

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**GERGİN YAPILI MOLEKÜLLERİN DİELS ALDER REAKSİYONLARININ
MEKANİZMASI, STEREOKİMYASI, KİNETİĞİ VE TERMODİNAMİĞİNİN
TEORİK İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Abdurrahman ATALAY

OCAK 2013

TRABZON

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**GERGİN YAPILI MOLEKÜLLERİN DİELS-ALDER REAKSİYONLARININ
MEKANİZMASI, STEREOKİMYASI, KİNETİĞİ VE TERMODİNAMİĞİNİN
TEORİK İNCELENMESİ**

Abdurrahman ATALAY

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"YÜKSEK LİSANS (KİMYA)"
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 24/12/2012
Tezin Savunma Tarihi : 08/01/2013

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Rza ABBASOĞLU

Trabzon 2013

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalında

Abdurrahman ATALAY tarafından hazırlanan

**GERGİN YAPILI MOLEKÜLLERİN DİELS-ALDER REAKSİYONLARININ
MEKANİZMASI, STEREOKİMYASI, KİNETİĞİ VE TERMODİNAMİĞİNİN
TEORİK İNCELENMESİ**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 25/ 12 / 2012 gün ve 1487 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak kabul edilmiştir.**

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Rza ABBASOĞLU

Üye : Prof.Dr. Kamil KAYGUSUZ

Üye : Prof.Dr. Ahmet Hakan YILMAZ

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

ÖNSÖZ

“Gergin Yapılı Moleküllerin Diels-Alder Reaksiyonlarının Mekanizması, Stereokimyası, Kinetiği ve Termodinamiğinin Teorik İncelenmesi” adlı bu çalışma, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalında “Yüksek Lisans Tezi” olarak hazırlanmıştır.

Tez çalışmalarımın yürütülmesinde ve değerlendirilmesi sırasında ilgi ve yardımlarını esirgemeyen sayın danışman hocam Prof. Dr. Rza ABBASOĞLU’ na teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Tezin hazırlanması sırasında desteklerini esirgemeyen kimya bölümü hocalarıma, araştırma görevlisi arkadaşlarıma ve çalışma arkadaşım doktora öğrencisi Ahmet ŞENOCAK’a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca bana yardımcı olan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, bana sabır ve ilgi gösteren aileme ve merhum babama en derin sevgi ve saygılarımı sunarım.

Abdurrahman ATALAY
Trabzon 2013

TEZ BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Gergin Yapılı Moleküllerin Diels-Alder Reaksiyonlarının Mekanizması, Stereokimyası, Kinetiği ve Termodinamiğinin Teorik İncelenmesi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Rza ABBASOĞLU’nun 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.

04/01/2013

Abdurrahman ATALAY

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	III
TEZ BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
TABLolar (ÇİZELGELER) DİZİNİ.....	XIII
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XV
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Diels-Alder Reaksiyonları.....	3
1.2.1 (4 π +2 π) Katılmasında Sınır Orbital Etkileşimleri.....	7
1.3. Kuantum Mekanikliği.....	9
1.3.1. Schrödinger Eşitliği.....	10
1.3.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	11
1.4. Hesaplamalı Kimya	11
1.4.1. Moleküler Mekanik Yöntemler.....	12
1.4.2. Kuantum Kimyasının Metotlarının Genel Özellikleri.....	13
1.4.3. Ab initio Yöntemler.....	16
1.4.4. Hartree-Fock Metodu	16
1.4.5. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi.....	19
1.4.6. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu	22
1.4.7. Yarı Deneysel Yöntemler	22
1.5. Temel Setler	23
1.5.1. Minimal Temel Setler.....	24
1.5.2. Split Valens Temel Setler	26
1.5.3. Polarize Temel Setler.....	26
1.5.4. Difüze Temel Setler.....	26
1.5.5. Yüksek Açısız Momentumlu Temel Setler	27
1.6. Hesaplamalarda Çözücü Etkisi.....	27

1.6.1.	Polarizable Continuum Model.....	28
1.7.	Kullanılan Bilgisayar Programları.....	31
1.7.1.	Gaussian 03W	31
1.7.2.	Gaussian View 3.0	32
1.8.	Kimyasal Reaksiyonların Mekanizması ve Kuantum Kimyası.....	32
1.8.1.	Kimyasal Reaksiyonların Mekanizmasının Teorik Araştırılması	32
1.8.2.	Esas Reaksiyon Koordinat.....	36
1.8.3.	Aktivasyon Enerjisi	37
1.9.	Piramitleşmiş Alkenler	38
1.9.1.	Piramitleşmiş Alkenlerin Özellikleri	44
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR, BULGULAR VE TARTIŞMA.....	46
2.1.	Anhidritlerin Siklopentadien ile Diels-Alder Reaksiyonlarının Kuantum Kimyasal Araştırılması	46
2.1.1.	Bisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dikarboksilikanhidrit ile Siklopentadienin Diels-Alder Reaksiyonunun Kuantum Kimyasal Araştırılması	46
2.1.2.	Bisiklo[2.2.1]okta-2,5-dien-2,3-dikarboksilikanhidrit ile Siklopentadienin Diels-Alder Reaksiyonunun Kuantum Kimyasal Araştırılması	58
2.1.3.	Maleikanhidrit ile Siklopentadienin Diels-Alder Reaksiyonunun Kuantum Kimyasal Araştırılması	69
2.2.	Monosiklik, Bisiklik ve Trisiklik Alkenlerin Siklopentadien ile Reaksiyonlarının Kuantum Metodlarıyla Araştırılması	77
2.2.1.	Siklopentadienin Siklopentadien ile Katılma Reaksiyonunun Kuantum Metodlarıyla Araştırılması.....	77
2.2.2.	Bisiklo[2.2.2]oktadien ile Siklopentadienin Diels-Alder Reaksiyonunun Kuantum Metodlarıyla Araştırılması.....	84
2.2.3.	Norbornadien ile Siklopentadienin Diels-Alder Reaksiyonunun Kuantum Metodlarıyla Araştırılması.....	94
2.2.4.	Homobarrelen ile Siklopentadienin Diels-Alder Reaksiyonunun Kuantum Metodlarıyla Araştırılması.....	104
2.3.	Heterosiklik Moleküllerin Katılma Reaksiyonlarının Kuantum Kuantum Metodları Yardımıyla İncelenmesi	117
2.3.1.	Furan ile Maleikanhidritin Katılma Reaksiyonunun Kuantum Metodları Yardımıyla İncelenmesi.....	117

2.3.2.	Furan ile Maleimitin Katılma Reaksiyonunun Kuantum Metodları Yardımla İncelenmesi.....	123
3.	SONUÇLAR	130
4.	ÖNERİLER.....	133
5.	KAYNAKLAR	134
ÖZGEÇMİŞ		

Yüksek Lisans

ÖZET

GERGİN YAPILI MOLEKÜLLERİN DİELS-ALDER REAKSİYONLARININ
MEKANİZMASININ, STEREOKİMYASININ VE TERMODİNAMİĞİNİN TEORİK
İNCELENMESİ

Abdurrahman ATALAY

Karadeniz Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Rza ABBASOĞLU

2013, 140 Sayfa

Diels Alder reaksiyonları deneysel ve teorik olarak geniş bir şekilde incelenmektedir. Teorik olarak bu reaksiyonların stereokimyası, mekanizması, kinetiği ve termodinamiği araştırılır. Bu çalışmada gergin yapıli moleküllelerin Diels-Alder reaksiyonları geniş şekilde incelenmiştir. Mono-, di- ve trisiklik molekülleler, gergin yapıli anhidritler ve heteromolekülleler olmak üzere üç grup gergin yapıli moleküllelerin Diels-Alder reaksiyonları ele alınmıştır. Birinci ve ikinci grup moleküllelerin siklopentadien ile üçüncü grup moleküllelerin ise furan molekülü ile reaksiyonları araştırılmıştır. Her bir sistem için yapılan teorik hesaplamalar gaz ve sıvı fazlarda yapılarak sonuçları karşılaştırılmıştır. Her bir dienin geometrik ve elektron yapıları DFT metodlarıyla incelenmiştir ve çifte bağların piramitleşme parametreleri, HOMO ve LUMO orbitallerinin enerjileri ve onlardaki elektron yoğunlukları hesaplanmıştır. Ayrıca bu parametreler ile reaksiyonların yönü arasındaki bağıntılar belirlenmiştir. Araştırılan her bir reaksiyonun potansiyel enerji yüzeyi (PES) B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla hesaplanmıştır ve reaksiyonların geçiş halleri belirlenerek kararlılıkları incelenmiştir. Geçiş hallerinde dien ile dienofil arasındaki bağ uzunlukları ve bağ mertebeleri hesaplanmıştır. Reaksiyonların geçiş hallerinin ve ürünlerin kararlılıklarına göre reaksiyonun hangi kontrol altında (kinetik veya termodinamik kontrol) gerçekleştiği belirlenmiştir. Teorik hesaplamalardan elde edilen sonuçlara göre reaksiyonların deneysel sonuçları yorumlanmıştır ve her iki sonucun uyum halinde olduğu saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Diels-Alder reaksiyonu, Geçiş hali, PES, DFT, IRC, Reaksiyon yolu

Master Thesis

SUMMARY

THEORETICAL INVESTIGATION OF MECHANISM, STEREOCHEMISTRY AND THERMODYNAMIC OF DIELS-ALDER REACTIONS OF STRAINED MOLECULES

Abdurrahman ATALAY

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate Program
Supervisor: Prof. Dr.Rza ABBASOĞLU
2013, 140 Pages

Diels-Alder reactions are studied in detail both experimental and theoretical in recent years. Stereochemistry, mechanism, kinetic and thermodynamic of these reactions are mainly studied as theoretical. In this study, Diels Alder reactions of strained molecules were in detailed investigated. Diels-Alder reactions of three group molecules which are mono-, di-, tricyclic molecules, strained anhydrides and heteromolecules were investigated. The reactions of first and second group with cyclopentadiene and the reactions of third group with furan were studied. Theoretical calculations for each molecules were performed in gas and liquid phase and then their results were compared. Geometric and electronic structure of each diene were investigated by DFT methods and pyramidalization parameters of double bonds, energy of HOMO and LUMO orbitals and electron density on these orbitals were calculated. Relations which are between direction of reactions and these parameters were determined. PES for each reactions were calculated by B3LYP/6-31+G(d,p) and transition states of reactions were determined. In transition states, bond length that are between diene and dienophile and bond order were calculated. According to the stability of transition states and products of reactions, reactions were determined to occur under kinetic or thermodynamic control. According to results from theoretical calculations, experimental results were evaluated and both results were found to be in conformity with.

