580000	0.97460000

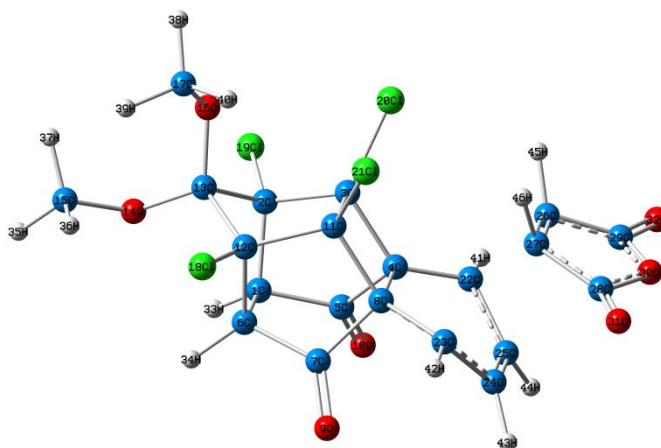


```
%chk=TS3B.chk
# opt=(calcf,ts) freq rb3lyp/6-31+g(d,p)
```

TS3B

```
0 1
C -0.61280000 1.08220000 -1.50540000
C -1.55810000 1.20480000 -0.28810000
C -0.64280000 0.64960000 0.87790000
C 0.86140000 0.74440000 0.39270000
C 0.72250000 1.52290000 -0.91850000
C -0.61200000 -0.48040000 -1.78240000
C 0.72400000 -1.09730000 -1.38860000
C 0.86000000 -0.83160000 0.11310000
O 1.47950000 -1.70770000 -2.10520000
O 1.47260000 2.35330000 -1.37050000
C -0.64290000 -0.90600000 0.60020000
C -1.55480000 -1.02440000 -0.67900000
C -2.63290000 0.09330000 -0.50700000
O -3.33310000 0.15530000 -1.71380000
C -4.36310000 1.14970000 -1.86520000
O -3.43830000 0.04870000 0.61950000
C -4.42260000 -0.99670000 0.72680000
Cl -2.13730000 -2.66590000 -1.07350000
Cl -2.15310000 2.87110000 -0.05000000
Cl -1.05760000 1.25030000 2.49050000
Cl -1.07050000 -2.02420000 1.90940000
C 1.68490000 1.19570000 1.50010000
C 1.67960000 -1.64010000 0.99680000
C 1.85180000 -1.10200000 2.37370000
C 1.85430000 0.21600000 2.60720000
C 3.72470000 0.53290000 0.66940000
C 3.72380000 -0.74100000 0.44630000
C 3.95690000 -1.02490000 -0.87910000
C 3.95670000 1.25090000 -0.48090000
O 4.15260000 0.24390000 -1.42720000
O 4.31610000 -2.01460000 -1.44530000
O 4.31370000 2.37450000 -0.67880000
H -0.91770000 1.65990000 -2.37520000
H -0.92730000 -0.72450000 -2.79380000
```

H	-3.94400000	2.08800000	-2.23830000
H	-5.06000000	0.74160000	-2.59940000
H	-4.88100000	1.33290000	-0.92110000
H	-5.16740000	-0.62210000	1.43070000
H	-4.89130000	-1.20270000	-0.23870000
H	-3.96990000	-1.90960000	1.12060000
H	1.69190000	2.26420000	1.72290000
H	1.68140000	-2.72000000	0.83780000
H	1.76720000	-1.85390000	3.14970000
H	1.77140000	0.65570000	3.59430000
H	4.45320000	0.80060000	1.44060000
H	4.44900000	-1.25820000	1.08160000

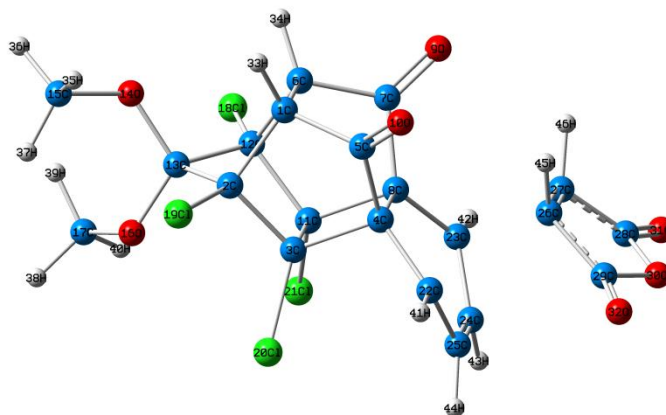


%chk=TS3C.chk
 # opt=(calcfc,ts) freq rb3lyp/6-31+g(d,p)

TS3C

0	1		
C	-1.84290000	-1.63560000	-0.61760000
C	-1.97670000	-0.08750000	-0.53880000
C	-0.48920000	0.40870000	-0.59500000
C	0.36320000	-0.76210000	-1.19650000
C	-0.69800000	-1.74610000	-1.60590000
C	-1.34600000	-1.97510000	0.81840000
C	0.12720000	-2.33150000	0.75490000
C	0.87270000	-1.12910000	0.24380000
O	0.64770000	-3.37970000	1.05630000
O	-0.61730000	-2.47720000	-2.56480000
C	0.02400000	0.04790000	0.84240000
C	-1.26840000	-0.56920000	1.49450000
C	-2.49800000	0.15950000	0.90020000
O	-3.72090000	-0.54290000	0.93670000
C	-4.50450000	-0.43300000	2.09440000
O	-2.62560000	1.55490000	1.03820000
C	-2.55570000	2.09310000	2.33620000
Cl	-1.17480000	-0.75600000	3.28660000
Cl	-3.03540000	0.53830000	-1.86190000
Cl	-0.24890000	2.05400000	-1.17110000
Cl	0.86950000	1.28340000	1.76720000

C	1.3040000	-0.8461000	-2.2855000
C	2.2490000	-1.5328000	0.3808000
C	2.7452000	-2.2262000	-0.8319000
C	2.3116000	-1.9059000	-2.0621000
C	2.8699000	0.6978000	-1.5461000
C	3.2965000	0.3858000	-0.3964000
C	4.6167000	-0.1169000	-0.4508000
C	3.8557000	0.4608000	-2.5327000
O	4.8895000	0.1401000	-1.7394000
O	5.4347000	-0.4400000	0.3774000
O	3.9400000	0.7029000	-3.7132000
H	-2.7581000	-2.1959000	-0.9245000
H	-1.9752000	-2.7337000	1.3422000
H	-5.3178000	-1.1852000	1.9911000
H	-3.9101000	-0.6784000	3.0005000
H	-4.9699000	0.5772000	2.1283000
H	-2.8875000	3.1517000	2.2529000
H	-3.2207000	1.5635000	3.0487000
H	-1.5072000	2.0872000	2.6961000
H	0.9530000	-0.6253000	-3.3212000
H	2.6268000	-1.8391000	1.3848000
H	3.3029000	-3.1509000	-0.6084000
H	2.4775000	-2.5426000	-2.9471000
H	2.4912000	1.7429000	-1.5743000
H	3.2144000	1.2422000	0.3075000

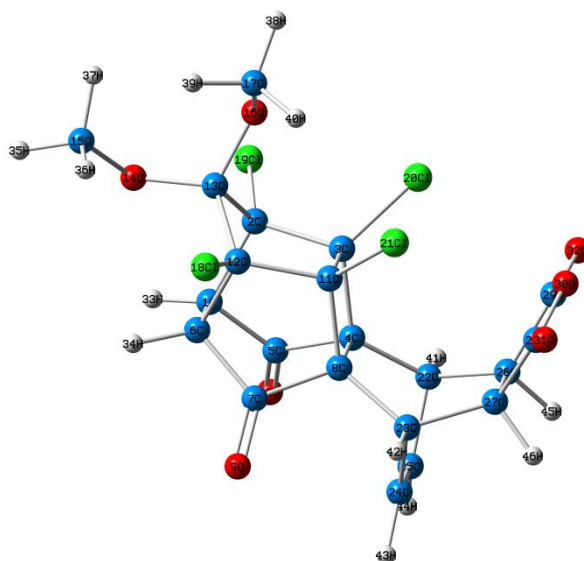


%chk=TS3D.chk
 # opt=(calcfc,ts) freq rb3lyp/6-31+g(d,p)

TS3D

0 1			
C	-1.1631000	0.9726000	-1.6624000
C	-1.8053000	1.1648000	-0.2680000
C	-0.6236000	0.7264000	0.6893000
C	0.7131000	0.8240000	-0.1378000
C	0.2604000	1.4727000	-1.4469000
C	-1.1590000	-0.6110000	-1.8212000
C	0.2641000	-1.1438000	-1.7125000
C	0.7156000	-0.7754000	-0.2979000
O	0.8891000	-1.7362000	-2.5627000

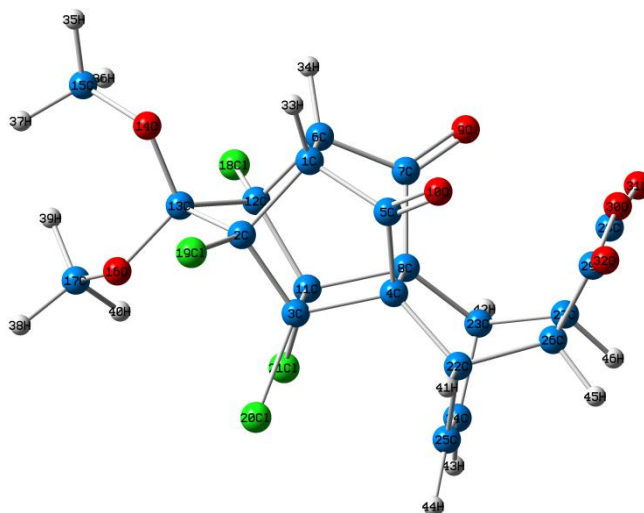
O	0.88370000	2.22680000	-2.15900000
C	-0.62100000	-0.84600000	0.53040000
C	-1.79610000	-1.08850000	-0.49080000
C	-2.85250000	0.01170000	-0.15140000
O	-3.81520000	-0.03970000	-1.16230000
C	-4.89720000	0.90980000	-1.13770000
O	-3.37010000	0.03300000	1.13290000
C	-4.26110000	-1.02360000	1.53850000
Cl	-2.37910000	-2.77130000	-0.62040000
Cl	-2.39890000	2.82910000	-0.01490000
Cl	-0.65950000	1.44000000	2.30680000
Cl	-0.66890000	-1.86440000	1.97980000
C	1.78100000	1.38460000	0.73310000
C	1.78310000	-1.49690000	0.44290000
C	2.31800000	-0.83230000	1.61910000
C	2.31620000	0.50010000	1.75290000
C	3.42610000	0.72550000	-0.81010000
C	3.42990000	-0.54110000	-0.93440000
C	4.55510000	-1.11850000	-0.28100000
C	4.55220000	1.16900000	-0.06100000
O	5.31090000	0.00730000	0.02370000
O	5.01450000	-2.22230000	-0.20080000
O	5.00990000	2.23850000	0.22600000
H	-1.68660000	1.47000000	-2.47600000
H	-1.69050000	-0.94040000	-2.71070000
H	-4.61130000	1.83770000	-1.64010000
H	-5.71560000	0.43480000	-1.68150000
H	-5.20940000	1.13220000	-0.11470000
H	-4.84780000	-0.60900000	2.35970000
H	-4.92160000	-1.32230000	0.72080000
H	-3.69430000	-1.88840000	1.89100000
H	1.80530000	2.46680000	0.87330000
H	1.80910000	-2.58530000	0.36440000
H	2.51090000	-1.52160000	2.43300000
H	2.50700000	1.01420000	2.68780000
H	3.27220000	1.25160000	-1.75560000
H	3.28200000	-0.87270000	-1.96540000



%chk=URUN3A.chk
opt=calcfrc freq rb3lyp/6-31+g(d,p)

URUN3A

0 1
C -1.84710000 -1.61860000 -0.61160000
C -1.99340000 -0.07370000 -0.52570000
C -0.50920000 0.43580000 -0.57950000
C 0.35890000 -0.72040000 -1.18760000
C -0.70140000 -1.70940000 -1.59900000
C -1.34840000 -1.96170000 0.82070000
C 0.12810000 -2.30010000 0.75770000
C 0.87030000 -1.09010000 0.25060000
O 0.65300000 -3.34460000 1.06480000
O -0.62530000 -2.43060000 -2.56600000
C 0.00510000 0.07060000 0.85670000
C -1.28390000 -0.56080000 1.50380000
C -2.51990000 0.16020000 0.91350000
O -3.73580000 -0.55470000 0.94230000
C -4.52360000 -0.46220000 2.09870000
O -2.66080000 1.55350000 1.06000000
C -2.60670000 2.08420000 2.36190000
Cl -1.19440000 -0.76060000 3.29520000
Cl -3.05950000 0.54530000 -1.84690000
Cl -0.30780000 2.09070000 -1.13240000
Cl 0.81630000 1.30970000 1.80010000
C 1.55560000 -0.57820000 -2.16900000
C 2.42180000 -1.20300000 0.25470000
C 2.66990000 -2.25910000 -0.81810000
C 2.23240000 -1.94030000 -2.05000000
C 2.72760000 0.33290000 -1.74750000
C 3.23620000 -0.03520000 -0.34510000
C 3.38950000 1.28700000 0.36340000
C 2.60680000 1.83540000 -1.72890000
O 2.99950000 2.23660000 -0.50630000
O 3.80460000 1.49670000 1.47860000
O 2.26370000 2.57170000 -2.62330000
H -2.75660000 -2.18570000 -0.92310000
H -1.97020000 -2.72990000 1.33960000
H -5.32550000 -1.22570000 1.98950000
H -3.92810000 -0.70350000 3.00520000
H -5.00420000 0.54070000 2.13610000
H -2.94270000 3.14170000 2.28140000
H -3.27650000 1.54740000 3.06440000
H -1.56240000 2.08110000 2.73350000
H 1.20070000 -0.35640000 -3.20310000
H 2.79890000 -1.50610000 1.25990000
H 3.18190000 -3.20760000 -0.58450000
H 2.35040000 -2.60260000 -2.92390000
H 3.54940000 0.17540000 -2.49050000
H 4.29820000 -0.38050000 -0.41750000