Key Words: Diels-Alder reaction, Transition state, PES, DFT, IRC, Reaction pathway

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1. İlk Diels-Alder tepkimesi	3
Şekil 2. Diels-Alder reaksiyonu.....	4
Şekil 3. Stereospesifik Diels-Alder reaksiyonları.....	4
Şekil 4. HOMO orbitali ile LUMO orbitalinin etkileşmesi.....	5
Şekil 5. Endo ve ekzo yaklaşımlarda orbital etkileşimleri	6
Şekil 6. 1,3-bütadien ile eten moleküllerinin HOMO ve LUMO orbitallerinin etkileşimi ..	9
Şekil 7. RHF ve UHF yöntemlerinde alfa ve beta orbitallerinin diyagramı.....	19
Şekil 8. Çözücü içerisinde tanımlanan moleküler yüzey ve kovuk	29
Şekil 9. Atomik yüzeyin tesseraelara ayrılması	30
Şekil 10. Kimyasal reaksiyonun üç boyutlu potansiyel enerji yüzeyi (a) ve onun kontur haritası (b)	34
Şekil 11. $A_2 + B_2 \leftrightarrow A_2B_2 \leftrightarrow 2AB$ tepkimesi	37
Şekil 12. $A_2 + B_2 \leftrightarrow A_2B_2 \leftrightarrow 2AB$ tepkimesine ilişkin potansiyel enerji diyagramı	38
Şekil 13. Çifte bağın geometrik yapısı	40
Şekil 14. Simetrik (a) ve antisimetrik (b) piramitleşmiş çifte bağların şematik görüşleri ve onların Newman proksiyonu	40
Şekil 15. Çifte bağın piramitleşmesinin sistematik görüşleri	41
Şekil 16. Norbornedien (a) ve bisiklo[2.2.2]oktadien (b) moleküllerinde çifte bağ piramitleşmesinin sistematik görüşü	42
Şekil 17. BHDA ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonu	47
Şekil 18. BHDA molekülünün optimize edilmiş geometrik yapısı.....	48
Şekil 19. BHDA molekülünün LUMO orbitalinin 3 boyutlu diyagramı	49
Şekil 20. Siklopentadien molekülünün HOMO orbitalinin 3 boyutlu diyagramı	50
Şekil 21. Geçiş hallerinin optimize edilmiş geometrileri, bağ uzunlukları ve bağ mertebeleri	52
Şekil 22. Ürünlerin optimize edilmiş geometrileri.....	55
Şekil 23. BHDA ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonunun potansiyel enerji profili	57
Şekil 24. BODA ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonu	59

Şekil 25. BODA molekülünün optimize edilmiş geometrik yapısı.....	60
Şekil 26. BODA molekülünün LUMO orbitalinin 3 boyutlu diyagramı	61
Şekil 27. Siklopentadien molekülünün HOMO orbitalinin 3 boyutlu diyagramı	61
Şekil 28. Geçiş hallerinin optimize edilmiş geometrileri, bağ uzunlukları ve bağ mertebeleri	64
Şekil 29. Ürünlerin optimize edilmiş geometrileri.....	66
Şekil 30. BODA ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonunun potansiyel enerji profili.....	68
Şekil 31. Maleikanhidrit ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonu	69
Şekil 32. Maleikanhidrit molekülünün optimize edilmiş geometrisi	70
Şekil 33. Maleikanhidrit molekülünün LUMO orbitalinin 3 boyutlu diyagramı	70
Şekil 34. Siklopentadien molekülünün HOMO orbitalinin 3 boyutlu diyagramı	71
Şekil 35. Geçiş hallerinin optimize edilmiş geometrileri, bağ uzunlukları ve bağ mertebeleri	72
Şekil 36. Ürünlerin optimize edilmiş geometrileri.....	74
Şekil 37. Maleik anhidrit ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonunun potansiyel enerji profili	76
Şekil 38. Siklopentadienin dimerleşme reaksiyonu	77
Şekil 39. Siklopentadien molekülünün optimize edilmiş geometrik yapısı	78
Şekil 40. Siklopentadien molekülünün HOMO ve LUMO orbitallerinin 3 boyutlu diyagramı	79
Şekil 41. Geçiş hallerinin optimize edilmiş geometrileri, bağ uzunlukları ve bağ mertebeleri	80
Şekil 42. Ürünlerin optimize edilmiş geometrileri.....	82
Şekil 43. Siklopentadien molekülünün dimerleşme reaksiyonunun potansiyel enerji profili.....	83
Şekil 44. Bisiklo[2.2.2]oktadien ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonu.....	84
Şekil 45. Bisiklo[2.2.2]oktadien molekülünün optimize edilmiş geometrik yapısı	85
Şekil 46. Bisiklo[2.2.2]oktadien molekülünün HOMO orbitalinin 3 boyutlu diyagramı ..	86
Şekil 47. Siklopentadien molekülünün LUMO orbitalinin 3 boyutlu diyagramı.....	86
Şekil 48. Geçiş hallerinin optimize edilmiş geometrileri, bağ uzunlukları ve bağ mertebeleri	88
Şekil 49. Ürünlerin optimize edilmiş geometrileri.....	91
Şekil 50. Bisiklo[2.2.2]oktadien ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonunun potansiyel enerji profili	93

Şekil 51. Norbornadien ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonu.....	95
Şekil 52. Norbornadien molekülünün optimize edilmiş geometrik yapısı.....	96
Şekil 53. Norbornadien molekülünün HOMO orbitalinin 3 boyutlu diyagramı	97
Şekil 54. Siklopentadien molekülünün LUMO orbitalinin 3 boyutlu diyagramı.....	97
Şekil 55. Geçiş hallerinin optimize edilmiş geometrileri, bağ uzunlukları ve bağ mertebeleri	99
Şekil 56. Ürünlerin optimize edilmiş geometrileri.....	102
Şekil 57. Norbornadien ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonunun potansiyel enerji profili	103
Şekil 58. Homobarrelen ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonu.....	105
Şekil 59. Homobarrelen molekülünün optimize edilmiş geometrisi.....	106
Şekil 60. Homobarrelen molekülünün HOMO orbitalinin 3 boyutlu diyagramı	107
Şekil 61. Siklopentadien molekülünün LUMO orbitalinin 3 boyutlu diyagramı.....	107
Şekil 62. Geçiş hallerinin optimize edilmiş geometrileri, bağ uzunlukları ve bağ mertebeleri	110
Şekil 63. Ürünlerin optimize edilmiş geometrileri.....	114
Şekil 64. Homobarrelen ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonunun potansiyel enerji profili	116
Şekil 65. Maleik anhidrit ile furanın Diels-Alder reaksiyonu	117
Şekil 66. Maleik anhidrit molekülünün LUMO orbitalinin 3 boyutlu diyagramı.....	118
Şekil 67. Furan molekülünün HOMO orbitalinin 3 boyutlu diyagramı.....	118
Şekil 68. Geçiş hallerinin optimize edilmiş geometrileri, bağ uzunlukları ve bağ mertebeleri	120
Şekil 69. Ürünlerin optimize edilmiş geometrileri.....	121
Şekil 70. Maleikanhidrit ile furanın Diels-Alder reaksiyonunun potansiyel enerji profili	122
Şekil 71. Furan ile maleimitin Diels-Alder reaksiyonu	123
Şekil 72. Maleimit molekülünün optimize edilmiş geometrik yapısı	124
Şekil 73. Maleimit molekülünün LUMO orbitalinin ve furan molekülünün HOMO orbitalinin 3 boyutlu diyagramı.....	124
Şekil 74. Geçiş hallerinin optimize edilmiş geometrileri, bağ uzunlukları ve bağ mertebeleri	126
Şekil 75. Ürünlerin optimize edilmiş geometrileri.....	127
Şekil 76. Maleimit ile furanın Diels-Alder reaksiyonunun potansiyel enerji profili	129

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. BHDA molekülünün ϵ_{HOMO} , ϵ_{LUMO} , piramitleşme açıları, düzlemden sapma açıları ve çifte bağ uzunlukları	48
Tablo 2. Geçiş hallerinin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri.....	51
Tablo 3. BHDA ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonunun geçiş hallerinin kinetik parametreleri.....	53
Tablo 4. Ürünlerin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjiler.....	54
Tablo 5. BHDA ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonunun ürünlerinin termodinamik parametreleri.....	56
Tablo 6. BODA molekülünün ϵ_{HOMO} , ϵ_{LUMO} , piramitleşme açıları, düzlemden sapma açıları ve çifte bağ uzunlukları	60
Tablo 7. Geçiş hallerinin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri.....	62
Tablo 8. BODA ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonunun geçiş hallerinin kinetik parametreleri.....	64
Tablo 9. Ürünlerin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjiler.....	65
Tablo 10. BHDA ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonunun ürünlerinin termodinamik parametreleri.....	67
Tablo 11. Geçiş hallerinin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri.....	72
Tablo 12. Maleikanhidrit ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonunun geçiş hallerinin kinetik parametreleri	73
Tablo 13. Ürünlerin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri.....	74
Tablo 14. Maleikanhidrit ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonunun ürünlerinin termodinamik parametreleri.....	75
Tablo 15. Geçiş hallerinin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri.....	79
Tablo 16. Siklopentadienin siklopentadien ile katılma reaksiyonunun geçiş hallerinin kinetik parametreleri	81
Tablo 17. Ürünlerin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri.....	81
Tablo 18. Siklopentadienin siklopentadien ile katılma reaksiyonunun ürünlerinin termodinamik parametreleri.....	82

Tablo 19. Bisiklo[2.2.2]oktadien molekülünün ϵ_{HOMO} , ϵ_{LUMO} , piramitleşme açısı, düzlemden sapma açısı ve çifte bağ uzunluğu	85
Tablo 20. Geçiş hallerinin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri.....	87
Tablo 21. Bisiklo[2.2.2]oktadien ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonunun geçiş hallerinin kinetik parametreleri	89
Tablo 22. Ürünlerin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri.....	90
Tablo 23. Bisiklo[2.2.2]oktadien ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonunun ürünlerinin termodinamik parametreleri	92
Tablo 24. Norbornadien molekülünün ϵ_{HOMO} , ϵ_{LUMO} , piramitleşme açısı, düzlemden sapma açısı ve çifte bağ uzunluğu	96
Tablo 25. Geçiş hallerinin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri.....	98
Tablo 26. Norbornadien ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonunun geçiş hallerinin kinetik parametreleri	100
Tablo 27. Ürünlerin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri.....	101
Tablo 28. Norbornadien ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonunun ürünlerinin termodinamik parametreleri	102
Tablo 29. Homobarrelen molekülünün ϵ_{HOMO} , ϵ_{LUMO} , piramitleşme açıları, düzlemden sapma açıları ve çifte bağ uzunlukları.....	106
Tablo 30. Geçiş hallerinin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri.....	108
Tablo 31. Homobarrelen ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonunun geçiş hallerinin kinetik parametreleri	111
Tablo 32. Ürünlerin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri.....	112
Tablo 33. Homobarrelen ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonunun ürünlerinin termodinamik parametreleri.....	115
Tablo 34. Geçiş hallerinin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri.....	119
Tablo 35. Furan ile maleikanhidritin katılma reaksiyonunun geçiş hallerinin kinetik parametreleri	120
Tablo 36. Ürünlerin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri.....	121
Tablo 37. Furan ile maleikanhidritin katılma reaksiyonunun geçiş hallerinin kinetik parametreleri	122
Tablo 38. Geçiş hallerinin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri.....	125
Tablo 39. Furan ile maleimitin katılma reaksiyonunun geçiş hallerinin kinetik parametreleri	126
Tablo 40. Ürünlerin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri.....	127
Tablo 41. Furan ile maleimitin katılma reaksiyonunun ürünlerinin termodinamik parametreleri	128

SEMBOLLER DİZİNİ

MM	: Moleküler Mekanik
B3LYP	: Korelasyon Enerjili 3 Parametrelili Becke Karma Metodu
LYP	: Lee-Yong-Parr Korelasyon Fonksiyonu
DFT	: Density Functional Theory (Yoğunluk Fonksiyon Teorisi)
HF	: Hartree-Fock Metodu
GAUSSIAN03W	: Gaussian 03W Paket Programı
PES	: Potential Energy Surface (Potansiyel Enerji Yüzeyi)
IRC	: Intrinsic Reaction Coordinate (Esas Reaksiyon Koordinat)
PCM	: Polarized Continuum Model
CPCM	: Cosmo-PCM
TS	: Transition State (Geçiş Durumu)
TST	: Transition State Theory (Geçiş Durumu Teorisi)
HOMO	: Highest Occupied Molecular Orbital (En Yüksek Enerjili Dolu Moleküler Orbital)
LUMO	: Lowest Unoccupied Molecular Orbital (En Düşük Enerjili Boş Moleküler Orbital)
UHF	: Unrestricted Hartree-Fock (Spin Sınırsız Hartree-Fock)
RHF	: Restricted Hartree-Fock (Spin Sınırlı Hartree-Fock)
GTO	: Gauss Tipli Orbitaller
STO	: Slater Tipli Orbitaller

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Kimyasal reaksiyon mekanizmalarının açıklığa kavuşması, kuantum teori için önemli bir sorundur. Giren ve ürün moleküllerin geometrileri, çeşitli spektroskopik metotlar kullanılarak deneysel olarak elde edilebildiği halde, bu teknikler geçiş yapısına ilişkin bir bilgi yoksa, reaksiyon süreci hakkında kayda değer bir bilgi vermez. Bir moleküler sistemin potansiyel enerji yüzeyinin genel enerji maksimumları (transition state, TS) çok kısa süreli var olan yapılar oldukları için bu yapıları deneysel olarak incelemek, en azından şimdilik mümkün değildir [1]. Reaksiyona giren moleküllere bağlı olarak geçiş yapılarının enerjisi olan aktivasyon enerjileri, geçiş hali teorisi (transition state theory, TST) kullanılarak hız ölçümlerinden elde edilebilir [2]. Kinetik izotop etkisi [3] ve aktivasyon entropisinden [4] bazen, reaksiyona ait nitel, yapısal bilgilere ulaşılabilir. Fakat bu yollarla reaksiyon sürecine ait bazı bilgilere ulaşılabilse de, reaksiyon geçiş halinin geometrisini elde edebilmenin tek yolu, teorik çalışmalardır.