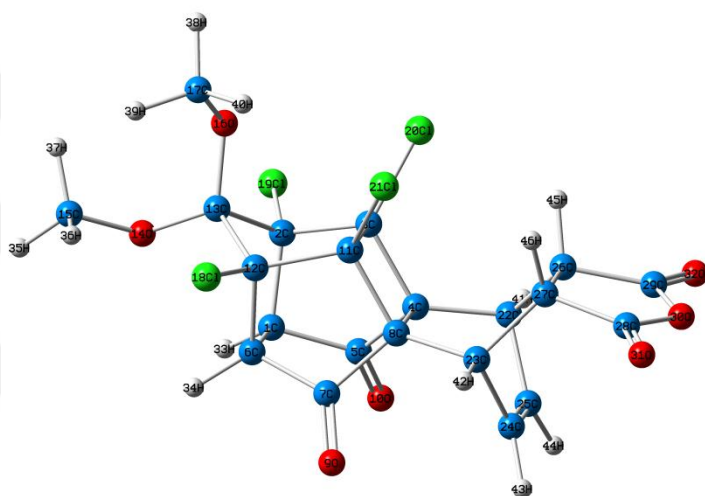


```
%chk=URUN3B.chk
# opt=calcfreq rb3lyp/6-31+g(d,p)
```

URUN3B

```
0 1
C -1.83280000 -1.66580000 -0.62540000
C -1.97880000 -0.12030000 -0.54510000
C -0.49400000 0.37660000 -0.60010000
C 0.37400000 -0.78640000 -1.20470000
C -0.68760000 -1.76550000 -1.61560000
C -1.33370000 -2.00390000 0.81120000
C 0.14340000 -2.34870000 0.75290000
C 0.88430000 -1.15080000 0.23180000
O 0.65930000 -3.39900000 1.04700000
O -0.60400000 -2.51090000 -2.56060000
C 0.02000000 0.01850000 0.83470000
C -1.26770000 -0.60010000 1.48920000
C -2.50010000 0.12340000 0.89420000
O -3.71970000 -0.58420000 0.93240000
C -4.50300000 -0.47360000 2.09030000
O -2.63400000 1.51820000 1.03260000
C -2.55760000 2.05680000 2.33000000
Cl -1.17060000 -0.78590000 3.28090000
Cl -3.03710000 0.50350000 -1.86890000
Cl -0.23930000 2.02080000 -1.17870000
Cl 0.87500000 1.25730000 1.75070000
C 1.57160000 -0.48110000 -2.14490000
C 2.43710000 -1.10540000 0.27360000
C 2.87520000 0.25090000 -0.24610000
C 2.43080000 0.57070000 -1.47070000
C 2.56550000 -1.66740000 -2.20860000
C 3.06590000 -2.03800000 -0.79160000
C 2.84530000 -3.53080000 -0.69470000
C 2.11220000 -2.98140000 -2.80320000
O 2.26240000 -3.91310000 -1.84500000
O 3.18300000 -4.27820000 0.19300000
O 1.75080000 -3.20200000 -3.93530000
```

H	-2.74420000	-2.23220000	-0.93260000
H	-1.95840000	-2.76740000	1.33330000
H	-5.31640000	-1.22570000	1.98780000
H	-3.90790000	-0.71850000	2.99610000
H	-4.96800000	0.53680000	2.12420000
H	-2.89630000	3.11340000	2.24930000
H	-3.21430000	1.52290000	3.04710000
H	-1.50610000	2.05700000	2.68140000
H	1.21550000	-0.15830000	-3.15160000
H	2.81380000	-1.30800000	1.30390000
H	3.54650000	0.90280000	0.33800000
H	2.70380000	1.50820000	-1.98370000
H	3.43190000	-1.36460000	-2.84770000
H	4.17740000	-1.92430000	-0.74360000

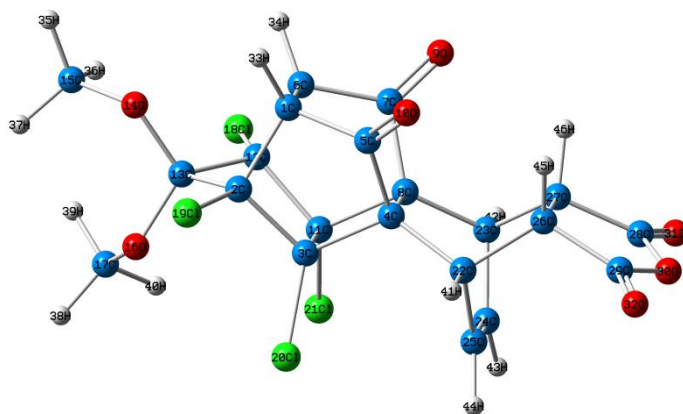


```
%chk=URUN3C.chk
# opt=calcfreq rb3lyp/6-31+g(d,p)
```

URUN3C

0	1			
C	-1.84290000	-1.63560000	-0.61760000	
C	-1.97670000	-0.08750000	-0.53880000	
C	-0.48920000	0.40870000	-0.59500000	
C	0.36320000	-0.76210000	-1.19650000	
C	-0.69800000	-1.74610000	-1.60590000	
C	-1.34600000	-1.97510000	0.81840000	
C	0.12720000	-2.33150000	0.75490000	
C	0.87270000	-1.12910000	0.24380000	
O	0.64770000	-3.37970000	1.05630000	
O	-0.61730000	-2.47720000	-2.56480000	
C	0.02400000	0.04790000	0.84240000	
C	-1.26840000	-0.56920000	1.49450000	
C	-2.49800000	0.15950000	0.90020000	
O	-3.72090000	-0.54290000	0.93670000	
C	-4.50450000	-0.43300000	2.09440000	
O	-2.62560000	1.55490000	1.03820000	
C	-2.55570000	2.09310000	2.33620000	

Cl	-1.17480000	-0.75600000	3.28660000
Cl	-3.03540000	0.53830000	-1.86190000
Cl	-0.24890000	2.05400000	-1.17110000
Cl	0.86950000	1.28340000	1.76720000
C	1.56640000	-0.58740000	-2.16160000
C	2.42430000	-1.21170000	0.25070000
C	2.74520000	-2.22620000	-0.83190000
C	2.31160000	-1.90590000	-2.06210000
C	2.60750000	0.43910000	-1.67000000
C	3.12120000	0.06470000	-0.26630000
C	4.61670000	-0.11690000	-0.45080000
C	3.85570000	0.46080000	-2.53270000
O	4.88950000	0.14010000	-1.73940000
O	5.43470000	-0.44000000	0.37740000
O	3.94000000	0.70290000	-3.71320000
H	-2.75810000	-2.19590000	-0.92450000
H	-1.97520000	-2.73370000	1.34220000
H	-5.31780000	-1.18520000	1.99110000
H	-3.91010000	-0.67840000	3.00050000
H	-4.96990000	0.57720000	2.12830000
H	-2.88750000	3.15170000	2.25290000
H	-3.22070000	1.56350000	3.04870000
H	-1.50720000	2.08720000	2.69610000
H	1.21540000	-0.36660000	-3.19730000
H	2.80210000	-1.51800000	1.25470000
H	3.30290000	-3.15090000	-0.60840000
H	2.47750000	-2.54260000	-2.94710000
H	2.22880000	1.48420000	-1.69820000
H	3.03910000	0.92110000	0.43760000

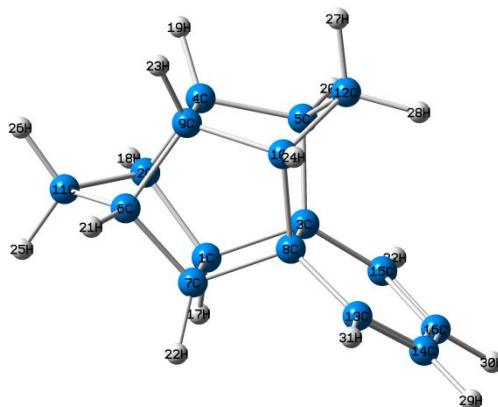


%chk=URUN3D.chk
 # opt=calcfreq freq rb3lyp/6-31+g(d,p)

URUN3D

0 1			
C	-1.80300000	-1.66480000	-0.63520000
C	-1.96440000	-0.11870000	-0.55090000
C	-0.48540000	0.39620000	-0.60170000
C	0.38680000	-0.75870000	-1.20540000
C	-0.65720000	-1.75210000	-1.62710000
C	-1.30170000	-2.00140000	0.80250000

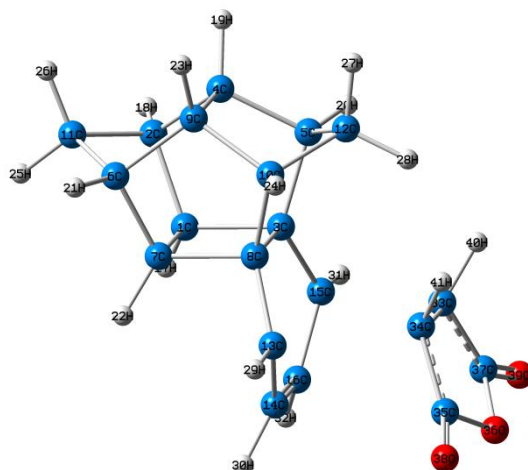
C	0.17880000	-2.33450000	0.74610000
C	0.89880000	-1.12090000	0.23290000
O	0.71760000	-3.37370000	1.04440000
O	-0.56220000	-2.47760000	-2.58820000
C	0.03020000	0.04050000	0.83340000
C	-1.25050000	-0.59580000	1.48420000
C	-2.48920000	0.11630000	0.88870000
O	-3.70180000	-0.60330000	0.92600000
C	-4.48760000	-0.49710000	2.08270000
O	-2.63730000	1.50940000	1.02970000
C	-2.55950000	2.04680000	2.32740000
Cl	-1.15270000	-0.78420000	3.27540000
Cl	-3.02690000	0.49850000	-1.87390000
Cl	-0.23120000	2.03810000	-1.18530000
Cl	0.88810000	1.27920000	1.74590000
C	1.58570000	-0.47170000	-2.14640000
C	2.45010000	-1.08780000	0.26680000
C	2.92140000	0.24410000	-0.27150000
C	2.47760000	0.55980000	-1.49560000
C	2.47090000	-1.73990000	-2.19390000
C	2.97390000	-2.10570000	-0.77420000
C	4.48400000	-2.10350000	-0.90240000
C	3.73920000	-1.55420000	-3.00240000
O	4.77010000	-1.80640000	-2.18000000
O	5.30680000	-2.29430000	-0.03870000
O	3.84600000	-1.21440000	-4.15660000
H	-2.70930000	-2.23850000	-0.94390000
H	-1.92040000	-2.77120000	1.32260000
H	-5.29680000	-1.25350000	1.97880000
H	-3.89240000	-0.73910000	2.98920000
H	-4.95780000	0.51090000	2.11640000
H	-2.91010000	3.09990000	2.25040000
H	-3.20660000	1.50450000	3.04710000
H	-1.50590000	2.05780000	2.67240000
H	1.23170000	-0.15000000	-3.15430000
H	2.82930000	-1.28590000	1.29710000
H	3.60920000	0.88740000	0.30250000
H	2.76710000	1.48580000	-2.02010000
H	1.93190000	-2.59840000	-2.65940000
H	2.68640000	-3.14940000	-0.50530000



```
%chk=HCHD.chk
# opt=calcfreq rb3lyp/6-31+g(d,p)
```

HCHD

```
0 1
C -1.72110000 -1.21630000 0.10840000
C -1.72370000 0.33260000 0.12980000
C -0.24210000 -1.68580000 0.07850000
C -0.30200000 0.65450000 0.63980000
C 0.65380000 -0.42220000 0.08100000
C -1.84430000 -0.19250000 2.30820000
C -1.80500000 -1.58160000 1.62370000
C -0.32590000 -2.05040000 1.59120000
C -0.38570000 0.29010000 2.15170000
C 0.53330000 -0.94660000 2.25660000
C -2.61490000 0.70370000 1.32570000
C 1.64210000 -0.64550000 1.23630000
C -0.03390000 -3.48040000 1.91770000
C 0.28480000 -4.36060000 0.95700000
C 0.11830000 -2.81820000 -0.82950000
C 0.35690000 -4.04650000 -0.34620000
H -2.43040000 -1.72860000 -0.54600000
H -1.98190000 0.77480000 -0.86150000
H 0.02830000 1.70640000 0.46350000
H 1.08140000 -0.19450000 -0.92390000
H -2.21570000 -0.24260000 3.35910000
H -2.56560000 -2.31720000 1.89580000
H -0.10220000 1.13830000 2.82000000
H 0.84780000 -1.21130000 3.29370000
H -3.67670000 0.38870000 1.19100000
H -2.56150000 1.78630000 1.58970000
H 2.23080000 0.26760000 1.48900000
H 2.32400000 -1.51190000 1.06520000
H 0.49050000 -5.40350000 1.25590000
H 0.61890000 -4.84450000 -1.06300000
H -0.08870000 -3.81180000 2.96830000
H 0.18180000 -2.63460000 -1.91520000
```