Siklo katılma reaksiyonları polisiklik ve heterosiklik bileşiklerin sentezinde kullanılan önemli bir yöntemdir. Siklo katılma reaksiyonları kimyasal perisiklik reaksiyonlar olarak da tanımlanabilir [5].

Reaksiyonlarda değişen süstitüentlerin kullanımı ile çok sayıda yeni, siklik yapıda bileşikler sentezlenebilir. Bu yüzden siklo katılma reaksiyonları çok geniş uygulama alanına sahiptir [6].

Siklo katılma reaksiyonları;

1- Diels-Alder reaksiyonları

2- 1,3 Dipolar siklo katılma reaksiyonları şeklinde iki ana gruba ayrılmaktadır.

Bu tip reaksiyonlarda 2π bağı koparken 2 yeni σ bağı oluşur. Reaksiyonda itici güç, oluşan yeni σ bağlarının, π bağlarına göre daha kararlı olmasıdır.

Geçiş halleri başta olmak üzere, ara ürünler ve yüksek seviyeli eyer noktalarının optimizasyonu reaksiyon mekanizmalarının tasviri ve ilerleme sürecinin çalışılmasında temel adımlar oldukları için büyük önem taşırlar.

1.derece eyer noktası (1.Saddle Point, TS), tüm potansiyel enerji yüzeyindeki en yüksek enerjili yüzeyin bir doğrultusunda maksimum iken, diğer kalan doğrultularda minimum enerjiye sahip kararlı noktadır. Bu noktalar kimyasal reaksiyon mekanizmalarının iki denge yapısına bağlı olan geçiş yapısına karşılık gelir. Bu noktadaki geometri (geçiş durumu geometrisi, TS) kararlı bir molekül değildir. Giren molekülden ürün moleküle düzgün bir geçiş adımıdır. Bununla birlikte geçiş hali bazı reaksiyon hız teorisi çalışmalarında, titreşim frekansları, entropi, serbest enerji gibi özellikleri tanımlamak için oldukça kullanışlı bir yapıdır [7]. Bu noktada (geçiş halinde) reaksiyon tersinmezdir ve giren moleküller, ürün moleküllerini oluşturmak için kesinlikle reaksiyon sürecine devam ederler.

Geçiş yapıları genellikle zayıf kısmi bağlarla (oluşan veya kırılan bağlar) karakterize edilir. Bu kararsız yapıda, bağ ayrılması neredeyse gerçekleşmiştir ve geçiş yapısı sadece iyonik yapılar ve diradikallerin bir karışımı olarak tanımlanabilmektedir.

Geçiş yapısının geometrisi reaksiyon mekanizmasını tanımlayan bilgilerin önemli bir parçasını oluşturur. Fakat geçiş yapısının tahmini, bir bilgi desteği yoksa yerel minimumlardan daha zordur. Geçiş yapısı civarındaki potansiyel enerji yüzeyi, kararlı bir geometri etrafındaki yüzeyden genellikle daha yassıdır. Bu sebeple geçiş yapısı optimizasyonu için verilen başlangıç geometrisi, minimizasyon için verileden çok daha iyi seçilmiş olmalıdır. Geçiş yapılarının içinde bulunduğu bu dar enerji çukurları sebebiyle, benzer iki reaksiyon için enerjideki çok küçük farklar bile geçiş yapısı geometrilerinde büyük farklar oluşturabilir.

Her zaman kolay olmadığı halde, son yıllarda bilgisayar teknikleri ile geçiş yapılarını belirlemek mümkündür. Deneysel olarak ise son zamanlarda femtosecond pulsed laser spectroscopy tekniği kullanılarak doğrudan reaksiyon mekanizmasını incelemek mümkündür [8]. Bu teknikler, geçiş yapısı için gerçek bir geometriden ziyade titreşim bilgileri verir.

Reaksiyon yollarının teorik uygulaması zorluklarla doludur. Bir kimyasal reaksiyonun teorik çalışmasında reaksiyon yolu, giren ve ürün moleküllerini geçiş yapısı

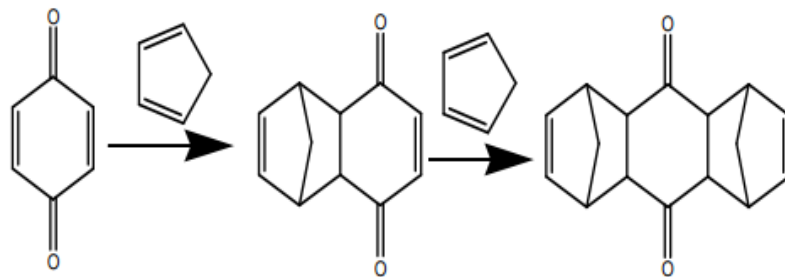
vasıtasıyla birleştirir. Bir geçiş yapısı bulunduktan sonra, daha düşük enerjili diğer geçiş yapıları üzerinden ilerleyen alternatif yolların olasılığından kurtulmak zordur.

Biz bu noktada, IRC metodu vasıtasıyla çizilen esas reaksiyon yoluna işaret etmek üzere reaksiyon yolu terimini kullanacağız. Genelde geçiş hallerinin doğru olup olmadığını belirlemek için IRC yöntemi kullanılmaktadır. Her bir reaksiyonun potansiyel enerji yüzeyinde belirlenmiş geçiş hali IRC metoduyla hesaplanarak analizi yapılmıştır. Bu yöntemle elde edilen maksimum etrafında bulunan minimumlara karşılık gelen konfigürasyonlar optimize edilir. Bunlardan birin reaksiyon ürününe diğerinin reaktanta karşılık gelmesi, bulunan geçiş halinin gerçek olmasının kanıtıdır. Çalışmamızda reaksiyon yolu hesaplamaları, Gaussian 03 paket programı yardımı ile çözülmüştür.

1.2. Diels-Alder Reaksiyonları

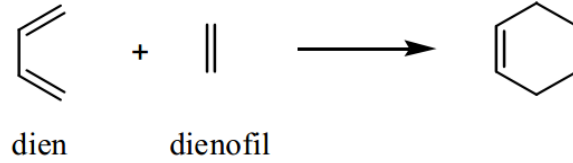
$(4\pi+2\pi)$ siklokatılma reaksiyonlarına Diels-Alder (D-A) reaksiyonu adı verilir. Bu siklo katılma reaksiyonu bir konjuge dienle (molekülün geometrisi uygunsa dien konjuge olmayabilir) bir alken (veya asetilen) arasında gerçekleşir. Reaksiyon ürününe Diels-Alder ürünü, alkene (veya asetilene) dienofil denir. Diende bulunan elektron veren süstitüentler reaksiyon hızını artırırken, elektron çeken gruplar reaksiyon hızını azaltırlar. Dienofilde ise tam tersi doğrudur ve dienofil elektron çeken gruplarla aktiflendirilir. Diels-Alder ürünü bir veya iki çift bağı bulunan altı üyeli halkalardır.

Diels-Alder reaksiyonları, ilk olarak Diels ve Alder tarafından 1928 yılında siklopentadienin benzokinonla reaksiyonuyla gerçekleştirilmiştir ve kabaca bir dienin bir dienofille ısıtılarak altı üyeli halkalı bir bileşik oluşturduğu bir reaksiyon olarak tanımlanabilir[9]. Şekil 1’de ilk Diels-Alder tepkimesi verilmiştir.



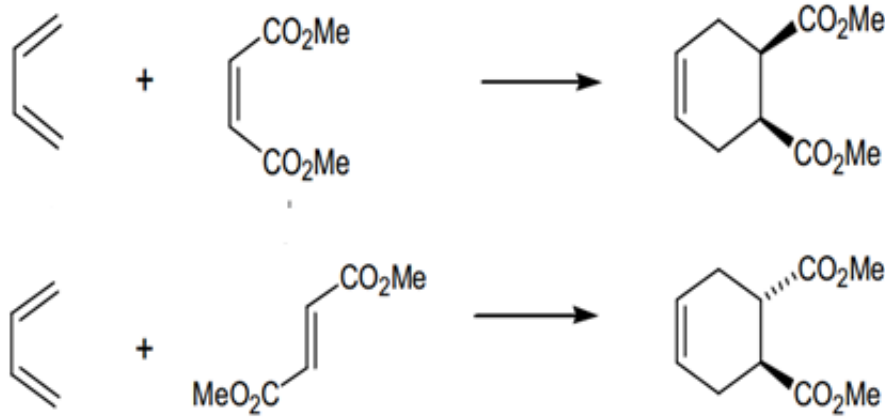
Şekil 1. İlk Diels-Alder tepkimesi

Diels-Alder reaksiyonu organik kimya için çok önemli ve kullanışlı bir reaksiyondur. Çünkü bir dien ve dineofilden 6'lı halkanın oluşumunu sağlar [10]. Diels-Alder reaksiyonlarında konjuge bir dien, ikili ya da üçlü bağı olan bir dienofille altı üyeli bir halka oluşturmak üzere reaksiyona girer (Şekil 2). Bu sırada yeni iki σ ve bir π bağı oluşur.



Şekil 2. Diels-Alder reaksiyonu

Diels-Alder reaksiyonları hem dien hem de dienofil için stereospesifiktir. Eğer sübstüentler yani dien ve dienofil her ikisi de cis konumda ise ürün de cis pozisyonundadır. Her iki sübstüent trans konumda ise benzer şekilde ürün de trans konumda bulunacaktır (Şekil 3). Dien mümkün olduğu kadar elektronca zengin olmalıdır böylece reaksiyon daha kolay gerçekleşir [11].



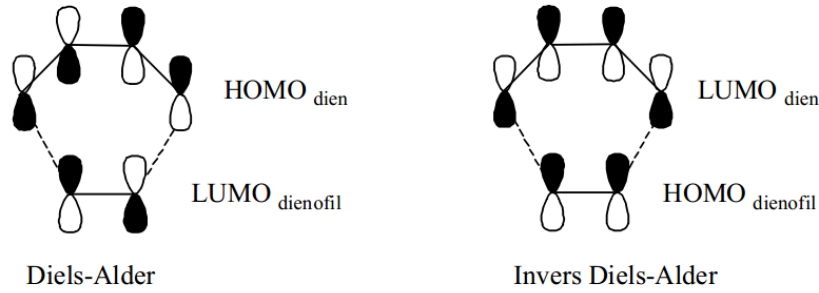
Şekil 3. Stereospesifik Diels-Alder reaksiyonları

Stereospesifik reaksiyon için aşağıdaki Diels-Alder kuralları geçerlidir:

1. Dienin s-cis durumunda olması gerekir, yani bir düzlem içinde çift bağlar kendilerini birleştiren tek bağın aynı tarafta olması, s-trans olursa (çift bağlar, aynı düzlemde aradaki tek bağın farklı iki yanında) reaksiyon olmaz.

2. Dienin ve dienofilin konfigürasyonu reaksiyon ürününde değişmeden kalır, yani cis katılma olur.

Diels-Alder reaksiyonlarında genel olarak dienin HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) orbitali ile dienofilin LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) orbitalinin etkileştiği kabul edilir. Eğer dienin LUMO orbitali ile dienofilin HOMO orbitali etkileşiyorsa bu reaksiyonlara invers -Diels- Alder reaksiyonu denir (Şekil 4.). Kullanılan elektron verici gruplar LUMO'nun enerjisini düşüreceği için reaksiyon daha kolay gerçekleşir.