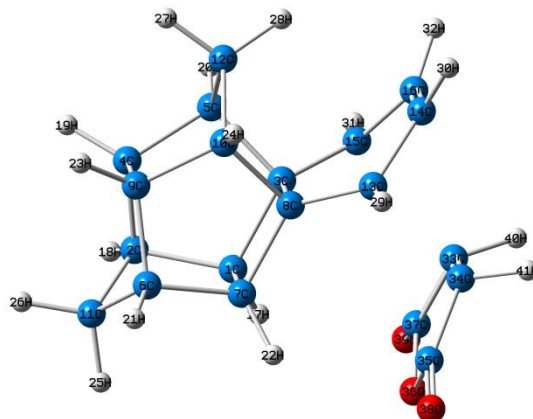



```
%chk=TS4A.chk
# opt=(calcfc,ts) freq rb3lyp/6-31+g(d,p)
```

TS4A

0	1			
C	1.80890000	-0.78610000	-1.16950000	
C	3.14850000	-1.14070000	-0.48460000	
C	0.68150000	-0.78680000	-0.08210000	
C	2.82450000	-0.79640000	0.98850000	
C	1.33960000	-1.14440000	1.28250000	
C	3.14850000	1.14070000	-0.48460000	
C	1.80890000	0.78610000	-1.16950000	
C	0.68150000	0.78680000	-0.08210000	
C	2.82450000	0.79640000	0.98850000	
C	1.33960000	1.14440000	1.28250000	
C	4.08890000	0.00000000	-0.92800000	
C	0.93520000	0.00000000	2.24110000	
C	-0.46020000	1.44930000	-0.74110000	
C	-1.09490000	0.67090000	-1.80300000	
C	-0.46020000	-1.44930000	-0.74110000	
C	-1.09490000	-0.67090000	-1.80300000	
H	1.60910000	-1.29410000	-2.11560000	
H	3.50290000	-2.16140000	-0.65370000	
H	3.52400000	-1.22140000	1.71420000	
H	1.16790000	-2.16610000	1.63640000	
H	3.50290000	2.16140000	-0.65380000	
H	1.60910000	1.29410000	-2.11570000	
H	3.52400000	1.22140000	1.71420000	
H	1.16790000	2.16610000	1.63640000	
H	4.28940000	0.00000000	-2.00600000	
H	5.04810000	0.00000000	-0.39680000	
H	1.53840000	0.00000000	3.15660000	
H	-0.11270000	0.00000000	2.54720000	
H	-0.50350000	2.54140000	-0.77860000	
H	-1.35590000	1.27230000	-2.66840000	
H	-0.50350000	-2.54140000	-0.77860000	
H	-1.35590000	-1.27230000	-2.66840000	
C	-2.00170000	-0.63710000	0.83570000	

C	-2.00170000	0.63710000	0.83570000
C	-3.17660000	1.14850000	0.22950000
O	-3.94510000	0.00000000	0.07530000
C	-3.17660000	-1.14850000	0.22950000
O	-3.65620000	2.24060000	0.10250000
O	-3.65620000	-2.24060000	0.10250000
H	-1.78520000	-1.06590000	1.81840000
H	-1.78520000	1.06590000	1.81840000

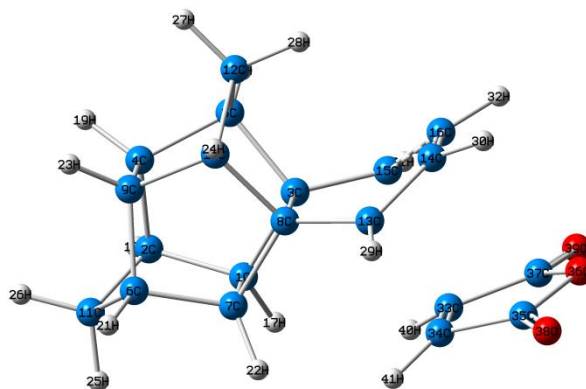


```
%chk=TS4B.chk
# opt=(calcfc,ts) freq rb3lyp/6-31+g(d,p)
```

TS4B

```
0 1
C -0.53020000 -1.09920000 -0.78660000
C -1.97010000 -1.53800000 -1.13950000
C -0.47440000 0.47280000 -0.78580000
C -2.76460000 -0.25910000 -0.79670000
C -1.90620000 0.98560000 -1.14170000
C -1.97010000 -1.53800000 1.13950000
C -0.53020000 -1.09920000 0.78660000
C -0.47440000 0.47280000 0.78580000
C -2.76460000 -0.25910000 0.79670000
C -1.90620000 0.98560000 1.14170000
C -2.33050000 -2.51390000 0.00000000
C -2.29520000 1.95390000 0.00000000
C 0.41540000 1.40510000 1.45000000
C 0.70570000 2.64100000 0.67080000
C 0.41540000 1.40510000 -1.45000000
C 0.70570000 2.64100000 -0.67080000
H 0.24080000 -1.66460000 -1.30830000
H -2.10120000 -1.90670000 -2.16060000
H -3.77120000 -0.22710000 -1.22360000
H -2.02590000 1.35780000 -2.16440000
H -2.10120000 -1.90670000 2.16060000
H 0.24080000 -1.66460000 1.30830000
H -3.77120000 -0.22710000 1.22360000
H -2.02590000 1.35780000 2.16440000
```

H	-1.71920000	-3.42380000	0.00000000
H	-3.38760000	-2.80550000	0.00000000
H	-3.37250000	2.16160000	0.00000000
H	-1.76640000	2.90490000	0.00000000
H	0.44230000	1.44520000	2.54250000
H	0.66320000	3.54460000	1.27190000
H	0.44230000	1.44520000	-2.54250000
H	0.66320000	3.54460000	-1.27190000
C	2.43750000	0.52640000	-0.63680000
C	2.43750000	0.52640000	0.63680000
C	2.48030000	-0.74710000	1.15290000
O	2.70140000	-1.49980000	0.00000000
C	2.48030000	-0.74710000	-1.15290000
O	2.64330000	-1.22120000	2.24280000
O	2.64330000	-1.22120000	-2.24280000
H	3.23920000	1.15470000	-1.03940000
H	3.23920000	1.15470000	1.03940000

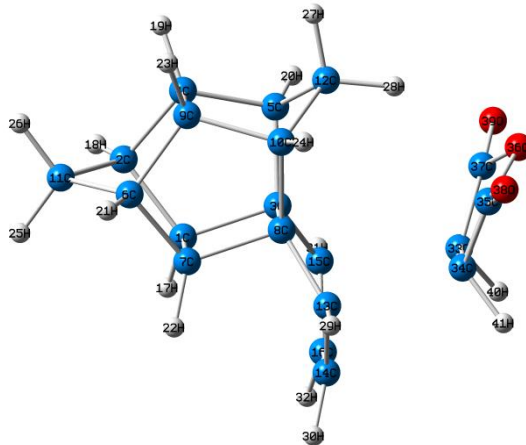


```
%chk=TS4C.chk
# opt=(calcfc,ts) freq rb3lyp/6-31+g(d,p)
```

TS4C

0	1			
C	1.30210000	-0.79690000	-1.18990000	
C	2.81050000	-1.14670000	-1.09040000	
C	0.69970000	-0.79460000	0.26810000	
C	3.11420000	-0.79920000	0.39230000	
C	1.87120000	-1.14770000	1.25520000	
C	2.81030000	1.14900000	-1.08830000	
C	1.30200000	0.79920000	-1.18830000	
C	0.69970000	0.79400000	0.26970000	
C	3.11410000	0.79840000	0.39380000	
C	1.87120000	1.14520000	1.25740000	
C	3.49360000	0.00190000	-1.88000000	
C	1.81950000	-0.00220000	2.29490000	
C	-0.61960000	1.38810000	0.66040000	
C	-1.38560000	0.70380000	1.59860000	
C	-0.61950000	-1.38960000	0.65760000	
C	-1.38570000	-0.70720000	1.59710000	
H	0.76240000	-1.30790000	-1.98530000	

H	3.07080000	-2.16360000	-1.38900000
H	4.04640000	-1.22660000	0.76800000
H	1.84450000	-2.16680000	1.64490000
H	3.07060000	2.16640000	-1.38480000
H	0.76210000	1.31180000	-1.98250000
H	4.04630000	1.22520000	0.77040000
H	1.84440000	2.16350000	1.64910000
H	3.23140000	0.00290000	-2.94350000
H	4.58310000	0.00190000	-1.76900000
H	2.69180000	-0.00280000	2.95760000
H	0.90160000	-0.00280000	2.88650000
H	-0.77450000	2.45440000	0.51680000
H	-2.15990000	1.22580000	2.15010000
H	-0.77430000	-2.45570000	0.51200000
H	-2.16000000	-1.23030000	2.14750000
C	-1.87100000	-0.69030000	-1.14370000
C	-1.87080000	0.69250000	-1.14220000
C	-3.12650000	1.16720000	-0.51980000
O	-3.81260000	0.00020000	-0.03920000
C	-3.12670000	-1.16600000	-0.52200000
O	-3.58140000	2.28370000	-0.37020000
O	-3.58180000	-2.28280000	-0.37460000
H	-1.29820000	-1.33970000	-1.78150000
H	-1.29810000	1.34300000	-1.77900000

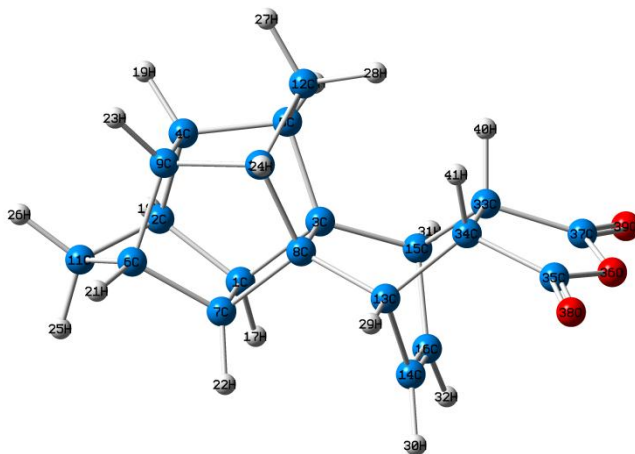


```
%chk=TS4D.chk
# opt=(calcf,ts) freq rb3lyp/6-31+g(d,p)
```

TS4D

0	1		
C	-1.94100000	0.95330000	0.78570000
C	-2.96610000	-0.14480000	1.14100000
C	-0.50150000	0.32340000	0.78700000
C	-2.15660000	-1.41420000	0.79750000
C	-0.66000000	-1.18560000	1.14600000
C	-2.96610000	-0.14480000	-1.14100000
C	-1.94100000	0.95330000	-0.78570000
C	-0.50150000	0.32340000	-0.78700000
C	-2.15660000	-1.41420000	-0.79750000

C	-0.66000000	-1.18560000	-1.14600000
C	-4.00160000	-0.04900000	0.00000000
C	0.02740000	-1.96040000	0.00000000
C	0.28360000	1.32930000	-1.45260000
C	0.41810000	2.60180000	-0.67070000
C	0.28360000	1.32930000	1.45260000
C	0.41810000	2.60180000	0.67070000
H	-2.08160000	1.91080000	1.29230000
H	-3.35690000	-0.10580000	2.16170000
H	-2.56300000	-2.33700000	1.22150000
H	-0.37390000	-1.46180000	2.16480000
H	-3.35690000	-0.10580000	-2.16170000
H	-2.08160000	1.91080000	-1.29230000
H	-2.56300000	-2.33700000	-1.22150000
H	-0.37390000	-1.46180000	-2.16480000
H	-4.55960000	0.89520000	0.00000000
H	-4.72070000	-0.87670000	0.00000000
H	-0.26340000	-3.01760000	0.00000000
H	1.11110000	-1.94710000	0.00000000
H	0.29890000	1.37750000	-2.54520000
H	0.27220000	3.49390000	-1.27270000
H	0.29890000	1.37750000	2.54520000
H	0.27220000	3.49390000	1.27270000
C	2.40780000	0.74340000	0.63600000
C	2.40780000	0.74340000	-0.63600000
C	2.68200000	-0.48470000	-1.15370000
O	3.15280000	-1.11970000	0.00000000
C	2.68200000	-0.48470000	1.15370000
O	2.85340000	-0.96500000	-2.23860000
O	2.85340000	-0.96500000	2.23860000
H	3.10680000	1.49210000	1.02690000
H	3.10680000	1.49210000	-1.02690000

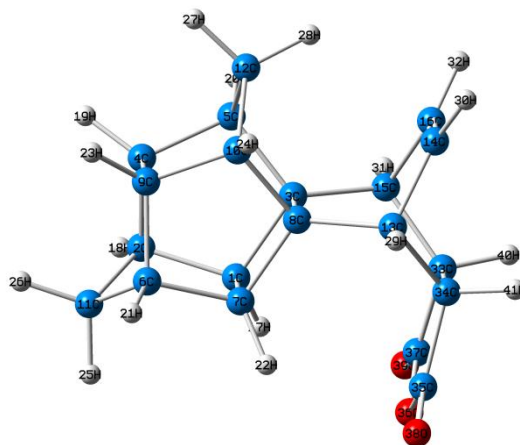


%chk=URUN4A.chk
 # opt=calcfreq freq rb3lyp/6-31+g(d,p)

URUN4A

0 1

C	-1.19920000	-2.39050000	0.49270000
C	-1.53400000	-2.89860000	1.91560000
C	-1.25880000	-0.83650000	0.51110000
C	-1.24620000	-1.65230000	2.77670000
C	-1.63180000	-0.40100000	1.95220000
C	0.70910000	-2.81390000	1.93430000
C	0.36060000	-2.33150000	0.50560000
C	0.30250000	-0.77750000	0.52410000
C	0.31380000	-1.59330000	2.78960000
C	0.61760000	-0.31610000	1.97090000
C	-0.37800000	-3.84620000	2.27300000
C	-0.54660000	0.58660000	2.41180000
C	0.81870000	-0.00550000	-0.71500000
C	0.20820000	-0.66900000	-1.93130000
C	-1.81120000	-0.10490000	-0.73690000
C	-1.13220000	-0.71960000	-1.94250000
H	-1.65190000	-2.90810000	-0.35610000
H	-2.57220000	-3.29950000	1.99500000
H	-1.68780000	-1.68780000	3.80170000
H	-2.69670000	-0.08290000	2.04390000
H	1.77310000	-3.13540000	2.03110000
H	0.86500000	-2.81300000	-0.33510000
H	0.73980000	-1.59610000	3.82190000
H	1.65380000	0.08150000	2.08010000
H	-0.33840000	-4.74940000	1.61920000
H	-0.37560000	-4.14440000	3.34790000
H	-0.56240000	0.76410000	3.51320000
H	-0.57960000	1.57400000	1.90600000
H	1.93370000	-0.01180000	-0.74420000
H	0.83530000	-1.06930000	-2.74530000
H	-2.92180000	-0.19530000	-0.78460000
H	-1.71370000	-1.16560000	-2.76650000
C	-1.32530000	1.35990000	-0.73490000
C	0.22380000	1.41840000	-0.72200000
C	0.57700000	2.19900000	-1.97210000
O	-0.57850000	2.52900000	-2.57030000
C	-1.71550000	2.11240000	-1.99110000
O	1.67470000	2.47610000	-2.39320000
O	-2.82390000	2.30610000	-2.43070000
H	-1.77940000	1.92800000	0.11040000
H	0.61960000	2.01860000	0.13040000

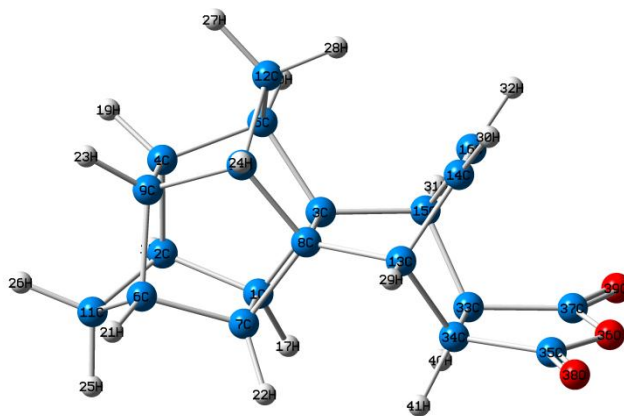


```
%chk=URUN4B.chk
# opt=calcfreq rb3lyp/6-31+g(d,p)
```

URUN4B

```
0 1
C -1.19790000 -2.45050000 0.52020000
C -1.53250000 -2.91560000 1.95840000
C -1.25670000 -0.89750000 0.48540000
C -1.24530000 -1.64690000 2.78350000
C -1.62600000 -0.42380000 1.91900000
C 0.70820000 -2.83100000 1.97710000
C 0.36340000 -2.39150000 0.53320000
C 0.30540000 -0.83850000 0.49840000
C 0.31240000 -1.58800000 2.79650000
C 0.61410000 -0.33920000 1.93760000
C -0.37820000 -3.85400000 2.34360000
C -0.54590000 0.58440000 2.34420000
C 0.82050000 -0.02430000 -0.71670000
C 0.12360000 1.32080000 -0.63470000
C -1.81150000 -0.12370000 -0.73860000
C -1.21940000 1.27010000 -0.64590000
H -1.65150000 -3.00720000 -0.29810000
H -2.57090000 -3.31370000 2.04970000
H -1.68930000 -1.65040000 3.80810000
H -2.69080000 -0.10300000 2.00380000
H 1.77200000 -3.14960000 2.08580000
H 0.87120000 -2.91190000 -0.27710000
H 0.73830000 -1.55870000 3.82830000
H 1.65000000 0.06100000 2.03990000
H -0.33820000 -4.77510000 1.71520000
H -0.37710000 -4.12180000 3.42650000
H -0.56320000 0.80070000 3.43870000
H -0.57790000 1.55250000 1.79850000
H 1.93190000 0.06380000 -0.68780000
H 0.69410000 2.26260000 -0.57620000
H -2.92670000 -0.11980000 -0.72820000
H -1.86030000 2.16620000 -0.59750000
C -1.23620000 -0.61530000 -2.08600000
C 0.30640000 -0.55700000 -2.07320000
```

C	0.74060000	-1.93100000	-2.52510000
O	-0.38190000	-2.63130000	-2.76660000
C	-1.55790000	-2.01780000	-2.54420000
O	1.86340000	-2.35770000	-2.65340000
O	-2.64310000	-2.52790000	-2.69090000
H	-1.63430000	0.03940000	-2.90050000
H	0.66740000	0.12630000	-2.88140000

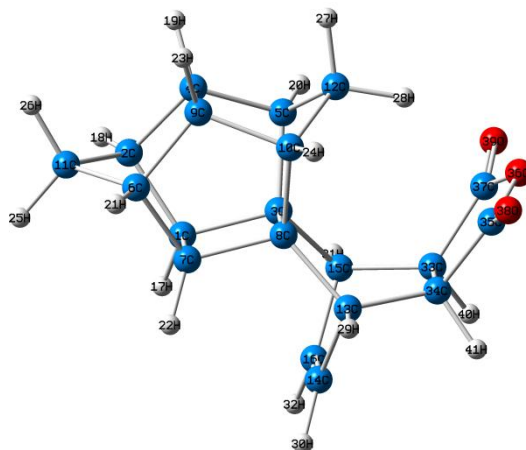


%chk=URUN4C.chk
 # opt=calcfreq freq rb3lyp/6-31+g(d,p)

URUN4C

0	1			
C		-1.19850000	-2.42440000	0.49700000
C		-1.53310000	-2.90750000	1.92940000
C		-1.25820000	-0.87110000	0.49020000
C		-1.24540000	-1.64830000	2.77180000
C		-1.62760000	-0.41230000	1.92590000
C		0.70860000	-2.82280000	1.94810000
C		0.36240000	-2.36540000	0.51000000
C		0.30480000	-0.81210000	0.50320000
C		0.31280000	-1.58940000	2.78480000
C		0.61470000	-0.32760000	1.94450000
C		-0.37810000	-3.85000000	2.30280000
C		-0.54630000	0.59420000	2.35210000
C		0.81750000	-0.00750000	-0.71740000
C		0.12240000	1.33550000	-0.67470000
C		-1.80980000	-0.10670000	-0.73920000
C		-1.21880000	1.28480000	-0.68590000
H		-1.65140000	-2.96230000	-0.33740000
H		-2.57130000	-3.30690000	2.01580000
H		-1.68820000	-1.66590000	3.79670000
H		-2.69250000	-0.09270000	2.01340000
H		1.77250000	-3.14280000	2.05190000
H		0.86840000	-2.86720000	-0.31640000
H		0.73860000	-1.57420000	3.81690000
H		1.65090000	0.07130000	2.04950000
H		-0.33820000	-4.76350000	1.66350000
H		-0.37640000	-4.13090000	3.38230000

H	-0.56360000	0.80960000	3.44670000
H	-0.57820000	1.55960000	1.80030000
H	1.92870000	0.08290000	-0.68840000
H	0.69250000	2.27890000	-0.64300000
H	-2.92500000	-0.10050000	-0.72870000
H	-1.85880000	2.18250000	-0.66430000
C	-1.23480000	-0.70730000	-2.04140000
C	0.31120000	-0.64890000	-2.02850000
C	0.66420000	0.16500000	-3.25730000
O	-0.49080000	0.49230000	-3.85790000
C	-1.62770000	0.07850000	-3.27640000
O	1.76000000	0.49300000	-3.64550000
O	-2.73860000	0.32310000	-3.68290000
H	-1.60340000	-1.74550000	-2.21570000
H	0.75990000	-1.65630000	-2.19610000

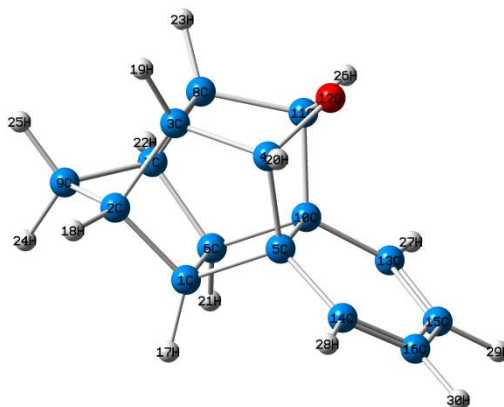


```
%chk=URUN4D.chk
# opt=calcfreq rb3lyp/6-31+g(d,p)
```

URUN4D

0 1			
C	-1.19930000	-2.37720000	0.50790000
C	-1.53160000	-2.96270000	1.89980000
C	-1.25860000	-0.82120000	0.59430000
C	-1.24380000	-1.76260000	2.81930000
C	-1.63570000	-0.47110000	2.05900000
C	0.71180000	-2.87800000	1.91850000
C	0.35950000	-2.31830000	0.52090000
C	0.29970000	-0.76230000	0.60720000
C	0.31900000	-1.70360000	2.83230000
C	0.62490000	-0.38570000	2.07780000
C	-0.37430000	-3.92680000	2.20470000
C	-0.54340000	0.45890000	2.60830000
C	0.82240000	0.02360000	-0.62390000
C	0.20850000	-0.66360000	-1.83410000
C	-1.81850000	-0.07610000	-0.64580000
C	-1.13450000	-0.71430000	-1.84520000
H	-1.65020000	-2.85840000	-0.36290000
H	-2.56970000	-3.36750000	1.95900000

H	-1.68340000	-1.85270000	3.84190000
H	-2.69970000	-0.15690000	2.17100000
H	1.77630000	-3.20330000	1.99520000
H	0.85980000	-2.76360000	-0.34200000
H	0.74710000	-1.76090000	3.86220000
H	1.66020000	0.00780000	2.20730000
H	-0.33570000	-4.79450000	1.50430000
H	-0.36980000	-4.28100000	3.26250000
H	-0.55570000	0.54030000	3.72140000
H	-0.57890000	1.48690000	2.21460000
H	1.93730000	0.01860000	-0.65100000
H	0.83610000	-1.07740000	-2.64100000
H	-2.92920000	-0.16520000	-0.69140000
H	-1.71560000	-1.17380000	-2.66220000
C	-1.32290000	1.38050000	-0.77290000
C	0.22050000	1.43880000	-0.76010000
C	0.55070000	2.49400000	0.26570000
O	-0.62410000	3.02570000	0.65560000
C	-1.74880000	2.40720000	0.24660000
O	1.63440000	2.82300000	0.68520000
O	-2.86100000	2.65320000	0.64780000
H	-1.70720000	1.79450000	-1.73830000
H	0.58840000	1.88120000	-1.71920000

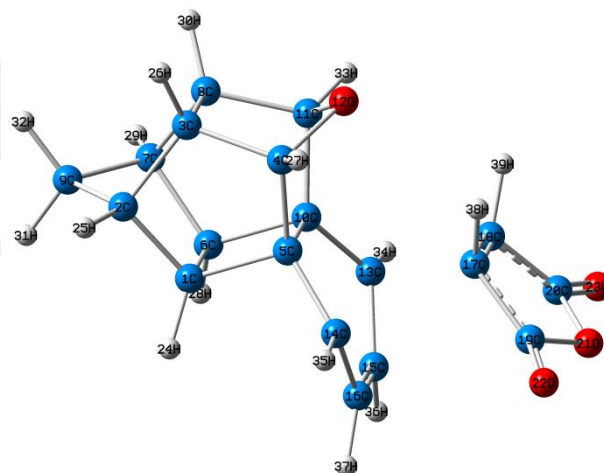


```
%chk=OHHD.chk
# opt=calcfc freq rb3lyp/6-31+g(d,p)
```

OHHD

0 1			
C	-2.24570000	0.95630000	-0.78080000
C	-3.00240000	-0.35250000	-1.12220000
C	-1.96180000	-1.44080000	-0.77750000
C	-0.56260000	-0.87020000	-1.06930000
C	-0.72720000	0.63840000	-0.77760000
C	-2.24570000	0.95630000	0.78080000
C	-3.00240000	-0.35250000	1.12220000
C	-1.96180000	-1.44080000	0.77750000
C	-4.04230000	-0.50250000	0.00000000
C	-0.72720000	0.63840000	0.77760000
C	-0.56260000	-0.87020000	1.06930000

O	0.22230000	-1.35270000	0.00000000
C	0.21130000	1.61170000	1.41500000
C	0.21130000	1.61170000	-1.41500000
C	0.99180000	2.41000000	0.67130000
C	0.99180000	2.41000000	-0.67130000
H	-2.56960000	1.88440000	-1.25770000
H	-3.37420000	-0.37080000	-2.17400000
H	-2.16340000	-2.44640000	-1.21850000
H	-0.11840000	-1.09050000	-2.06760000
H	-2.56960000	1.88440000	1.25770000
H	-3.37420000	-0.37080000	2.17400000
H	-2.16340000	-2.44640000	1.21850000
H	-4.80300000	0.31370000	0.00000000
H	-4.54290000	-1.49950000	0.00000000
H	-0.11840000	-1.09050000	2.06760000
H	0.25340000	1.67290000	2.51540000
H	0.25340000	1.67290000	-2.51540000
H	1.66600000	3.11060000	1.19460000
H	1.66600000	3.11060000	-1.19460000