Şekil 4. HOMO orbitali ile LUMO orbitalinin etkileşmesi

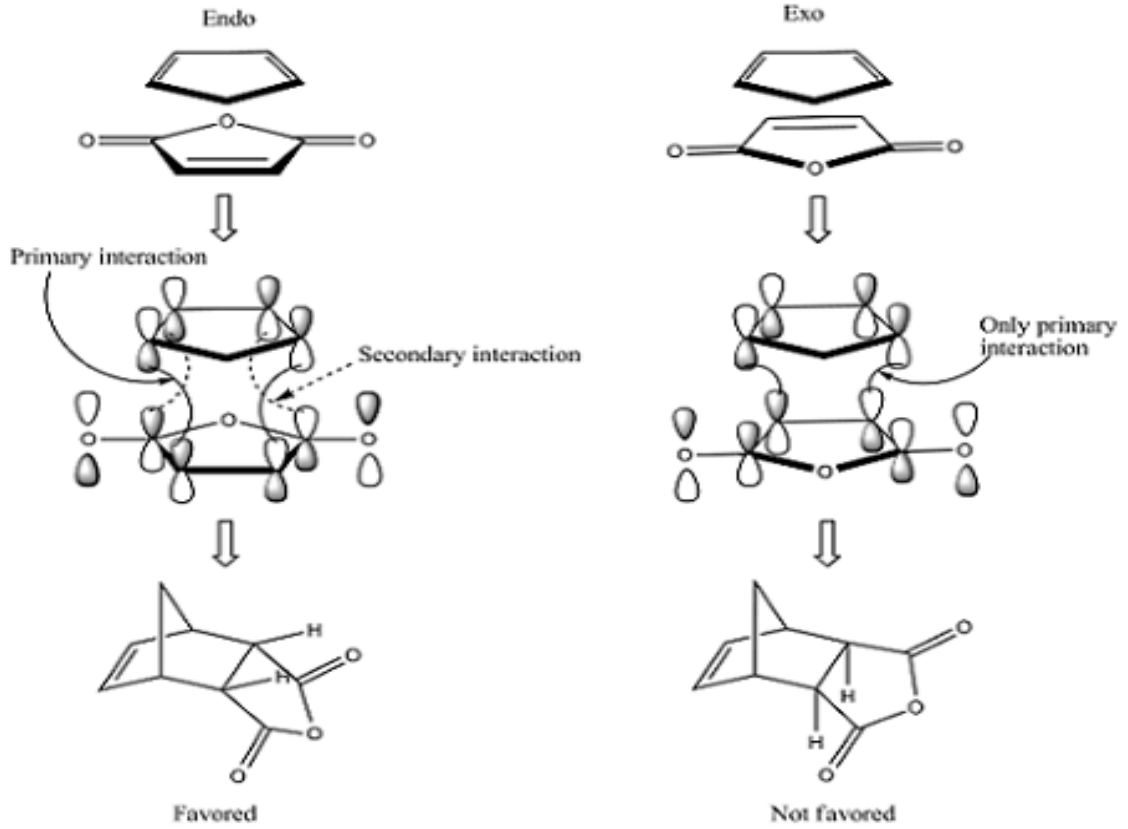
Dienin HOMO'su ve dienofilin LUMO'su arasındaki, termal olarak izinli olan bu reaksiyonda itici güç oluşan yeni sigma bağlarının, π bağlarına göre daha kararlı olmasıdır.

Simetrik olmayan dienofillerin diene göre endo ve ekzo olmak üzere iki mümkün stereokimyasal yönelmesi söz konusudur. Endo geçiş durumunda dienofil üzerindeki referans sübstitüent dienin π orbitallerine doğru yönelirken, ekzo geçiş durumunda bu sübstitüent π sisteminden uzağa yönelir [12]. Genellikle endo ürün, dien ve üzerinde elektron çekici bir grup bulunduran dienofil arasındaki sekonder orbital örtüşümü nedeniyle tercih edilir.

Deneysel ifadelerle belirtilen bu tercih Alder Kuralı olarak adlandırılır. Sıklıkla her iki stereoisomer karışımı oluşur ve hatta bazen ekzo ürün daha baskındır. Fakat Alder kuralı Diels Alder reaksiyonlarının stereokimyalarının tahmini için yol göstermektedir. Bu

kural ile stereoseçicilik tahminleri, endo ve ekzo geçiş durumları ile karşılaşıldıktan sonra, suprafasyal-suprafasyal halkakatlma reaksiyonlarının gerekli gördüğü şartlardan bağımsız olarak yapılır. Bazı spesifik durumlarda ekzo:endo oranını belirlemede muhtemel birkaç faktörün payı vardır. Bunlardan bazıları sterik etkiler, dipol-dipol etkileşimleri ve London dağılım kuvvetleridir. MO (moleküler orbital) açıklamaları, dienofil substitüentleri üzerindeki π orbitalleri ve dienin C-2 ve C-3 arasında oluşmuş π bağları arasındaki sekonder orbital etkileşimleri ile yapılır. Örneğin siklopentadien ile maleikanhidritin endo ve ekzo yaklaşımlarında orbital etkileşimlerinde sekonder etkileşimin olduğu görülmektedir (Şekil 5).

Diels-Alder reaksiyonları, reaktanların yapısına bağlı olarak genellikle yalnız veya inert bir çözücü içinde ısıtılarak veya yüksek basınçlarda gerçekleştirilir. Siklik dienlerde reaktanların suprafasyal-suprafasyal etkileşimleri ile ürün oluşumunda, yine iki yönlendirme mümkündür. Siklopentadien dimerleşmesinde termodinamik olarak daha kararsız endo katılma ürünü baskınken, daha kararlı ekzo katılma ürünü oluşumu ise, ancak kinetik olarak tercihli katılma ürünü oluşumunun tersinir olduğu reaksiyon koşulları altında mümkündür[13,14].



Şekil 5. Endo ve ekzo yaklaşımlarda orbital etkileşimleri

1.2.1. $(4\pi+2\pi)$ Katılmasında Sınır Orbital Etkileşimleri

Molekülün yapısı ile onun reaksiyona girme kabiliyeti arasındaki ilişkinin belirlenmesi kimyanın önemli konularındandır. Moleküllerin karşılıklı etkileşmesinde onların elektron yapısı ve sınır orbitallerinin yapısının incelenmesi önemli rol oynar. Moleküllerin kimyasal reaksiyonlardaki davranışları ile onların orbital özellikleri arasındaki ilişkinin belirlenmesinde önemli teorilerden birisi Fukui'nin sınır orbitalleri (yüksek enerjili molekül orbital, HOMO ve düşük enerjili moleküler orbital, LUMO) teorisidir[15]. Bu teori, molekülün reaksiyona girme kabiliyetinin açıklanmasında ve onun kimyasal reaksiyonlarda gösterdiği özelliklerin belirlenmesinde sınır orbitallerinin elektron dağılımının, orbitallerin simetrisinin ve enerjisinin önemli rol oynadığını göstermektedir. Kimyasal reaksiyonlarda moleküllerin karşılıklı etkileşmesi ağırlıklı olarak sınır orbitallerin karşılıklı etkileşmesiyle belirlenir. Bu teoriye göre, kuvvetli karşılıklı etkileşim moleküllerden birinin (donörün) HOMO'su ile diğerinin (akseptörün) LUMO'su arasında

gerçekleşir. Sınır orbitallerinin simetrisi ve enerjileri birbirine yakın oldukça, onların karşılıklı etkileşimi daha da güçlenir. Yani, en kuvvetli karşılıklı etkileşim simetri ve enerji bakımından uygun sınır orbitalleri arasında gerçekleşir. Sınır orbitallerinin etkili ve optimal örtüşmesine ortam sağlayan faktörler moleküller arasında kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesine de ortam sağlar. Moleküllerin uzaydaki durumları ve onların birbirine yaklaşma durumu sınır orbitallerinin örtüşmesine önemli derecede etki eder. Moleküllerin sınır orbitallerinin en uygun örtüşmesine imkan sağlayan uzay yönelmesi ve onların birbirine yaklaşma tarzı kimyasal reaksiyonların kolay gerçekleşmesine imkan sağlar.

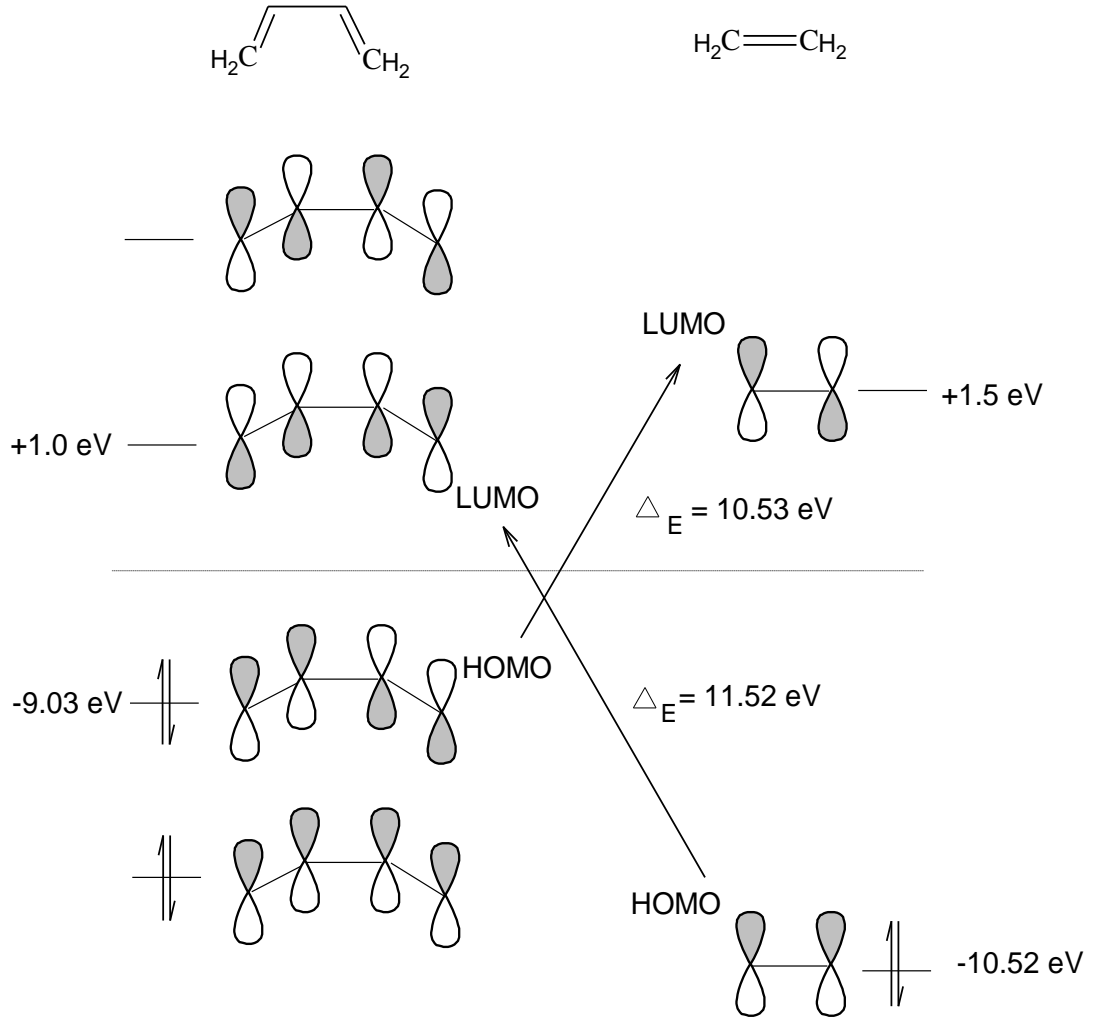
Genelde, iki molekülün arasındaki karşılıklı etkileşim enerjisi Klopman-Salem denklemi ile ifade edilir[16] :

$$\Delta E = \frac{2(C_{HOMO}^{dien} \cdot C_{LUMO}^{dienofil} \cdot \beta)^2}{E_{HOMO}^{dien} - E_{LUMO}^{dienofil}} + \frac{2(C_{LUMO}^{dien} \cdot C_{HOMO}^{dienofil} \cdot \beta)^2}{E_{HOMO}^{dienofil} - E_{LUMO}^{dien}} \quad (1)$$

Burada, ΔE - moleküllerin karşılıklı etkileşim enerjisi, C_{HOMO}^{dien} - dienin HOMO orbitalini oluşturan atomik orbitallerinin katsayısı, C_{LUMO}^{dien} - dienin LUMO orbitalini oluşturan atomik orbitallerin katsayısı, $C_{HOMO}^{dienofil}$ - dienofilin HOMO orbitalini oluşturan atomik orbitallerin katsayısı, $C_{LUMO}^{dienofil}$ - dienofilin LUMO orbitalini oluşturan atomik orbitallerin katsayısı, E_{HOMO}^{dien} - dienin HOMO orbitalinin enerjisi, $E_{HOMO}^{dienofil}$ - dienofilin HOMO orbitalinin enerjisi, E_{LUMO}^{dien} - dienin LUMO orbitalinin enerjisi, $E_{LUMO}^{dienofil}$ - dienofilin LUMO orbitalinin enerjisi, β - orbitallerin etkileşimi (örtüşmesini) belirleyen rezonans integralini ifade eder.

$E_{HOMO} - E_{LUMO}$ enerji aralığı değerinin azalması ile HOMO ve LUMO arasındaki karşılıklı etkileşim güçlenir ve onların birbirleriyle örtüşmesi artar. Reaksiyonun yönü sınır orbitallerinde elektron yoğunluğunun ($q_{\mu, HOMO} = 2 c_{\mu}^2_{HOMO}$) paylaşılması ile belirlenir. Kimyasal reaksiyon, sınır orbitallerinde en çok elektron yoğunluğuna sahip olan atomların arasındaki kimyasal bağın oluşması yönünden gerçekleşir. Böylece Diels Alder reaksiyonlarında dienin ve dienofilin HOMO ve LUMO orbitallerinin enerjilerinin ve bu orbitallerdeki elektron yoğunluğunun belirlenmesinde katılma reaksiyonlarının yönünün ve

seçiciliğinin belirlenmesinde önemli rol oynar. Örneğin 1,3-bütadien ile eten moleküllerinin HOMO ve LUMO orbitallerinin etkileşimleri Şekil 6'da verilmiştir.



Şekil 6. 1,3-bütadien ile eten moleküllerinin HOMO ve LUMO orbitallerinin etkileşimi

1.3. Kuantum Mekaniği

Kuantum mekaniği Newtonyum mekaniği ve klasik elektromanyetik teorilerden temel olarak daha teoriktir. Bu bakımdan atomik altı seviyede ve teorilerin açıklayamadığı tanımları daha tam ve kesin olarak açıklamayı sağlar. Kuantum mekaniğine göre elektronlar tanecik değildir. Elektronlar dalgaya benzer bir karaktere sahiptirler. Kuantum

mekaniği elektronların özelliklerini tanımlamak için Schrödinger denklemini kullanılır [17].

1.3.1. Schrödinger Eşitliği

Kuantum mekaniğinde bir molekülün enerjisi ve dalga fonksiyonu Schrödinger denklemi tarafından verilir.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + U(x) \psi(x) = E \psi(x) \quad (2)$$

Burada m parçacığın kütlesi, U potansiyel enerji, E taneciğin kuantlaşmış veya izin verilmiş enerjisi ve Ψ dalga fonksiyonu (hal fonksiyonu)'dur. Burada, m ve V bilinmektedir. E ve Ψ denkleminin çözümünden elde edilir. Bu hal fonksiyonu kütlesi m , potansiyel enerjisi E olan bir tanecik içindir [20].

Moleküler kuantum mekanik daha sistematik bir yolda ilerlemek için, Schrödinger denklemi kullanılır ve Schrödinger denkleminde türetilen;

$$H\Psi = E \Psi \quad (3)$$

Burada, Ψ dalga fonksiyonu, H hamiltoniyen işlemcisi, E hamiltoniyen işlemcisinin özdeğeridir. İzole edilmiş bir molekül için tam Hamiltoniyen işlemcisi çekirdeklerin ve elektronların kinetik enerji operatörlerini, tüm yüklü parçacıklar arasındaki etkileşimleri ve çekirdeklerle elektronların spinlerine bağlı tüm manyetik moment etkileşimlerini içerir. Bu yüzden Schrödinger eşitliği birden fazla elektron içeren bir sistem için tam olarak çözülemez. Çözüm için bazı yaklaşımlara ihtiyaç duyulur.

Hamiltoniyen işlemcisi, çekirdek ve elektronların kinetik ve potansiyel enerjileri cinsinden şöyle yazılabilir;

$$E_T = T_\zeta + T_e + V_{\zeta e} + V_{ee} + V_{\zeta\zeta} \quad (4)$$

Burada; E_T : sistemin toplam enerjisi, T_ζ : çekirdeğin kinetik enerjisi, T_e : elektronların kinetik enerjisi, $V_{\zeta e}$: çekirdek-elektronlar arasındaki çekim enerjisi, V_{ee} : elektron-elektronlar arasındaki itme enerjisi, $V_{\zeta\zeta}$: çekirdek-çekirdek arasındaki itme enerjisi'dir.

1.3.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Tek elektronlu sistemden daha büyük sistemler için Schrödinger denkleminin çözülebilmesi için çeşitli yaklaşımların yapılmasına gerek duyulur. Bu yaklaşımların her birinde hesaplanması gereken sonuçlarda hataların olduğu kabullenilir. Born-Oppenheimer olarak bilinen yaklaşım, bu yaklaşımların içerisinde önemli olanlardan bir tanesidir.

Born-Oppenheimer yaklaşımı, iki veya daha büyük elektronlu sistemler için Schrödinger denklemini daha kompleks eşitlikler halinde çözmeye çalışan önemli birkaç yaklaşımdan bir tanesidir. Bu yaklaşım çekirdeğin kütlesinin elektronun kütlesinden çok daha büyük olduğunu ve bundan dolayı çekirdek ile elektronun devinimlerini farklı kabul eder. Başka bir ifadeyle, çekirdeğin kütlesi elektronların kütlesinden daha büyüktür. Çekirdeğin büyük kütleye sahip olmasından dolayı devinimi çok küçük periyoda sahiptir ve dolayısıyla çekirdeğin bu hareketi ihmal edilebilir. Çekirdeğin anlık hal değişimlerini ihmal eder. Bu eşitlik bir moleküler sistem için Hamiltonian ifadesini doğrudan gösterir.

$$H = (\text{kinetik enerji})_E + (\text{itme})_{EE} + (\text{itme})_{NN} + (\text{çekme})_{NE} \quad (5)$$

Atomların sabit konfigürasyonları için çekirdek-çekirdek itmesi de sabittir. Bu terim de, ifadeden düşürülürse saf hamilton ifadesi;

$$H = (\text{kinetik enerji})_E + (\text{itme})_{EE} + (\text{çekme})_{NE} \quad (6)$$

şeklinde olur.

1.4. Hesaplamalı Kimya

Teorik Kimya, kimyayı matematiksel yöntemlerle tanımlar. Kimyasal yapıları ve tepkimeleri temel kimya kanunlarına dayanarak açıklamaya çalışır. Hesaplamalı kimya ise teorik kimyacılar tarafından geliştirilmiş matematiksel yöntemleri uygular ve elde edilen sonuçları yorumlar, böylece deneysel kimya ile teorik kimya arasında bir köprü kurar. Hesaplamalı kimya ile sadece kararlı molekülleri değil, aynı zamanda kısa-ömürlü, kararsız ara ürünler ve geçiş hallerini de çalışmak mümkündür. Bu şekilde, gözlem yolu ile elde edilmesi mümkün olmayan moleküller ve tepkimeler hakkında bilgi sahibi olunabilir.

Bu hesaplamalar ile elde edilen nitel veya nicel sonuçlar, kimyacıların çok faydalı öngörülerde bulunmasını sağlar. Konunun temeli, üç ana noktadan oluşmaktadır.

- a) Kodların çözümü; Hesaplamalı kimyada kullanılan pek çok kısaltma ve kodlanmış terim mevcuttur. Bunların her birinin ne anlama geldiğinin bilinmesi gerekmektedir.
- b) Teknik problemler; Hesaplamalar programlar yardımıyla yapıldığından dolayı, programların nasıl kullanıldığının bilinmesi gerekmektedir.
- c) Kalite kontrol; Yapılan hesaplamaların kalitesinin iyi bilinmesi gerekmektedir.

Birinci noktada belirtilen husus hesaplamalı kimyada kullanılan yöntemlerin kısaltmalar ile kodlanması sonucu ortaya çıkmıştır. Burada kullanılan bütün hesapsal yöntemlerin kodları mevcuttur. Örneğin; MM kodu moleküler mekanik anlamına gelmektedir. Bu şekilde yüzlerce kod bulunmaktadır.

İkinci noktada ise, iyi bir bilgisayar bilgisine sahip olunması hususunun önemi vurgulanmaktadır. Çünkü yapılan hesaplamalar bilgisayarlar tarafından gerçekleştirildiği için kullanıcının bilgisayar ve program kullanabilme yeteneğinin iyi olması gerekmektedir.

Üçüncü noktada, yapılan hesap sonuçlarının yorumlanabilmesi için konu hakkında iyi bir bilgiye sahip olunması gerekliliği vurgulanmaktadır. Deneysel çalışmaları desteklemek ya da deneysel çalışma yapmadan elde edilecek sonuçları önceden tahmin edebilmek amacıyla hesaplamalı yöntemleri kullanacak olan araştırmacılar için bu üç husus oldukça önemlidir.

1.4.1. Moleküler Mekanik Yöntemler

Bir kimyasal sistemde atomlar arasındaki etkileşimleri klasik kimya kuralları ile tanımlar. MM yöntemlerde atomlar birer küre, bağlar ise birer yay gibi düşünülür. MM yöntemlerde bağ yapan atomlar arasındaki etkileşimler;

- 1) Bağ gerilmesinden kaynaklanan, E_{str}
- 2) Açık bükülmesinden kaynaklanan, E_{bend}
- 3) Torsiyon açılarındaki değişimden kaynaklanan, E_{tor}

4) İlk üç terimin birlikte görülme sinden kaynaklanan çapraz etkileşimler, E_{cross}

MM yöntemlerde bağ yapmayan atomlar arasındaki etkileşimler;

1) Elektrostatik etkileşimden kaynaklanan, E_{el}

2) Van der Waals etkileşimlerinden kaynaklanan, E_{vdw}

Yukarıda verilenlere göre MM yöntemlerde sistemin toplam enerjisi (E_t)

$$E_t = E_{\text{str}} + E_{\text{bend}} + E_{\text{tor}} + E_{\text{cross}} + E_{\text{el}} + E_{\text{vdw}} \quad (7)$$

Moleküler bir sistem için bu değer gerçek enerjiyi değil, atomların birbirlerine göre konumlarından kaynaklanan konformasyon enerjisini verir. Hesaplanan enerjinin mutlak değeri önemli değildir. Ancak molekülün farklı konformasyonlarına karşılık gelen enerji farkları önemlidir. Moleküler mekanik yöntemler oldukça basit hesaplama teknikleri kullandıkları için çok büyük moleküllere dahi hiçbir sınırlama olmaksızın uygulanabilirler. İşlem süreleri diğer yöntemlere göre çok kısadır. MM+, AMBER ve CHARM moleküler mekanik yöntem kullanan paket programlardan bazılarıdır.

1.4.2. Kuantum Kimyası Metodlarının Genel Özellikleri

Kuantum kimyası metotlarının teorisi ve analizi hakkında geniş bilgiler elde edilmiştir [19, 20, 21]. Burada kuantum kimyası metotlarının temelini oluşturan moleküler orbitaller (MO) teorisinin temel noktalarından kısaca bahsedilmiş ve kuantum kimyası metotlarının imkanları, duyarlılığı ve eksiklikleri hakkında bilgiler verilmiştir.

Kuantum kimyasının temel prensibi stasionar Shrödinger denklemini çözmektir. Bu denklemden faydalanarak moleküler sistemlerin bütün özelliklerinin (elektron yapısı, geometrik özellikleri v.b) teorik hesaplamaları mümkündür. Shrödinger denklemini çözmek için adyobatik (Born-Oppengeymer) yaklaşımlardan yararlanır. Bu yaklaşımlara göre, moleküler sistemin tam dalga fonksiyonu elektron ve dalga fonksiyonuna bağlı olarak yazılır. Shrödinger denklemi elektron ve atom numaralarının dalga hareketleri için ayrıca hesaplanır. Moleküler sistemlerin elektronların hareketleri için Shrödinger denklemi çözülerek elektronun dalga fonksiyonu ve enerjisi belirlenir.

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (8)$$

Burada H_e - çok elektronlu sistemin kinetik ve potansiyel enerji operatörlerinin toplamı Hamilton operatörü, Ψ_e - sistemin dalga fonksiyonu, E_e - sistemin tam elektron enerjisidir.