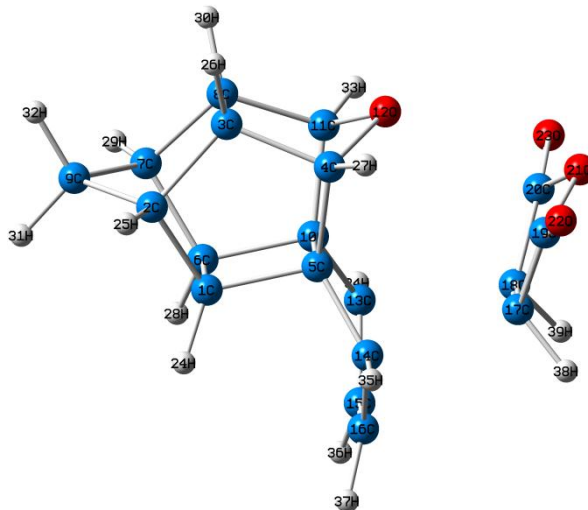


```
%chk=TS5A.chk
# opt=(calcfc,ts) freq rb3lyp/6-31+g(d,p)
```

TS5A

0	1		
C	1.85540000	-0.78650000	1.16340000
C	3.16250000	-1.14050000	0.40750000
C	2.77820000	-0.79210000	-1.05110000
C	1.27330000	-1.08640000	-1.26530000
C	0.68020000	-0.78540000	0.13670000
C	1.85540000	0.78650000	1.16340000
C	3.16250000	1.14050000	0.40750000
C	2.77820000	0.79210000	-1.05110000
C	4.12090000	0.00000000	0.81160000
C	0.68020000	0.78540000	0.13670000
C	1.27330000	1.08640000	-1.26530000
O	0.80690000	0.00000000	-2.09330000
C	-0.48190000	1.44220000	0.77820000

C	-0.48190000	-1.44220000	0.77820000
C	-1.10720000	0.67090000	1.84430000
C	-1.10720000	-0.67090000	1.84430000
C	-1.94350000	-0.64380000	-0.80820000
C	-1.94350000	0.64380000	-0.80820000
C	-3.15100000	-1.14920000	-0.25880000
C	-3.15100000	1.14920000	-0.25880000
O	-3.92490000	0.00000000	-0.13080000
O	-3.63440000	-2.24120000	-0.14260000
O	-3.63440000	2.24120000	-0.14260000
H	1.70510000	-1.29480000	2.11820000
H	3.52570000	-2.16050000	0.55970000
H	3.42580000	-1.22490000	-1.81650000
H	1.01280000	-2.03730000	-1.73390000
H	1.70510000	1.29480000	2.11820000
H	3.52570000	2.16050000	0.55970000
H	3.42580000	1.22490000	-1.81650000
H	4.36360000	0.00000000	1.88120000
H	5.05730000	0.00000000	0.24200000
H	1.01280000	2.03730000	-1.73390000
H	-0.52500000	2.53430000	0.81630000
H	-0.52500000	-2.53430000	0.81630000
H	-1.38180000	1.27200000	2.70570000
H	-1.38180000	-1.27200000	2.70570000
H	-1.68410000	-1.05050000	-1.78940000
H	-1.68410000	1.05050000	-1.78940000

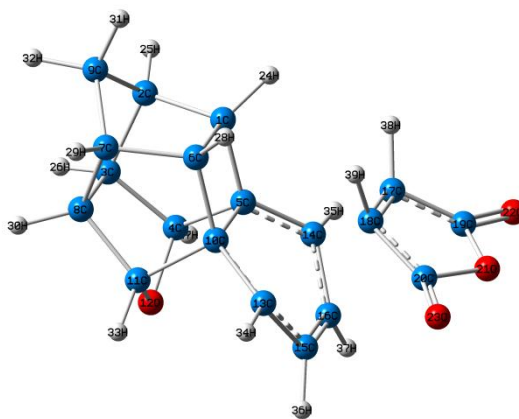


```
%chk=TS5B.chk
# opt=(calcf,ts) freq rb3lyp/6-31+g(d,p)
```

TS5B

0	1		
C	-1.95910000	0.94890000	-0.78660000
C	-2.90810000	-0.22510000	-1.14060000
C	-2.02540000	-1.44720000	-0.79190000
C	-0.54620000	-1.10570000	-1.08910000
C	-0.49090000	0.41430000	-0.78610000

C	-1.95910000	0.94890000	0.78660000
C	-2.90810000	-0.22510000	1.14060000
C	-2.02540000	-1.44720000	0.79190000
C	-3.94750000	-0.19120000	0.00000000
C	-0.49090000	0.41430000	0.78610000
C	-0.54620000	-1.10570000	1.08910000
O	0.18770000	-1.70240000	0.00000000
C	0.32970000	1.41420000	1.44510000
C	0.32970000	1.41420000	-1.44510000
C	0.47790000	2.67200000	0.67070000
C	0.47790000	2.67200000	-0.67070000
C	2.36310000	0.69810000	-0.64340000
C	2.36310000	0.69810000	0.64340000
C	2.53880000	-0.57560000	-1.14360000
C	2.53880000	-0.57560000	1.14360000
O	2.97780000	-1.23120000	0.00000000
O	2.65160000	-1.06690000	-2.23280000
O	2.65160000	-1.06690000	2.23280000
H	-2.16510000	1.89370000	-1.29420000
H	-3.30140000	-0.21310000	-2.16070000
H	-2.35370000	-2.39420000	-1.22520000
H	-0.13160000	-1.45070000	-2.03640000
H	-2.16510000	1.89370000	1.29420000
H	-3.30140000	-0.21310000	2.16070000
H	-2.35370000	-2.39420000	1.22520000
H	-4.55850000	0.71990000	0.00000000
H	-4.61700000	-1.05900000	0.00000000
H	-0.13160000	-1.45070000	2.03640000
H	0.34590000	1.46240000	2.53770000
H	0.34590000	1.46230000	-2.53770000
H	0.36020000	3.56860000	1.27200000
H	0.36020000	3.56860000	-1.27200000
H	3.12190000	1.38270000	-1.03920000
H	3.12190000	1.38270000	1.03920000

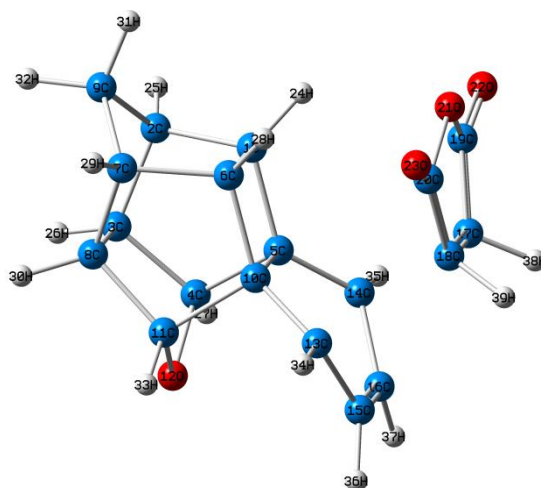


%chk=TS5C.chk
 # opt=(calcfc,ts) freq rb3lyp/6-31+g(d,p)

TS5C

0 1

C	-1.94280000	0.97750000	-0.79430000
C	-2.87690000	-0.20030000	-1.14820000
C	-2.00790000	-1.42780000	-0.79190000
C	-0.52690000	-1.06720000	-1.10910000
C	-0.48360000	0.45360000	-0.80260000
C	-1.94310000	0.97760000	0.79380000
C	-2.87730000	-0.20010000	1.14760000
C	-2.00810000	-1.42760000	0.79190000
C	-3.90840000	-0.16920000	-0.00040000
C	-0.48390000	0.45380000	0.80270000
C	-0.52730000	-1.06700000	1.10950000
O	0.19290000	-1.66220000	0.00040000
C	0.72009218	0.91892730	1.45114646
C	0.72068763	0.91868618	-1.45071972
C	1.92690000	0.73980000	0.67260000
C	1.92720000	0.73970000	-0.67180000
C	0.44241237	3.08461382	-0.63818028
C	0.44230782	3.08467270	0.63795354
C	1.63630000	3.63230000	-1.14230000
C	1.63590000	3.63260000	1.14250000
O	2.24920000	4.15490000	0.00010000
O	2.09360000	4.00790000	-2.20900000
O	2.09290000	4.00840000	2.20920000
H	-2.16280000	1.92670000	-1.30590000
H	-3.28700000	-0.19060000	-2.17410000
H	-2.34560000	-2.38060000	-1.23870000
H	-0.08850000	-1.42350000	-2.05700000
H	-2.16330000	1.92690000	1.30520000
H	-3.28770000	-0.19010000	2.17340000
H	-2.34600000	-2.38040000	1.23870000
H	-4.52350000	0.75780000	-0.00060000
H	-4.57480000	-1.06010000	-0.00050000
H	-0.08920000	-1.42310000	2.05760000
H	0.77919218	0.92482730	2.56764646
H	0.78008763	0.92428618	-2.56721972
H	2.73910000	0.37900000	1.31020000
H	2.73960000	0.37880000	-1.30910000
H	-0.50538763	3.52571382	-1.04258028
H	-0.50569218	3.52587270	1.04195354

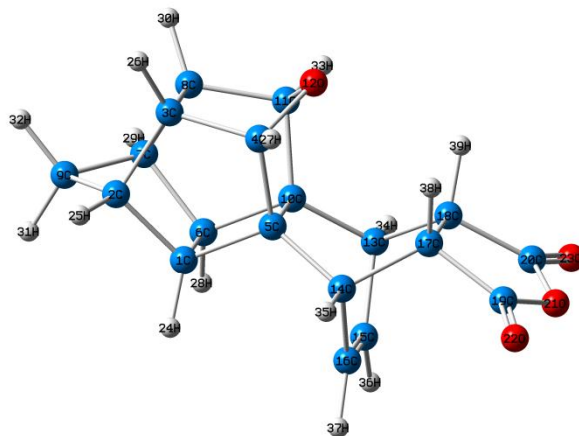


```
%chk=TS5D.chk
# opt=(calcf,ts) freq rb3lyp/6-31+g(d,p)
```

TS5D

0	1			
C		-1.10360000	0.56910000	0.78670000
C		-1.48150000	2.03120000	1.13980000
C		-0.17810000	2.78220000	0.79270000
C		1.03540000	1.86600000	1.08230000
C		0.46040000	0.44570000	0.78310000
C		-1.10360000	0.56910000	-0.78670000
C		-1.48150000	2.03120000	-1.13980000
C		-0.17810000	2.78220000	-0.79270000
C		-2.44570000	2.42310000	0.00000000
C		0.46040000	0.44570000	-0.78310000
C		1.03540000	1.86600000	-1.08230000
O		1.94130000	2.13420000	0.00000000
C		1.38240000	-0.46270000	-1.44170000
C		1.38240000	-0.46270000	1.44170000
C		2.62480000	-0.71290000	-0.67010000
C		2.62480000	-0.71290000	0.67010000
C		0.51060000	-2.43620000	0.64480000
C		0.51060000	-2.43620000	-0.64480000
C		-0.77820000	-2.46820000	1.15280000
C		-0.77820000	-2.46820000	-1.15280000
O		-1.53710000	-2.66940000	0.00000000
O		-1.25800000	-2.61120000	2.24280000
O		-1.25800000	-2.61120000	-2.24280000
H		-1.70150000	-0.17850000	1.30630000
H		-1.84560000	2.17700000	2.16020000
H		-0.08830000	3.78030000	1.22650000
H		1.55150000	2.00580000	2.03390000
H		-1.70150000	-0.17850000	-1.30630000
H		-1.84560000	2.17700000	-2.16020000
H		-0.08830000	3.78030000	-1.22650000
H		-3.37380000	1.83900000	0.00000000
H		-2.70380000	3.48840000	0.00000000
H		1.55150000	2.00580000	-2.03390000

H	1.42060000	-0.48980000	-2.53440000
H	1.42060000	-0.48980000	2.53440000
H	3.52600000	-0.63750000	-1.27030000
H	3.52600000	-0.63750000	1.27030000
H	1.12770000	-3.24480000	1.04980000
H	1.12770000	-3.24480000	-1.04980000

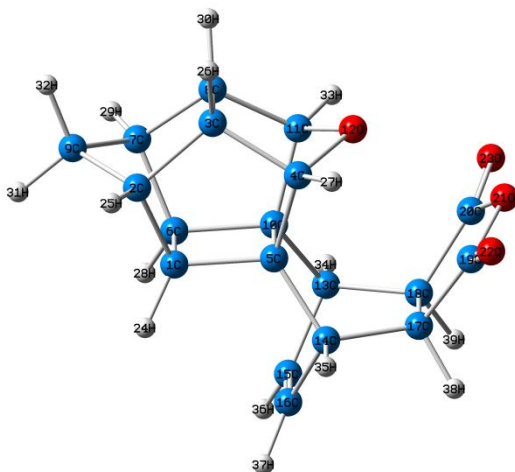


```
%chk=URUN5A.chk
# opt=calcfreq rb3lyp/6-31+g(d,p)
```

URUN5A

```
0 1
C -1.07650000 -1.94460000 0.27710000
C -1.41130000 -2.40400000 -1.16470000
C -1.08400000 -1.14810000 -2.00230000
C -1.39360000 0.09180000 -1.14460000
C -1.09730000 -0.39280000 0.29240000
C 0.48570000 -1.92350000 0.27710000
C 0.83280000 -2.37370000 -1.16470000
C 0.47170000 -1.12710000 -2.00230000
C -0.27600000 -3.37160000 -1.53610000
C 0.46470000 -0.37170000 0.29240000
C 0.74780000 0.12070000 -1.14460000
O -0.33460000 0.97270000 -1.45290000
C 0.98810000 0.40710000 1.52060000
C -1.64150000 0.37160000 1.52060000
C 0.35200000 -0.21130000 2.74510000
C -0.98890000 -0.22940000 2.74510000
C -1.12060000 1.82320000 1.45500000
C 0.42820000 1.84420000 1.45500000
C -1.50470000 2.64770000 2.66600000
C 0.78990000 2.67860000 2.66600000
O -0.36280000 3.06690000 3.23440000
O -2.61200000 2.88780000 3.08450000
O 1.89030000 2.94850000 3.08450000
H -1.55010000 -2.46860000 1.11030000
H -2.45800000 -2.77730000 -1.26330000
H -1.52460000 -1.13440000 -3.02780000
H -2.39860000 0.55880000 -1.26110000
```


H	0.97340000	-2.43460000	1.11030000
H	1.88930000	-2.71860000	-1.26340000
H	0.91190000	-1.10150000	-3.02790000
H	-0.26360000	-4.29070000	-0.90370000
H	-0.27230000	-3.64460000	-2.61770000
H	1.73990000	0.61460000	-1.26110000
H	2.10240000	0.37610000	1.55850000
H	-2.75450000	0.31050000	1.55850000
H	0.96210000	-0.60730000	3.57390000
H	-1.58810000	-0.64180000	3.57390000
H	-1.53470000	2.35440000	0.56450000
H	0.82780000	2.38630000	0.56450000

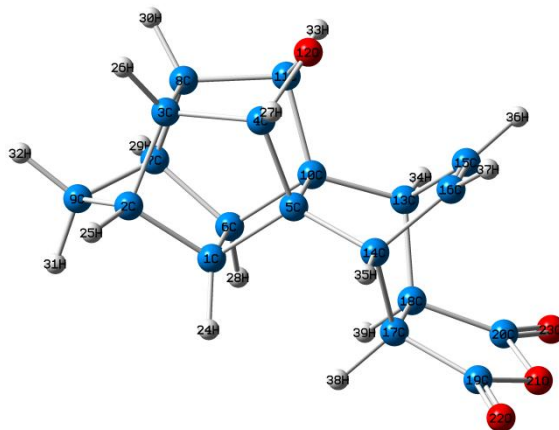


```
%chk=URUN5B.chk
# opt=calcfrc freq rb3lyp/6-31+g(d,p)
```

URUN5B

0	1			
C	-1.08900000	-1.91320000	0.27350000	
C	-1.43730000	-2.41260000	-1.14450000	
C	-1.09800000	-1.18150000	-2.01600000	
C	-1.43480000	0.09230000	-1.18770000	
C	-1.11850000	-0.36070000	0.26020000	
C	0.49740000	-1.89180000	0.27350000	
C	0.85910000	-2.38160000	-1.14450000	
C	0.48660000	-1.16010000	-2.01600000	
C	-0.27580000	-3.38020000	-1.45650000	
C	0.48500000	-0.33910000	0.26020000	
C	0.78890000	0.12230000	-1.18770000	
O	-0.33470000	0.98290000	-1.50860000	
C	0.98640000	0.40390000	1.47690000	
C	-1.63980000	0.36850000	1.47700000	
C	0.35470000	-0.26620000	2.68090000	
C	-0.99020000	-0.28430000	2.68090000	
C	-1.12190000	1.81760000	1.51060000	
C	0.42970000	1.83860000	1.51050000	
C	-1.49900000	2.69110000	0.33760000	
C	0.78300000	2.72190000	0.33760000	
O	-0.36550000	3.26130000	-0.24670000	

O	-2.57300000	3.01750000	-0.14230000
O	1.84780000	3.07720000	-0.14230000
H	-1.59020000	-2.42370000	1.11000000
H	-2.45760000	-2.81700000	-1.27110000
H	-1.54410000	-1.19030000	-3.02720000
H	-2.38760000	0.61800000	-1.38090000
H	1.01230000	-2.38860000	1.11000000
H	1.88990000	-2.75830000	-1.27110000
H	0.93290000	-1.15680000	-3.02720000
H	-0.26390000	-4.26710000	-0.78490000
H	-0.27130000	-3.71420000	-2.51770000
H	1.72720000	0.67360000	-1.38090000
H	2.10330000	0.41560000	1.52450000
H	-2.75650000	0.35000000	1.52450000
H	1.00060000	-0.68520000	3.45690000
H	-1.62450000	-0.72070000	3.45690000
H	-1.52070000	2.30950000	2.43930000
H	0.81500000	2.34110000	2.43930000

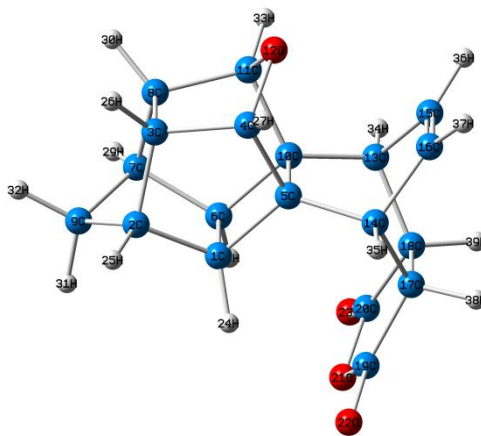


```
%chk=URUN5C.chk
# opt=calcfreq rb3lyp/6-31+g(d,p)
```

URUN5C

0	1			
C	-1.94280000	0.97750000	-0.79430000	
C	-2.87690000	-0.20030000	-1.14820000	
C	-2.00790000	-1.42780000	-0.79190000	
C	-0.52690000	-1.06720000	-1.10910000	
C	-0.48360000	0.45360000	-0.80260000	
C	-1.94310000	0.97760000	0.79380000	
C	-2.87730000	-0.20010000	1.14760000	
C	-2.00810000	-1.42760000	0.79190000	
C	-3.90840000	-0.16920000	-0.00040000	
C	-0.48390000	0.45380000	0.80270000	
C	-0.52730000	-1.06700000	1.10950000	
O	0.19290000	-1.66220000	0.00040000	
C	0.67310000	1.28540000	1.31350000	
C	0.67360000	1.28520000	-1.31320000	
C	1.92690000	0.73980000	0.67260000	

C	1.92720000	0.73970000	-0.67180000
C	0.48950000	2.71810000	-0.77570000
C	0.48930000	2.71820000	0.77560000
C	1.63630000	3.63230000	-1.14230000
C	1.63590000	3.63260000	1.14250000
O	2.24920000	4.15490000	0.00010000
O	2.09360000	4.00790000	-2.20900000
O	2.09290000	4.00840000	2.20920000
H	-2.16280000	1.92670000	-1.30590000
H	-3.28700000	-0.19060000	-2.17410000
H	-2.34560000	-2.38060000	-1.23870000
H	-0.08850000	-1.42350000	-2.05700000
H	-2.16330000	1.92690000	1.30520000
H	-3.28770000	-0.19010000	2.17340000
H	-2.34600000	-2.38040000	1.23870000
H	-4.52350000	0.75780000	-0.00060000
H	-4.57480000	-1.06010000	-0.00050000
H	-0.08920000	-1.42310000	2.05760000
H	0.73220000	1.29130000	2.43000000
H	0.73300000	1.29080000	-2.42970000
H	2.73910000	0.37900000	1.31020000
H	2.73960000	0.37880000	-1.30910000
H	-0.45830000	3.15920000	-1.18010000
H	-0.45870000	3.15940000	1.17960000

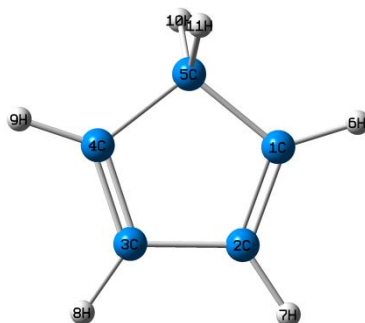


%chk=URUN5D.chk
opt=calcfreq freq rb3lyp/6-31+g(d,p)

URUN5D

0	1		
C	-2.00620000	0.96090000	-0.79460000
C	-2.90370000	-0.24480000	-1.14810000
C	-1.99870000	-1.44490000	-0.79200000
C	-0.53100000	-1.03810000	-1.10860000
C	-0.53050000	0.48680000	-0.80110000
C	-2.00620000	0.96090000	0.79460000
C	-2.90370000	-0.24480000	1.14810000
C	-1.99870000	-1.44490000	0.79200000

C	-3.93540000	-0.24290000	0.00000000
C	-0.53050000	0.48680000	0.80110000
C	-0.53100000	-1.03810000	1.10860000
O	0.20750000	-1.61200000	0.00000000
C	0.62850000	1.31310000	1.31250000
C	0.62850000	1.31310000	-1.31250000
C	1.87450000	0.73030000	0.67250000
C	1.87450000	0.73030000	-0.67250000
C	0.58800000	2.75560000	-0.77610000
C	0.58800000	2.75560000	0.77610000
C	-0.61450000	3.58620000	-1.14470000
C	-0.61450000	3.58620000	1.14470000
O	-1.26130000	4.06660000	0.00000000
O	-1.08930000	3.94910000	-2.20890000
O	-1.08930000	3.94910000	2.20890000
H	-2.26460000	1.90200000	-1.30560000
H	-3.31420000	-0.24620000	-2.17400000
H	-2.30630000	-2.40790000	-1.23860000
H	-0.08250000	-1.37870000	-2.05740000
H	-2.26460000	1.90200000	1.30560000
H	-3.31420000	-0.24620000	2.17400000
H	-2.30630000	-2.40790000	1.23860000
H	-4.57540000	0.66730000	0.00000000
H	-4.57650000	-1.15210000	0.00000000
H	-0.08250000	-1.37870000	2.05740000
H	0.67400000	1.31420000	2.42950000
H	0.67400000	1.31420000	-2.42950000
H	2.67050000	0.34150000	1.31240000
H	2.67050000	0.34150000	-1.31240000
H	1.49660000	3.29260000	-1.16570000
H	1.49660000	3.29260000	1.16570000



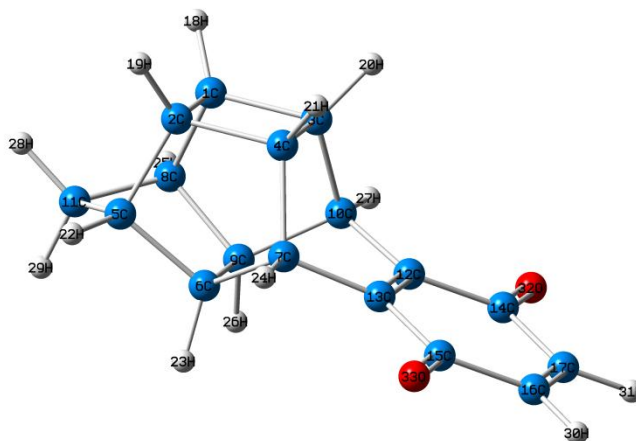
```
%chk=CP.chk
# opt freq rb3lyp/6-31g(d,p)
```

```
CP
```

```
0 1
```

C	1.18092200	-0.28142100	-0.00000300
C	0.73422900	0.99134300	0.00000000
C	-0.73504200	0.99074100	0.00000000
C	-1.18069300	-0.28239000	0.00000200

C	0.00049800	-1.21652300	0.00000000
H	2.21325100	-0.60964300	0.00000500
H	1.34665200	1.88643700	0.00000200
H	-1.34820100	1.88533100	-0.00000100
H	-2.21275300	-0.61145900	-0.00000500
H	0.00079200	-1.88057900	0.87735600
H	0.00077300	-1.88058400	-0.87735100



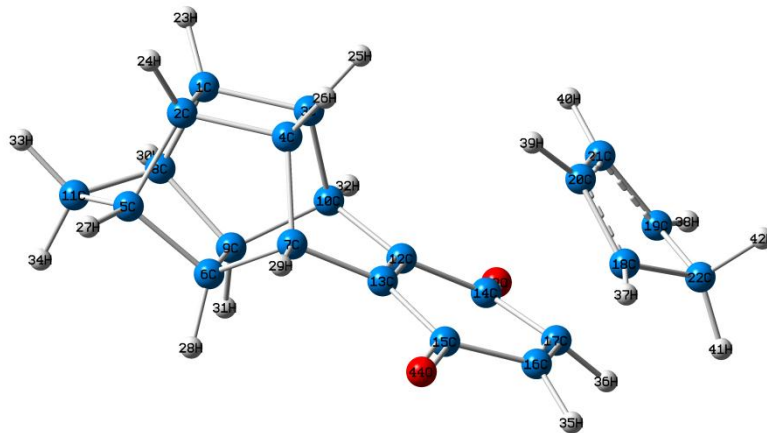
%chk=CAGEQ.chk
opt freq rb3lyp/6-31g(d,p)

CAGEQ

0 1

C	-2.48805800	0.78334500	0.98291600
C	-2.48805600	-0.78338000	0.98289200
C	-0.97263200	0.78222900	1.35850400
C	-0.97263000	-0.78227300	1.35848200
C	-2.60159500	-1.13500200	-0.52377500
C	-1.16829900	-0.79007100	-1.01360000
C	-0.21652800	-1.31275800	0.10429800
C	-2.60159600	1.13501800	-0.52374100
C	-1.16829900	0.79010400	-1.01357900
C	-0.21652800	1.31275200	0.10433900
C	-3.47152000	0.00001600	-1.09168900
C	1.13306200	0.67782900	0.00827200
C	1.13306300	-0.67783300	0.00825300
C	2.39219000	1.45288000	-0.06939400
C	2.39219600	-1.45287600	-0.06940400
C	3.65815700	-0.67121000	-0.15234600
C	3.65815400	0.67122200	-0.15233700
H	-3.18684800	1.30089100	1.64317400
H	-3.18684500	-1.30094700	1.64313400
H	-0.66915800	1.26383400	2.29017300
H	-0.66915500	-1.26390800	2.29013500
H	-2.91865500	-2.15829600	-0.73979600
H	-0.92553900	-1.20267800	-1.99619900
H	-0.14619500	-2.40336800	0.09813100
H	-2.91865800	2.15831800	-0.73972900
H	-0.92553500	1.20273900	-1.99616500

H	-0.14619000	2.40336300	0.09820700
H	-4.49284500	0.00000900	-0.69371100
H	-3.52497900	0.00003100	-2.18612000
H	4.57073600	-1.25730500	-0.21169700
H	4.57073100	1.25732300	-0.21168000
O	2.41015900	2.68004500	-0.06727800
O	2.41017200	-2.68004100	-0.06727100