Bu denklemin duyarlılığı sadece tek bir elektronlu sistemler için geçerlidir. Bundan dolayı çok elektronlu atomlar ve moleküler sistemler için bilinen metodların yardımı ile ancak çözülebilir. Bu metotlardan en çok kullanılanı ise Hartree-Fock metodudur. Hartree-Fock metoduna göre her bir elektron atom numaralarının ve diğer elektronların meydana getirdikleri etkileşime bakılır. Tek elektronlu dalga fonksiyonu yalnız elektronun faz ve spin koordinatlarına bağlı olan spin-orbital $\varphi_i\alpha$ ve ya $\varphi_i\beta$ (φ_i - faz, α ve β - spin fonksiyonları) şeklinde ifade edilir. Elektronun faz koordinatlarına bağlı olan φ_i fonksiyonu moleküler orbital olarak adlandırılır.

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

$$\Phi = [(2n)!]^{-1/2} | \varphi_1(1)\alpha(1)\varphi_1(2)\beta(2)\dots\varphi_n(2n)\beta(2n) | \quad (9)$$

Burada $2n$ moleküldeki elektronların sayısıdır. Dalga fonksiyonunun bu şekilde yazılması istenilen iki elektronlu sütununun koordinatlarının yer değişmesine göre fonksiyonun antisimetrik olmasını yani Pauli prensibine uymasını gerektirir. Hartree-Fock yaklaşımında Schrödinger denklemi tek elektronların hareketlerinin integral-diferansiyel denklemi şeklinde yazılır.

$$F\varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad (10)$$

Burada F , Hartree-Fock yaklaşımında Hamilton, ϵ_i moleküler orbitalin enerjisidir.

Moleküler orbitaller metodunda moleküller orbitalleri molekülü oluşturan atomların orbitallerinin lineer kombinasyonu (MO AOK) şeklinde tayin edilir.

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu i} \chi_{\mu} \quad i=1,2,3,\dots,n \quad (11)$$

Burada χ_{μ} atom orbitalleri (AO), $C_{\mu i}$ MO-ın ve μ - AO-ın payını gösteren simge, N -AO-ın temel set fonksiyonlarının sayısıdır. Moleküller orbitallerin (MO) düzenlenmesinde yararlanılan atom orbitallerinin lineer kombinasyonu (AOK) yaklaşımı fiziksel ve

kimyasal bakımdan en anlamlı ve mantıklı yaklaşımdır. Bu yaklaşıma göre MO-ın fiziki anlamı daha doğru anlatılır. (10) ifadesinden yararlanılarak moleküler sistemin tam elektron enerjisinin minimum değerleri hesaplanır. Enerjinin minimum olduğu noktada $C_{\mu i}$ 'ye karşılık gelen yerler belirlenir. Hartree-Fock tekniklerinde (11) ifadesi kullanılarak Rutaan denklemleri elde edilir [22].

$$\sum_{\mu=1}^N (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) C_{\mu i} = 0 \quad (12)$$

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

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu/\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda/\nu\sigma) \right] \quad (13)$$

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}(1) \chi_{\nu}(1) d\tau_1 \quad (14)$$

Burada, $H_{\mu\nu}$ - elektronların atom numaraları ile karşılıklı etkileşim enerjisinin ve elektronların kinetik enerjisinin katıldığı tek elektronlu Hamiltonianın matris elemanlarıdır. $P_{\lambda\sigma}$, χ_{ν} ve χ_{μ} AO-ın örtüşme integralidir. $(\mu\nu/\lambda\sigma)$ ise dört merkezli iki elektronlu Kulon karşılıklı etki (itme) integralidir.

$$(\mu\nu/\lambda\sigma) = \iint \chi_{\mu}(1) \chi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\lambda}(2) \chi_{\sigma}(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (15)$$

Burada, r_{12} - 1 ve 2 elektronları arasındaki mesafedir. Rutaan denklemi (11 ifadesi) bütün kuantum-kimyası metotların temel taşıdır.

Kuantum kimyasının bütün metotları bu tekniklere göre belirlenmiştir. Moleküler sistemlerin elektron ve geometrik yapılarının deneysel olmayan hesaplamaları (11) ifadesinin çözülmesi ile oluşturulmuştur. Bu formüller moleküler orbitallerin yeni yarı-empirik metotlarının hazırlanması ve onların geliştirilmesi için yapıcı bir tekniktir.

1.4.3. Ab initio Yöntemler

Ab initio yöntemleri kuantum mekaniğine dayanır, bu yöntemler ile molekül yapısı ve buna bağlı tüm özellikler hesaplanabilir. Moleküllerin sadece kararlı yapıları değil farklı yapılar arasındaki geçiş halleri veya bir tepkimenin mekanizması modellenebilir. Ab initio Latince kökenli bir kelime olup “başlangıçtan itibaren” anlamına gelir. Bu yöntemler MM ve yarı-deneysel yöntemlerden farklı olarak deneysel parametre kullanmazlar. Buna bağlı olarak hesaplama süreleri moleküler mekanik yöntemlere göre daha fazladır. Bu yöntemler Schrödinger dalga denkleminin çözümüne dayanır. Tek elektronlu Hidrojen atomu için bu denklemi çözmek mümkün olsa da çok elektronlu sistemlerde çözüm çok zor olduğundan; Hartree-Fock Self Consistent Field (HF-SCF) ve Density Functional Theory (DFT) gibi farklı matematiksel yaklaşımlar kullanılır. Hartree-Fock (HF) modelinde enerji molekül dalga fonksiyonu ψ ye göre ifade edilir. HF modeli korelasyon yani etkileşim enerjisini dikkate almaz. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinde (DFT) enerji, elektron yoğunluğu ρ ' ya göre ifade edilir.

Ab initio ve yarı -deneysel molekül orbital yöntemlerinin her ikisi de orbitalleri hidrojen benzeri orbitaller olarak tanımlar. Dalga fonksiyonlarında Slater veya Gaussian tipi orbitalleri kullanırlar. Bir sistemin değişim (varyasyon) yöntemi ile hesaplanması aşağıdaki basamakları içerir;

- a- Sistem için bir Hamiltoniyen (H) yazılır,
- b- Değişken parametreler içeren bir dalga fonksiyonu (Ψ) seçilir,
- c- Enerji minimuma ulaşması sağlanır.

1.4.4. 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;

$$H = \underbrace{-\frac{\eta^2}{2} \sum_a \frac{1}{m_a} \nabla_a^2}_{1.terim} - \underbrace{\frac{\eta^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2}_{2.terim} + \underbrace{\sum_a \sum_{b>a} \frac{Z_a Z_b e^2}{r_{ab}}}_{3.terim} - \underbrace{\sum_a \sum_i \frac{Z_a C^2}{r_{ia}}}_{4.terim} + \underbrace{\sum_j \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}}_{5.terim} \quad (16)$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (\text{Laplace operatörü}) \quad (17)$$

Burada;

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

$$\eta = \frac{h}{2\pi} \quad (18)$$

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.

$$H = -\frac{\eta^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_a \sum_i \frac{Z_a C^2}{r_{ia}} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (19)$$

Schrödinger denklemini çözmenin en büyük zorluğu en sondaki terimin, yani elektron-elektron etkileşimlerinin var olmasıdır. Böyle bir denkleme analitik bir çözüm

bulmak çok zordur. Fakat HF-SCF yöntemleriyle çözümlenebilmekte; $H\Psi=E\Psi$ denklemindeki dalga fonksiyonları ve enerjilerin değerleri bulunabilmektedir.

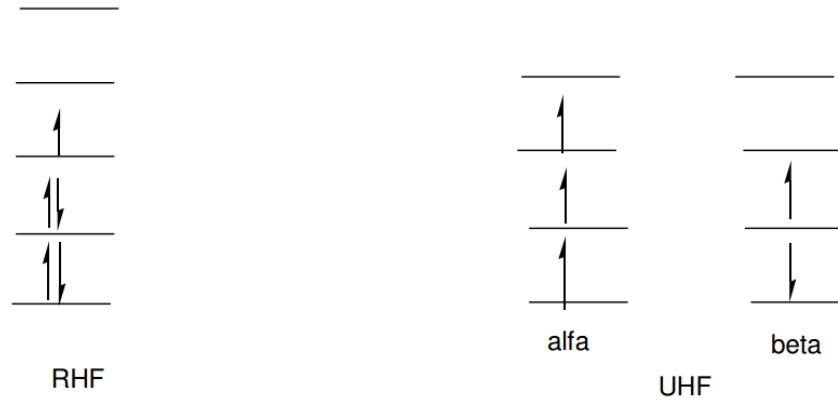
Hartree-Fock yaklaşımına göre elektronların hareketleri ayrıştırılır ve çok elektronlu dalga fonksiyonu, tek elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımlarının toplamları olarak yazılır. Elektron-elektron itmesi belli bir orbitaldeki bir elektronun, moleküldeki diğer bütün elektronların oluşturacağı averaj 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 MO'ler 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 bulandıran bütün moleküllerin temel durum tariflerini yeterince iyi yapabilir.

UHF, “Açık kabuk” sistemlerin hesaplamaları için alternatif bir yöntemdir. Bu yöntemde, 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 7'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 7. RHF ve UHF yöntemlerinde alfa ve beta orbitallerinin diyagramı

UHF yöntemi RHF yönteminden daha esnektir 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.

1.4.5. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (Density Functional Theory, DFT)

Ab initio yaklaşımı tamamıyla konfigürasyon durum fonksiyonlarını yapılandırırken kullanılacak olan spin orbitalleri elde etmek için HF denklemlerinin ilk kez çözüldüğü Hartree-Fock yaklaşımı ile başlar. Bu metotlar bugün kuantum mekaniksel çalışma yapan birçok bilim insanları tarafından yaygın olarak kullanılır. Bununla beraber bu metotlar özellikle çok atomlu moleküller üzerinde geniş temel setli kesin hesaplamaları yapma zorluğu gibi sınırlamalara sahiptir.

Kırk yıldan beri popülaritesinde büyüme olan HF metodunun alternatifi, yoğunluk fonksiyonu teorisi. Konfigürasyon durum fonksiyonları (CSF) [24] kullanan bu metotların tersine DFT, elektron olasılık yoğunluğu kavramı ile başlar. Karşılıklı elektron etkileşimini hesaba katan DFT'nin popülaritesinin artmasının sebeplerinden biri örneğin konfigürasyon etkileşimi (CI) ve ikinci merteben Møller-Plesset pertürbasyon teorisinden (MP2) [25] daha az hesaplama gerektirmesidir. DFT bu HF metotlarından önemli bir şekilde daha az sürede 100 veya daha fazla atomlu moleküllerde hesaplama yapmak için

kullanılabilir. Bundan başka d-bloğu metallerini içeren sistemler için DFT, HF hesaplamalarına göre deneysel sonuçlara daha yakın olan uyumlu sonuçlar verir.

Bir elektronik sistemin enerjisi olan DFT'nin arkasındaki temel iddia, ρ , elektron olasılık yoğunluğu biçiminde yazılabilesidir [26]. n elektronlu bir sistem için $\rho(r)$, r uzayında özel bir noktada toplam elektron yoğunluğunu gösterir. Elektronik enerjisi (E), elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneldir ve $E[\rho]$ olarak gösterilir. Burada verilen bir $\rho(r)$ fonksiyonu için bir tek enerji vardır.

Enerji için bir yoğunluk fonksiyoneli kavramı eski fakat 1950'lilerde J. C. Slater'in çalışmalarında ortaya çıkan Hartree-Fock-Slater veya $X\alpha$ metodu ve Thomas-Fermi metodu (1920'lerin sonlarında E. Fermi ve L. H. Thomas'ın çalışmalarından ortaya çıkan) gibi kullanışlı yaklaşımlar ilk zamanlarda mevcuttu. Bununla beraber 1964'e kadar taban-durum enerjisini ve diğer temel-hal elektronik özelliklerinin tamamını elektron yoğunluğuyla elde edilebileceğini veren resmi bir ispatlama yoktu [27]. Bununla beraber Hohenberg-Kohn teoremi, enerjinin yoğunluğa fonksiyonel bağımlılığını ifade etmez; sadece böyle bir fonksiyonelin varlığını doğrular. DFT'nin gelişmesinde bir sonraki büyük aşama, ρ 'nun elde edildiği elektron yoğunluğu teorisinden elektron eşitliklerinin bir setinin türetilmesi ile bulundu [28].

DFT modeli elektron korelasyonu etkisini kapsar. Olasılık yoğunluğu,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2 = \int d\vec{r}_i \psi_i^* \psi_i \quad (20)$$

olarak tanımlanır.

HF modeli bir sistemin toplam enerjisini,

$$E^{HF} = E^{iç} + E^{çekirdek} + E^{Coulomb} + E^{değiş-tokuş} \quad (21)$$

olarak ifade etmişti. Burada, $E^{iç}$ çekirdekle tek elektronun etkileşme enerjisi, $E^{çekirdek}$ verilen çekirdeğin konumu için çekirdekler arası itici enerji, $E^{Coulomb}$ elektronlar arasındaki itme enerjisi ve son olarak $E^{değiş-tokuş}$ ise, spin korelasyonlarını hesaba katan enerjidir. DFT modelinde, $E^{iç}$, $E^{çekirdek}$, $E^{Coulomb}$ enerjileri aynen yer alırken, $E^{değiş-tokuş}$ yerine elektronun yoğunluk matrisi $\rho(r)$ 'nin fonksiyonu olarak hesaba katılan $Exc(\rho)$ korelasyon enerjisi kullanılır[29].

Buna göre DFT modelinde enerji ifadesi,

$$E^{\text{DFT}} = E^{\text{iç}} + E^{\text{çekirdek}} + E^{\text{Coulomb}} + E_{\text{xc}} \quad (22)$$

olmaktadır. Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi, toplam elektron yoğunluk fonksiyonunun bir integrali olarak bulunmuştur ve bu yerel yoğunluk fonksiyonu yaklaşımı olarak bilinir [29, 30].

Değiş-tokuş korelasyon enerjisi,

$$E_{\text{xc}} = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_{\text{xc}} \left[\rho(\vec{r}) \right] \quad (23)$$

biçiminde tanımlanır.

Burada, $\varepsilon_{\text{xc}}(\rho)$ terimi, sabit yoğunluklu her bir elektron için değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. Bir moleküldeki etkileşmeleri tanımlayan Hamiltonien için DFT modeli içerisinde yer alan Kohn-Sham eşitliği hesaplamaları için önemlidir. N elektrona sahip bir sistem için Kohn-Sham eşitliği aşağıdaki gibidir [29,30].

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{A,1}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{\text{xc}}(r_1) \right\} \psi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}_1) \quad (24)$$

Buradaki ε_i Kohn-Sham yörünge enerjisi, Ψ_i 'ler Kohn-Sham yörüngeleri, V_{xc} ise değiş-tokuş korelasyon potansiyel enerjisidir ve,

$$V_{\text{xc}}[\rho] = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho} \quad (25)$$

biçiminde ifade edilir.

Eğer E_{xc} bilinirse V_{xc} hesaplanabilir. Kohn-Sham eşitlikleri öz uyumlu alan biçiminde çözülür [29,30].

1.4.6. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu

Dalga mekaniğine dayanan Hartree-Fock modeli korelasyon enerjilerini dikkate almadığından değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermez. Ancak kinetik enerji için uygun bir ifade verir. DFT yönteminde ise değiş tokuş ve korelasyon enerjileri için daha iyi bir ifade verir. Bu nedenle tam enerji ifadesi için sadece HF ya da sadece DFT modelleri yerine bu modellerin her ikisinin enerji ifadelerinin toplam elektron enerjisi ifadesinde kullanılmaları sonucu karma modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri tek başına bir modelden daha iyi hesaplamaktadır. Bu karma modellerden en sık kullanılan ve iyi sonuç verenlerden birisi B3LYP olarak bilinen Lee-Yang-Parr (LYP) korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma modelidir. Bu karma modelde çeşitli enerji ifadelerini birleştirerek yeni bir enerji ifadesi elde edilir. Becke değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi (E^{XC}) için aşağıdaki karma modeli önermiştir.

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF}E_{HF}^X + c_{DFT}E_{DFT}^X \quad (26)$$

Burada c'ler sabittir. Becke'nin önerdiği karma modellerden biri de BLYP'dir. Ancak, karma modellerden en iyi sonuç vereni, B3LYP'dir. Bu modelde değiş-tokuş ilgi enerjisi,

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0 (E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1 \Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_2 (E_{LYP}^C - E_{VWN3}^{XC}) \quad (27)$$

biçiminde ifade edilir. Burada c_0 , c_1 ve c_2 katsayıları, deneysel değerlerden sağlanmış sabitlerdir ve değerleri sırasıyla 0.2, 0.7 ve 0.8'dir. Buna göre B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektron enerjisi ifadesi,

$$E_{B3LYP} = E_T + E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (28)$$

biçiminde olur [31,32,33].

1.4.7. Yarı-Deneysel Yöntemler

Yarı-deneysel yöntemlerde gerçek moleküler hamiltoniyen operatörü yerine daha basit bir hamiltoniyen yazılır ve deneysel verilerden veya Ab initio hesaplamalardan elde

edilmiş bazı düzeltme parametreleri kullanılır. Hückel moleküler orbital teorisi (HMO) ve genişletilmiş (extended) Hückel teorisi (EH) yarı-deneysel yöntemlere örnek olarak verilebilir. Bu yöntemlerde integraller hiçbir zaman kullanılmaz bunun yerine düzeltme parametreleri kullanılır.

EH yönteminden kısa bir süre sonra Pople ve yardımcıları Coulomb ve overlap (örtüşme) terimlerinden oluşan seküler determinanttan örtüşme integrallerini çıkararak işlem yükünü hafifletmenin mümkün olduğunu fark ettiler. Bu varsayım CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap) yönteminin geliştirilmesine sebep olmuştur. CNDO yöntemi elektron–elektron itmesini dikkate alırken etkileşen elektronların aynı spinli veya zıt spinli olmasına aldırmaz.

Elektron integrallerinin, aynı atom üzerindeki elektronların farklı (Differential) örtüşmelerinin bir düzeltme faktörü olarak CNDO'ya eklenmesiyle INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap) yöntemi geliştirildi. Daha sonra bu metotlara yeni düzeltme parametrelerinin eklenmesiyle MINDO (Modified INDO), AM1 (Austin Model 1), PM3 (Parameterized Austin Model 3), ZINDO (Michael Zerner's INDO) gibi modeller geliştirildi. Bu yöntemleri yapısında bulunduran paket programlarından bazıları MOPAC, AMPAC, GAUSSIAN ve HYPERCHEM' dir.

1.5. Temel Setler

Kuantum kimyası hesaplamalarında MO'nun meydana gelmesinde yararlanılan temel fonksiyonların tipi ve miktarı çok önemlidir. Temel fonksiyonlardan düzenlenmiş MO moleküler sistemin gerçek dalga fonksiyonu doğru hesaplanmalı ve temel fonksiyonları çok merkezli integrallerin hesaplanmasına imkan vermelidir. Atomlar için Hartree-Fock tekniklerinden elde edilmiş atom orbitalleri izole olmuş atomlarda elektron yoğunluğunun paylaşıldığını doğru bir şekilde ortaya koyan en uygun atom fonksiyonlarıdır. Moleküler sistemler için Rutaan denklemi bu AO'nun temel fonksiyonu gibi düşünülmesi birçok sorunun ortaya çıkmasına neden olur [34,35]. Bu ilk basamakta atomlardan farklı olarak moleküler sistemlerin küresel simetriye sahip olmaması ve atom fonksiyonlarının moleküler sistemlerde elektron paylaşılmasının bazı özelliklerini doğru olarak yansıtamamasından ileri gelir. Kuantum kimyası hesaplamalarında iki temel

fonksiyondan (Sleter tipli orbitaller (STO) ve Gauss tipli orbitaller (GTO)) yararlanılır [20, 36, 37] .

$$\Psi_{n\ell m}(\mathbf{r}, \theta, \phi) = r^{n-1} e^{-\varepsilon r} Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad (\text{STO}) \quad (29)$$

$$\Psi_{n\ell m}(\mathbf{r}, \theta, \phi) = r^{n-1} e^{-\alpha r^2} Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad (\text{GTO}) \quad (30)$$

Burada, n, l, m-kuant sayıları; r, θ , ϕ - sterik koordinatlar; ε - atom numaralarının efektif yükü (Sleter eksponenti); α - varyasyon parametre; $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ küresel faktördür.

GTO ile integraller daha hızlı hesaplanabildiği için, bu tip fonksiyonlar günümüzde daha popüler olarak kullanılmaktadır. Bunlarla ilgili 5 seviye temel küme geliştirilmiştir ve aşağıda belirtilmiştir [38]:

- a) Minimal Temel Setler; STO ve GTO fonksiyonlarının karışımı ile elde edilmiştir.(STO-nG) : STO-3G, STO-4G gibi.
- b) Split-Valens Temel Setler; GTO fonksiyonlarının kullanılması ile elde edilmiştir. 4-21G, 6-31G gibi.
- c) Polarizasyon Temel Setler; Polarizasyon temel kümeleri ile elde edilmiştir. 6-31G*, 6-31G** gibi.
- d) Difüze Temel Setler; Geniş s ve p orbital fonksiyonlarının tanımlanması ile elde edilmiştir. 6-31+G*, 6-31+G** gibi.
- e) Yüksek Açısıl Momentumlu Temel Setler; Katlı polarize fonksiyonlar içeren polarize temel setler. 6-311 G(3df, 2df, p) gibi.

1.5.1. Minimal Temel Setler

Minimal temel setler, her bir atomu tanımlamak için gerekli minimum sayıda AO temel fonksiyonu içerir. STO-3G; atomik STO elde etmek için her bir temel fonksiyon başına 3 tane ilkel Gaussian tipi fonksiyon kullanıldığını gösterir. Minimal temel setler enerji hesaplamalarında doğru sonuçlar vermeseler de, basit moleküller için kimyasal bağın kalitatif olarak değerlendirilmesinde iyi bir araçlardır. Örneğin metan molekülü bir tane karbon ve dört tane hidrojen atomundan meydana gelir.

H: 1s

C: 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z

Hidrojen atomu bir tane temel fonksiyondan oluşurken, karbon atomu beş tane temel fonksiyondan oluşmaktadır. Sonuçta metan molekülü altı tane temel fonksiyondan meydana gelmektedir. Minimal bir temel set olan STO-3G temel setindeki “3G” terimi temel fonksiyon başına üç tane ilkel Gaussian fonksiyonunun kullanıldığını, “STO” terimi ise Slater tipi orbitallerin kullanıldığını ifade eder. Metan molekülünde STO-3G temel seti kullanılarak yapılan bir hesaplamada dört hidrojen atomunun her biri için bir temel fonksiyon, karbon atomu için beş tane temel fonksiyon kullanılacağından toplam temel fonksiyon sayısı dokuz tanedir. STO-3G temel setinde her temel fonksiyon üç tane ilkel Gaussian fonksiyonundan oluştuğu için ilkel gaussian fonksiyon sayısı yirmiyedi tanedir.

Minimal temel setlerin belirgin iki eksik yönü vardır. Birincisi moleküler bir sistemdeki elektron dağılımının küresel olmayan yönlerini açıklamakta yetersiz olmasıdır. Molekülü oluşturan atomlara ait bütün temel fonksiyonları ya tek başına küresel (s-tipi fonksiyon) ya da toplamını (p-tipi fonksiyonlar) küresel olarak ifade ederler. Yani periyodik tabloda ikinci sıradaki bir element için 2p_x, 2p_y ve 2p_z temel fonksiyonlarını eşdeğer kabul eder. Fakat bu doğru bir yaklaşım değildir. Örneğin, asetilen (H-C≡C-H) molekülünde C-H σ bağları, hidrojen atomlarının s orbitalleri ile karbon atomlarının p_z orbitallerinden oluşurken, karbon atomları arasındaki π bağları karbon atomlarının p_x ve p_y orbitallerinden meydana gelir. π bağları, σ bağlarından daha fazla elektron içerir. Bu nedenle asetilen molekülünde 2p_x, 2p_y ve 2p_z orbitalleri eşdeğer değildir ve birçok bileşikte bu durum söz konusudur.

İkinci eksik yönü ise, molekülde bağlar arasındaki elektron dağılımını tanımlamada yetersiz olmasıdır. Bunun nedeni temel fonksiyonların atom merkezli olmasından kaynaklanmaktadır. Temel fonksiyonlar için başka açık yerleştirme yoktur. Bu eksikler molekülü oluşturan atomlara ait her bir orbital için temel fonksiyon sayısının artırılması ile giderilebilir.