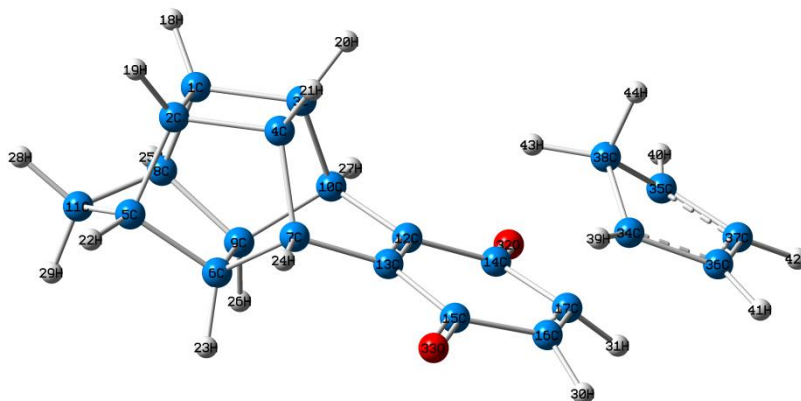


```
%chk=TS6A.chk
# opt=(calcf,ts) freq rb3lyp/6-31g(d,p)
```

TS6A

0	1			
C	3.12991700	-0.78355500	1.28978600	
C	3.12994900	0.78366200	1.28969100	
C	1.56856500	-0.78250900	1.29940300	
C	1.56859500	0.78268200	1.29930700	
C	3.59143900	1.13480000	-0.14986900	
C	2.31179300	0.78978500	-0.95974600	
C	1.12499700	1.31145400	-0.09445700	
C	3.59139200	-1.13488700	-0.14973200	
C	2.31176000	-0.78991900	-0.95965000	
C	1.12494100	-1.31143100	-0.09429500	
C	4.57020200	-0.00008500	-0.49831700	
C	-0.16674100	-0.67862400	-0.50672700	
C	-0.16670900	0.67865700	-0.50681700	
C	-1.34202800	-1.46867400	-0.94818900	
C	-1.34200800	1.46872000	-0.94823200	
C	-2.59119900	0.70454600	-1.18324100	
C	-2.59125400	-0.70447800	-1.18316000	
C	-3.64712800	1.15422100	0.70344700	
C	-3.64706400	-1.15418900	0.70305400	
C	-2.72064200	0.69951000	1.65676800	
C	-2.72067100	-0.69974700	1.65658200	
C	-4.58466700	0.00001400	0.43145600	
H	3.65617200	-1.30131600	2.09443100	
H	3.65622400	1.30150000	2.09427400	
H	1.05850000	-1.26376600	2.13696400	
H	1.05854700	1.26406200	2.13680700	
H	3.94988500	2.15826800	-0.28601300	

H	2.30308800	1.20286400	-1.97147800
H	1.05763600	2.40177500	-0.12355100
H	3.94979600	-2.15838600	-0.28575000
H	2.30303300	-1.20312200	-1.97133100
H	1.05753800	-2.40175300	-0.12325900
H	5.47042100	-0.00006700	0.12735900
H	4.87798700	-0.00015400	-1.54997200
H	-3.33540400	1.24398500	-1.76127500
H	-3.33538000	-1.24384200	-1.76132200
H	-3.91694500	2.19502000	0.56553800
H	-3.91695800	-2.19493700	0.56502400
H	-2.03006900	1.32930000	2.20516200
H	-2.03013900	-1.32968900	2.20485300
H	-5.07722900	0.00016800	-0.54167800
H	-5.36700100	-0.00018500	1.20735800
O	-1.27565900	-2.68493200	-1.11531400
O	-1.27563400	2.68500100	-1.11525100

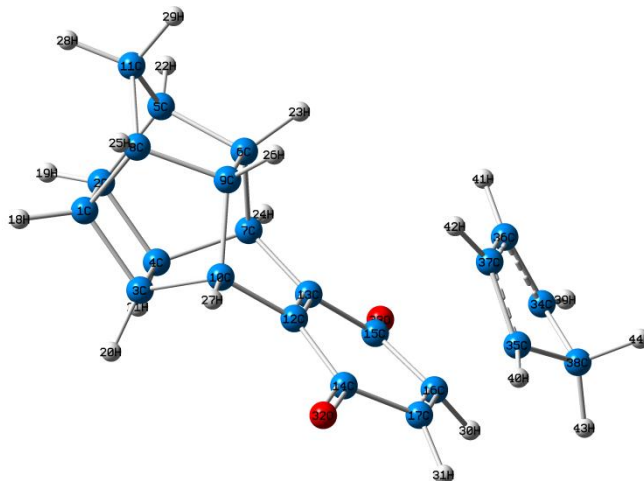


%chk=TS6B.chk
 # opt=(calcfc,ts) freq rb3lyp/6-31g(d,p)

TS6B

0	1		
C	-3.29671500	0.78353700	1.27985900
C	-3.29671500	-0.78353700	1.27985900
C	-1.73623200	0.78257100	1.33640500
C	-1.73623200	-0.78257100	1.33640500
C	-3.71554600	-1.13497800	-0.17251600
C	-2.41272800	-0.78989300	-0.94414400
C	-1.25195100	-1.31175000	-0.04427900
C	-3.71554600	1.13497800	-0.17251600
C	-2.41272800	0.78989300	-0.94414400
C	-1.25195100	1.31175000	-0.04427900
C	-4.68362200	0.00000000	-0.54969200
C	0.04954200	0.67820400	-0.42267000
C	0.04954200	-0.67820400	-0.42266900
C	1.24653500	1.46804300	-0.81146200
C	1.24653500	-1.46804300	-0.81146200
C	2.49185200	-0.70513000	-1.08408800
C	2.49185200	0.70512900	-1.08408800

H	-3.84652800	1.30117900	2.06862500
H	-3.84652900	-1.30117900	2.06862500
H	-1.25080600	1.26470200	2.18787500
H	-1.25080600	-1.26470200	2.18787400
H	-4.06969300	-2.15845800	-0.31920800
H	-2.37461900	-1.20271400	-1.95535100
H	-1.18311300	-2.40196900	-0.06946900
H	-4.06969300	2.15845800	-0.31920800
H	-2.37461900	1.20271400	-1.95535100
H	-1.18311300	2.40196900	-0.06946900
H	-5.60182500	0.00000000	0.04919200
H	-4.96023900	0.00000000	-1.60997500
H	3.20101800	-1.24691000	-1.69843100
H	3.20101900	1.24691000	-1.69843100
O	1.19451900	2.69204900	-0.92009400
O	1.19451900	-2.69204900	-0.92009300
C	3.59257500	-1.15502200	0.80000100
C	3.59257500	1.15502300	0.80000300
C	4.86123600	-0.69948300	0.40126100
C	4.86123600	0.69948400	0.40126200
C	2.92628100	-0.00000100	1.50464000
H	3.33724200	-2.19386400	0.97445900
H	3.33724100	2.19386300	0.97446200
H	5.66100100	-1.32843700	0.02678400
H	5.66100100	1.32843800	0.02678600
H	1.83733400	0.00000000	1.50836400
H	3.26466300	-0.00000200	2.55322100

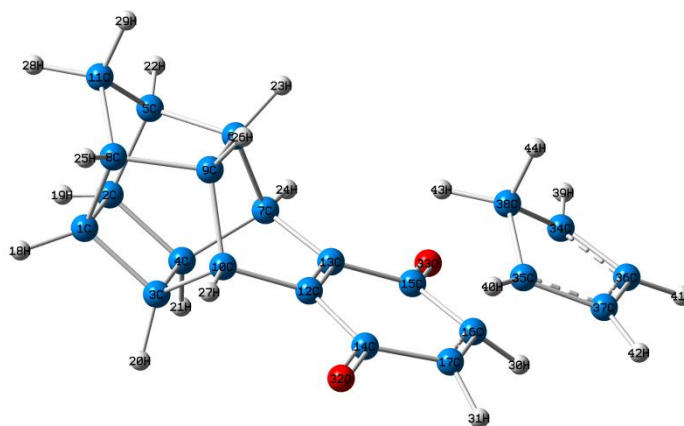


%chk=TS6C.chk
opt=(calcf,ts) freq rb3lyp/6-31g(d,p)

TS6C

0	1		
C	-3.56905000	-0.78349900	-0.56882200
C	-3.56905000	0.78349700	-0.56882300
C	-2.20849600	-0.78186700	-1.33492800
C	-2.20849600	0.78186600	-1.33492800
C	-3.27546900	1.13501900	0.91340200

C	-1.76293100	0.79065100	1.00117300
C	-1.14393200	1.31133000	-0.32882400
C	-3.27546800	-1.13501900	0.91340300
C	-1.76293000	-0.79065000	1.00117400
C	-1.14393100	-1.31133000	-0.32882200
C	-3.96147200	0.00000000	1.69358300
C	0.18356300	-0.67871900	-0.60411000
C	0.18356300	0.67872000	-0.60411000
C	1.39056800	-1.46812000	-0.95076500
C	1.39056800	1.46812100	-0.95076500
C	2.65569700	0.70458800	-1.07729700
C	2.65569800	-0.70458700	-1.07729700
H	-4.41917800	-1.30123100	-1.01774400
H	-4.41917900	1.30122800	-1.01774500
H	-2.16365700	-1.26458500	-2.31309000
H	-2.16365700	1.26458200	-2.31309200
H	-3.52347400	2.15830300	1.20666800
H	-1.26893000	1.20273100	1.88556800
H	-1.07375400	2.40166600	-0.34856300
H	-3.52347200	-2.15830300	1.20667000
H	-1.26892900	-1.20272800	1.88556900
H	-1.07375300	-2.40166600	-0.34856100
H	-5.05210600	0.00000000	1.58367500
H	-3.71992900	0.00000100	2.76259000
H	3.44517100	1.24409700	-1.59169200
H	3.44517000	-1.24409500	-1.59169300
O	1.33723800	-2.68324400	-1.13026100
O	1.33723800	2.68324500	-1.13026100
C	3.55284100	1.15420500	0.88886700
C	3.55283900	-1.15420500	0.88886200
C	2.55150000	0.69957500	1.76335800
C	2.55149900	-0.69957700	1.76335600
C	4.50886900	0.00000000	0.69362000
H	3.83356100	2.19490200	0.77405100
H	3.83355900	-2.19490200	0.77404500
H	1.81825200	1.32929700	2.25329700
H	1.81825100	-1.32930000	2.25329300
H	5.07794500	0.00000100	-0.23672200
H	5.22641900	-0.00000300	1.52981700



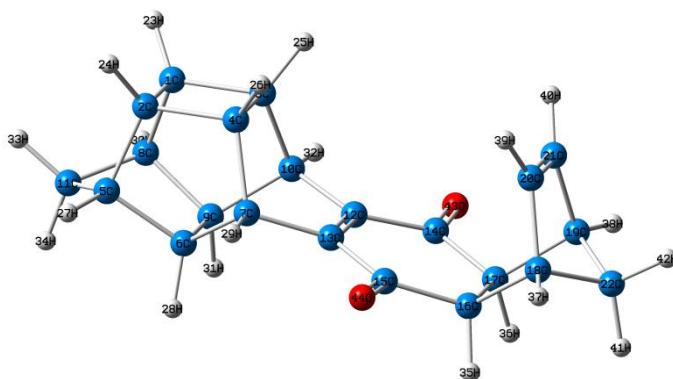
%chk=TS6D.chk

opt=(calcf,ts) freq rb3lpy/6-3lg(d,p)

TS6D

0 1

C	-3.69238800	-0.78348700	-0.55847300
C	-3.69238900	0.78348500	-0.55847200
C	-2.32062300	-0.78195300	-1.30427200
C	-2.32062400	0.78195400	-1.30427100
C	-3.42107300	1.13501600	0.92793600
C	-1.91013300	0.79062400	1.03871900
C	-1.27124200	1.31169900	-0.28246300
C	-3.42107200	-1.13501900	0.92793600
C	-1.91013300	-0.79062500	1.03871800
C	-1.27124100	-1.31169800	-0.28246400
C	-4.11883700	-0.00000200	1.69769400
C	0.05916900	-0.67819100	-0.53966500
C	0.05916900	0.67819300	-0.53966400
C	1.28093100	-1.46751600	-0.84315100
C	1.28093000	1.46752000	-0.84314900
C	2.54426300	0.70510000	-1.01652100
C	2.54426300	-0.70509500	-1.01652200
H	-4.53561000	-1.30121500	-1.02022100
H	-4.53561100	1.30121400	-1.02022000
H	-2.26164400	-1.26430600	-2.28189900
H	-2.26164400	1.26430700	-2.28189800
H	-3.67331400	2.15832400	1.21737400
H	-1.42888900	1.20347500	1.92960800
H	-1.19992100	2.40190600	-0.29921900
H	-3.67331300	-2.15832700	1.21737300
H	-1.42888800	-1.20347600	1.92960700
H	-1.19991900	-2.40190600	-0.29922100
H	-5.20769300	-0.00000200	1.57135000
H	-3.89332900	-0.00000200	2.77014700
H	3.29914100	1.24713800	-1.57350400
H	3.29914100	-1.24713200	-1.57350800
O	1.23595700	-2.69071500	-0.96322200
O	1.23595400	2.69071900	-0.96322000
C	3.49307300	1.15513500	0.94911200
C	3.49307300	-1.15513800	0.94910400
C	4.78927200	0.69955400	0.65234700
C	4.78927300	-0.69955500	0.65234200
C	2.77200000	-0.00000400	1.59740700
H	3.22510500	2.19405600	1.10311100
H	3.22510600	-2.19406000	1.10309700
H	5.61628900	1.32841800	0.34243700
H	5.61628900	-1.32841600	0.34242900
H	1.68638300	-0.00000400	1.51108700
H	3.02306500	-0.00000800	2.67023900

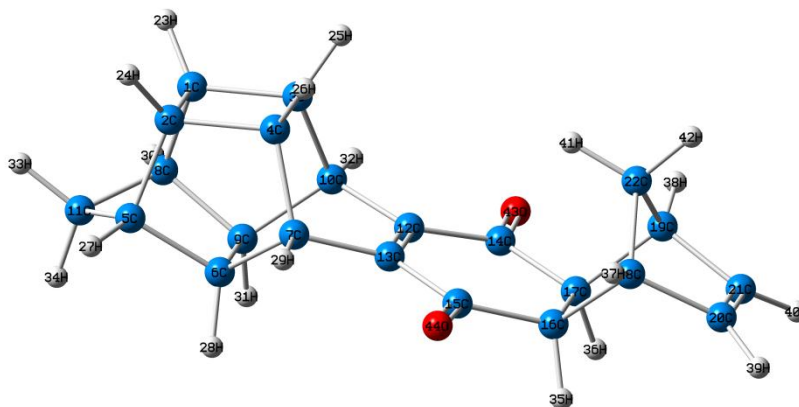


```
%chk=URUN6A.chk
# opt=calcfrc freq rb3lyp/6-31g(d,p)
```

URUN6A

```
0 1
C      3.34560100   -0.78363000    1.17284100
C      3.34560200    0.78363100    1.17284100
C      1.79070100   -0.78173600    1.31749600
C      1.79070200    0.78173700    1.31749600
C      3.68222900    1.13516900   -0.30066500
C      2.33800300    0.78963700   -0.99839600
C      1.23097500    1.30995100   -0.03537800
C      3.68222800   -1.13516900   -0.30066500
C      2.33800300   -0.78963800   -0.99839600
C      1.23097500   -1.30995100   -0.03537800
C      4.62723100    0.00000000   -0.73196300
C     -0.09396000   -0.67976800   -0.33169900
C     -0.09396000    0.67976800   -0.33169900
C     -1.30742200   -1.49256800   -0.56132600
C     -1.30742200    1.49256800   -0.56132600
C     -2.60935500    0.78006700   -0.89019400
C     -2.60935500   -0.78006600   -0.89019400
C     -3.76352100    1.12875400    0.13438400
C     -3.76352100   -1.12875400    0.13438300
C     -3.28717100    0.67035300    1.50534700
C     -3.28717100   -0.67035300    1.50534600
C     -4.76425100    0.00000000   -0.20137600
H      3.93815400   -1.30157200    1.92968300
H      3.93815400    1.30157300    1.92968200
H      1.35080900   -1.26445300    2.19248600
H      1.35080900    1.26445500    2.19248500
H      4.02754700    2.15856900   -0.46721900
H      2.24486700    1.20246900   -2.00625900
H      1.15872900    2.39974300   -0.05088000
H      4.02754700   -2.15856900   -0.46721800
H      2.24486700   -1.20247000   -2.00625900
H      1.15872900   -2.39974300   -0.05087900
H      5.57735800    0.00000000   -0.18543000
H      4.84394200   -0.00000100   -1.80610000
```

H	-2.90984100	1.15562300	-1.87555700
H	-2.90984100	-1.15562200	-1.87555700
H	-4.10169200	2.16166900	0.05530100
H	-4.10169200	-2.16166900	0.05530000
H	-2.91884000	1.33037400	2.28266000
H	-2.91884000	-1.33037400	2.28266000
H	-5.09620400	0.00000000	-1.24599600
H	-5.63377600	0.00000000	0.46140300
O	-1.27260200	-2.71594800	-0.49332400
O	-1.27260200	2.71594900	-0.49332400

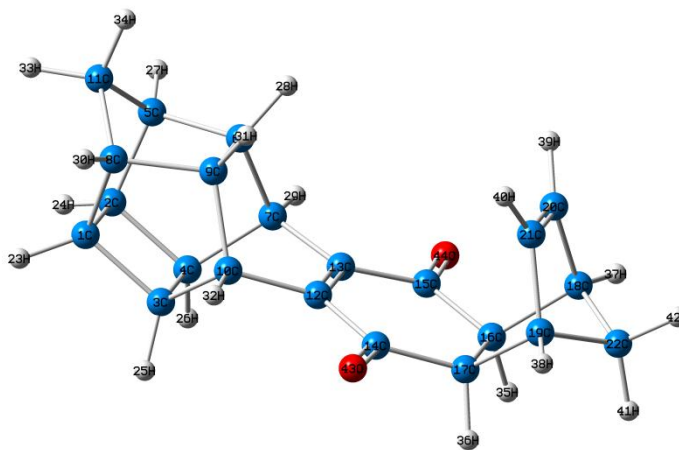


```
%chk=URUN6B.chk
# opt freq rb3lyp/6-31g(d,p)
```

URUN6B

```
0 1
C 1.13607000 -3.46529100 0.78367900
C 1.13607000 -3.46529100 -0.78367900
C 1.33141100 -1.91614200 0.78189600
C 1.33141100 -1.91614200 -0.78189600
C -0.34792400 -3.75309000 -1.13519300
C -1.00120600 -2.38660100 -0.78959000
C -0.00219700 -1.31194500 -1.31041800
C -0.34792400 -3.75309000 1.13519300
C -1.00120600 -2.38660100 0.78959000
C -0.00219700 -1.31194500 1.31041800
C -0.81024300 -4.68324500 0.00000000
C -0.25250200 0.02172400 0.67941700
C -0.25250200 0.02172400 -0.67941700
C -0.44795300 1.24364900 1.48799100
C -0.44795300 1.24364900 -1.48799100
C -0.70774000 2.56895900 -0.78092400
C -0.70774000 2.56895900 0.78092400
C 0.42658400 3.62017400 -1.12762400
C 0.42658400 3.62017400 1.12762400
C -0.09784100 4.97185000 -0.67009700
C -0.09784100 4.97185000 0.67009700
C 1.44091100 3.32063300 0.00000000
H 1.87304000 -4.08208300 1.30188300
H 1.87304000 -4.08208300 -1.30188300
H 2.22064500 -1.50571600 1.26470000
```

H	2.22064500	-1.50571600	-1.26470000
H	-0.52578800	-4.09286200	-2.15851800
H	-2.00537800	-2.26001000	-1.20244200
H	-0.01594000	-1.23917100	-2.40013200
H	-0.52578800	-4.09286200	2.15851800
H	-2.00537800	-2.26001000	1.20244200
H	-0.01594000	-1.23917100	2.40013200
H	-0.29536000	-5.65085100	0.00000000
H	-1.89093000	-4.86434500	0.00000000
H	-1.66308600	2.92548700	-1.17853200
H	-1.66308600	2.92548700	1.17853200
H	0.76423400	3.54356500	-2.16117200
H	0.76423400	3.54356500	2.16117200
H	-0.49601500	5.73403800	-1.33104600
H	-0.49601500	5.73403800	1.33104600
H	1.81090100	2.28890400	0.00000000
H	2.28773200	4.01135300	0.00000000
O	-0.40251200	1.20154300	2.71202000
O	-0.40251200	1.20154300	-2.71202000

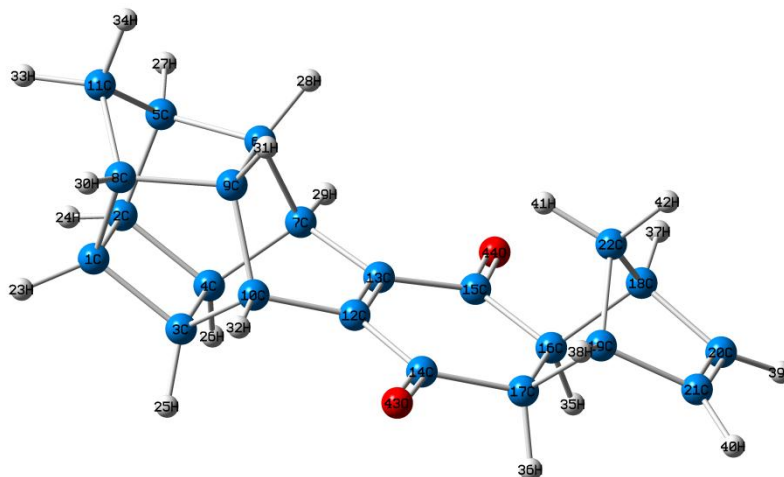


```
%chk=URUN6C.chk
# opt freq rb3lyp/6-31g(d,p)
```

URUN6C

0	1		
C	3.63684200	0.78367400	-0.69239800
C	3.63684200	-0.78367400	-0.69239800
C	2.22440800	0.78193600	-1.35853100
C	2.22440800	-0.78193700	-1.35853000
C	3.45135000	-1.13513200	0.80745400
C	1.95011900	-0.78967000	1.00551000
C	1.23718400	-1.30988100	-0.27803700
C	3.45135000	1.13513300	0.80745300
C	1.95011900	0.78967100	1.00550900
C	1.23718500	1.30988100	-0.27803800
C	4.19280000	0.00000000	1.53532000
C	-0.10941000	0.67976600	-0.45036100
C	-0.10941000	-0.67976600	-0.45036000
C	-1.33448400	1.49298100	-0.60333700

C	-1.33448500	-1.49298000	-0.60333700
C	-2.66189200	-0.77978800	-0.80231000
C	-2.66189200	0.77978800	-0.80230900
C	-3.71006300	-1.12897000	0.33063900
C	-3.71006300	1.12897100	0.33064000
C	-3.10437100	-0.67031300	1.64907300
C	-3.10437100	0.67031200	1.64907300
C	-4.73933100	0.00000000	0.09302900
H	4.45185000	1.30151600	-1.20213700
H	4.45185000	-1.30151800	-1.20213600
H	2.11028000	1.26454400	-2.33130600
H	2.11028000	-1.26454600	-2.33130500
H	3.71941000	-2.15852100	1.08167000
H	1.51810300	-1.20280400	1.92059300
H	1.16339100	-2.39969200	-0.28526900
H	3.71941000	2.15852100	1.08166800
H	1.51810300	1.20280600	1.92059300
H	1.16339100	2.39969200	-0.28527100
H	5.27240700	0.00000000	1.34580000
H	4.03006300	0.00000100	2.61896000
H	-3.05853500	-1.15545700	-1.75289000
H	-3.05853500	1.15545800	-1.75288900
H	-4.05376500	-2.16211200	0.28438300
H	-4.05376400	2.16211300	0.28438500
H	-2.66267000	-1.32980600	2.38770300
H	-2.66266900	1.32980500	2.38770300
H	-5.16956200	0.00000100	-0.91499600
H	-5.54073800	0.00000000	0.83661400
O	-1.29033200	2.71758500	-0.57214900
O	-1.29033200	-2.71758500	-0.57215000



```
%chk=URUN6D.chk
# opt freq rb3lyp/6-31g(d,p)
```

URUN6D

0	1		
C	3.70786700	0.78371400	-0.72759200
C	3.70785600	-0.78372200	-0.72761100

C	2.27581100	0.78199900	-1.35049100
C	2.27580000	-0.78197200	-1.35051000
C	3.56782300	-1.13517500	0.77749200
C	2.07358600	-0.78965800	1.02074600
C	1.32206500	-1.31042900	-0.24031300
C	3.56783800	1.13513400	0.77751900
C	2.07359700	0.78963200	1.02076500
C	1.32208300	1.31044300	-0.24028200
C	4.33121000	-0.00003400	1.48225200
C	-0.02855600	0.67944500	-0.37116700
C	-0.02856500	-0.67941000	-0.37118500
C	-1.26041100	1.48805700	-0.48822300
C	-1.26043000	-1.48800100	-0.48825100
C	-2.60182000	-0.78094400	-0.64374000
C	-2.60181600	0.78102200	-0.64364600
C	-3.56169400	-1.12757900	0.56915500
C	-3.56162100	1.12749900	0.56935600
C	-4.95016200	-0.67007300	0.15153200
C	-4.95012300	0.67015700	0.15166000
C	-3.18444400	-0.00013900	1.55720600
H	4.50687800	1.30173300	-1.26182200
H	4.50686000	-1.30173900	-1.26185300
H	2.13196300	1.26444400	-2.31938000
H	2.13194700	-1.26439200	-2.31941100
H	3.84393500	-2.15859100	1.04335500
H	1.66956000	-1.20273800	1.94861500
H	1.24807200	-2.40016400	-0.24534600
H	3.84396500	2.15854000	1.04340600
H	1.66957600	1.20269600	1.94864400
H	1.24810500	2.40017900	-0.24529000
H	5.40440900	-0.00003800	1.25940300
H	4.20215200	-0.00004600	2.57037700
H	-3.03166900	-1.17855100	-1.56826000
H	-3.03175400	1.17874500	-1.56807400
H	-3.45937700	-2.16122000	0.89977300
H	-3.45924000	2.16107800	0.90015400
H	-5.74103100	-1.33102800	-0.18608300
H	-5.74095000	1.33122500	-0.18583300
H	-2.12712400	-0.00020000	1.84601200
H	-3.80731800	-0.00019700	2.45513300
O	-1.21400000	2.71245500	-0.46010300
O	-1.21404300	-2.71239900	-0.46009200

ÖZGEÇMİŞ

03.03.1987 yılında Trabzon'da doğdu. İlk, orta ve lise öğretimini doğduğu şehirde ilgili okullarda tamamladı. 2005-2006 eğitim-öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümünü kazandı. 2010 yılında ilgili bölümde lisans eğitimini tamamladı. Aynı yıl KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı ve 2013 yılında bu eğitimini tamamladı. 2013 yılında KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsünde Doktora programını kazandı. Yabancı dili İngilizce'dir.