1.5.2. Split Valens Temel Setler

Split valens setlerde temel sete her bir valens AO'ye göre değişen temel fonksiyonlar eklenirler. Yine split valens setler valens orbitallerine eklenen fonksiyonların sayısı ile karakterize edilirler. Double zeta temel setlerinde valens elektronlarının tanımlanması için iki tane temel fonksiyon kullanılırken; Triplet zeta setlerde üç temel fonksiyon kullanılır ve bu şekilde devam eder. Temel set iç ve dış kabuk elektronlarını tanımlamak için kullanılan gaussian fonksiyonlarının sayısı olarak tanımlanır. 6-21G temel setinde iç kabuk atomik orbitalleri altı ilkel gaussian fonksiyonu ile tanımlanır ve bu temel sette iç değerlik kabuğunu oluşturan kontrakte gaussianlar iki ilkel gaussiandan oluşurken; dış değerlik kabuğu tek ilkel gaussiandan oluşmaktadır. Diğer split valens temel setleri; 3-21G, 4-31G ve 6-311G'dir.

1.5.3. Polarize Temel Setler

Atom çekirdeğinden uzaklaştıkça yük dağılımı simetrisi bozulduğunda dolaylı, büyük moleküllere polarize fonksiyonların eklenmesi gerekir. Polarize fonksiyon, izole edilmiş durumda bulunan bir atom için yüksek açısıl momentuma sahip olan orbitaller olarak tanımlanır. Polarize fonksiyonlar değerlik kabuğuna eklenirler ve H ve He atomları için p-tipi fonksiyonlar polarize fonksiyonlardır. 6-31G(d) temel seti, hidrojen dışındaki atomlar için tanımlanan 6-31G setine 6 tane d-tipi ilkel gaussian eklendiğini gösterir. 6-31G(d, p) ise H ve He atomları için 6-31G temel setine p-tipi fonksiyonların eklendiğini; diğer atomlara ise d-tipi fonksiyonların eklendiğini gösterir. H atomunun köprü atom olduğu sistemler için H atomuna p-tipi bir fonksiyonun eklenmesi özellikle çok önemlidir.

1.5.4. Difüze Temel Setler

Çekirdekten uzaklaştıkça elektronlar çekirdek tarafından daha zayıf çekildiklerinden dolaylı büyük sistemlerde difüze fonksiyonların kullanılması gerekir. Elektron ilgisi, proton ilgisi ve anyonik bağ açıları gibi hesaplamalarda difüze fonksiyonlu temel setlerin kullanılması gerekir. H dışındaki atomlar için eklenen difüze fonksiyonlar tek bir "+"

işareti ile gösterilirken; sistemde hem hidrojen dışı atomlara hem de hidrojen atomuna difüze fonksiyon ekleniyorsa iki tane “++”işareti kullanılır.

Örneğin; 3-21+G temel setindeki “+” işareti hidrojen atomu dışındaki atomlara difüze olan s- ve p- tipi gaussian fonksiyonlarının eklendiğini gösterir.

1.5.4. Yüksek Açısız Momentumlu Temel Setler

Katlı polarize fonksiyonlar içeren polarize temel setler, elektron korelasyon yöntemlerinde elektronlar arasındaki etkileşimleri tanımlamak için oldukça faydalı olup bir çok sistem için uygulanmasına rağmen genelde HF hesaplamalarında tercih edilmezler. 6-31G (2d) temel seti hidrojen atomu dışındaki atomlara iki tane d-tipi fonksiyonun eklendiğini gösterir. 6-311G (2df, pd) temel seti, değerlik fonksiyonlarının yanı sıra ağır atomlara iki tane d ve bir tane p tipi fonksiyonunun eklendiğini gösterirken aynı zamanda hidrojen atomuna birer tane p ve d tipi fonksiyonun eklendiğini göstermektedir. 6-311 G(3df, 2df, p) temel seti, $Z > 11$ olan atomlara üç tane d ve bir tane f fonksiyonunun eklendiğini, Li-Ne arasında bulunan atomlara iki tane d ve bir tane f fonksiyonunun eklendiğini ve hidrojen ve He atomuna ise bir tane p tipi fonksiyonunun eklendiğini göstermektedir. Ancak hidrojen atomuna difüze fonksiyonunun eklenmesi pek çok sistem için sonuçların doğruluğunu değiştirmez.

Yüksek açısız momentumlu temel setler difüze fonksiyonlu temel setlerden daha büyüktür ve daha doğru sonuçlar verir. HOMO ve LUMO enerjileri birbirine çok yakın olan ve fonksiyonel grup içeren yüksek enerjili moleküller için yüksek açısız momentumlu temel setler kullanılmalıdır. Ancak kullanılacak bilgisayarın kapasitesine ve molekölün büyüklüğüne göre en uygun temel setlerin seçilmesinde fayda vardır.

1.6. Hesaplamalarda Çözücü Etkisi

Bu bölüme kadar gaz fazında yapılan hesaplamalar üzerinde duruldu ancak bir moleköl için yapılan hesaplamalara çözücü etkisini de dahil etmek mümkündür. Bu bölümde ise bu amaçla geliştirilmiş olan Onsager metodu ve PCM (Polarizable Continuum Model) yöntemleri üzerinde durulacaktır.

Çözünen molekül ile çözücü arasındaki etkileşimi hesaplamak için kullanılan en basit yöntem Onsager modelidir. Bu modelin temel kabulü çözünenin çözücü içerisinde küresel bir kovukta bulunduğudur. Bu modelde kovuğun yarıçapı, çözünenin dipol momentini ve çözücünün dielektrik sabitine bağlı bir etkileşim hesaplanır. Model pek çok sınırlamaya sahiptir; kovuk tamamen küresel kabul edilir ancak bu pek az molekül için doğrudur, dipol momentini sıfır olan moleküllerde herhangi bir etkileşim hesaplanamaz. Onsager modeli çok basit bir yaklaşımdır ve nicel olarak doğru sonuçlar vermez. Ancak hesaplanması çok basittir ve işlem süresinde ciddi bir değişikliğe neden olmaz. Genellikle büyük biyolojik moleküller için kullanılır.

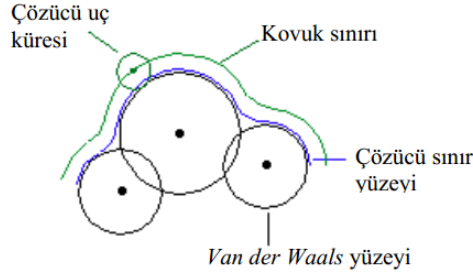
1.6.1. Polarizable Continuum Model (PCM)

İlk olarak Tomasi ve arkadaşları tarafından önerilen [39,40] PCM (Polarizable Continuum Model) yöntemi çözücü etkileşimlerini modellemek için en çok kullanılan metottur. Bu yöntem çözünen molekül için bir moleküler yüzey tanımlar ve çözücü ile etkileşimini hesaplar. PCM teorisi üzerine yeni yaklaşımlar kullanılarak farklı hesaplama yöntemleri geliştirilmiştir. PCM yöntemlerinde çözücü dielektrik ortam ya da bir iletken olarak kabul edilir. Yani, hesaplama yapılırken çözücü molekülleri değil çözücünün dielektrik sabiti, yüzey gerilimi ve yoğunluğu gibi özelliklerinin ortalama etkisi göz önüne alınır ve çözücü uç (probe) küreleri tanımlanır. Küreler çok küçük hayali uçlardır ve çözünenle bu uçların etkileşime girdikleri kabul edilir.

Hesaplamalarda yapılması gereken ilk iş molekül yüzeyini belirlemektir. Bunun için UAHF (United Atom for Hartree-Fock), UAO (United Atom Topological Model) ya da molekülün yük dağılımından belirlenen eş yoğunluk yüzey (isodensity surface) yaklaşımları kullanılır.

UAHF (United Atom for Hartree-Fock) modelinde hidrojen dışındaki tüm atomlar birer merkez olarak kabul edilir ve van der Waals yarıçapları çözücüye bağlı bir sabit (su için 1,2) ile genişletilerek atomik yüzey elde edilir. Hidrojen atomlarının bağlı olduğu merkez atomun yarıçapı proton sayısı ile orantılı olarak artar. Daha sonra bu atomik yüzeylerin birleştirilmesiyle moleküler yüzey oluşturulur. Moleküler yüzeyin dışında çözücünün ulaşabileceği sınır yüzeyi belirlenir. Bu sınır yüzeyi dışında bir de çözücü için

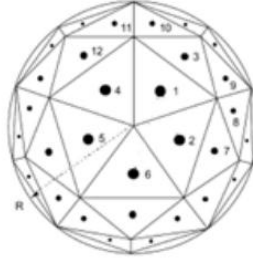
belirlenmiş olan uç (probe) kürelerinin merkezleri birleştirilerek çözücü içerisindeki kovuk (cavity) belirlenir (Şekil 8).



Şekil 8. Çözücü içerisinde tanımlanan moleküler yüzey ve kovuk

UAHF (United Atom for Hartree-Fock) modeli moleküler yüzeyi belirlemek için çok yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Gaussian 94 ve Gaussian 98 programlarında bu model kullanılmıştır. Gaussian 03 ise UAO (United Atom Topological Model) yaklaşımını kullanmaktadır. UAO prensipte UAHF ile aynı biçimde çalışır sadece atomik yüzeyleri oluştururken van der Waals yarıçaplarını değil çözücüye bağlı olarak daha önceden ayarlanmış yarıçaplar kullanır. UAO modeli DFT teorisine göre düzenlenmiştir. Bu nedenle DFT yöntemi kullanılıyorsa UAO, Hartree-Fock yöntemi kullanılıyorsa UAHF modeli tercih edilmelidir.

Yük dağılımını Ab initio yöntemi ile hesaplayan IEF-PCM [41], COSMO [42], C-PCM [43] ve SS(V)PE [44] gibi modeller çözücü-çözünen etkileşimini genellikle ASC (Apparent Surface Charge) yaklaşımını kullanarak hesaplarlar. Bu yaklaşımda çözünen molekülün yüzeyi ile çözücü uç küreleri arasındaki etkileşimi sayısal ortamda tanımlamak için moleküle ait tüm atomik yüzeyler “tesserae” olarak adlandırılan küçük üçgenlere bölünür (Şekil 9). Molekülün hesaplanan yükü de tesserae sayısına bölünür, elde edilen birim yükün tesserae ların ağırlık merkezinde bulunduğu kabul edilir ve her bir tesserae ile bir çözücü uç küresinin etkileştiği varsayılarak toplam etkileşim hesaplanır.



Şekil 9. Atomik yüzeyin tesseraelara ayrılması

C-PCM (COSMO-PCM): Barone ve Cossi 1998 yılında Klamt'ın 1993 te ortaya attığı devamlı iletken metal fikrini “COSMO (Conductor-like screening model) [42]” temel alarak elektrostatik problemler için sıradışı bir çözüm ürettiler [43]. C-PCM modelinin en önemli yönü molekülü çevreleyen çözücüye dielektrik sabiti kullanılan sınır yüzeyi yerine bir iletken metal gibi düşünmesidir. Bu varsayımla çevrenin bir iletken olarak modellenmesi elektrostatik hesaplamalar ve düzeltmeleri kolaylaştırır. C-PCM modelinde çok sıradışı bir yaklaşım kullanılmış olmasına karşın model özellikle dielektrik sabiti yüksek çözücüler için yapılan hesaplamalarda en az IEF-PCM modeli kadar iyi sonuçlar verir. Ayrıca hesaplama süresi IEF-PCM modelinden çok daha kısadır [45].

Çözücü ortamında yapılan geometri optimizasyonunun değerlendirilmesi: Warshel ve arkadaşları, çözücü içindeki lokal minimumların kararlılıklarının yorumlanmasında ΔE yerine ΔG ve ΔH parametrelerinin kullanılmasının daha uygun olduğunu ifade etmişler [63,64] ve bu amaçla kullanılabilecek bazı parametreler tanımlamışlardır.

Bağıl serbest enerji (ΔG) aşağıdaki şekilde hesaplanabilir [46].

$$\Delta G = \Delta H_{gaz}^{298} - T\Delta S - RT \ln(w) + \Delta\Delta G_{\text{çöz}} \approx \Delta G_{gaz}^{298} + \Delta\Delta G_{\text{çöz}} \quad (31)$$

Burada ΔH_{gaz}^{298} 298 K'deki gaz fazı entalpisi, ΔS gaz fazı entropisi, ΔG_{gaz}^{298} 298 K de Gibbs serbest enerjisi ve $\Delta\Delta G_{\text{çöz}}$ bağıl çözünme enerjisidir. $RT \ln(w)$ elektronik bozulma teriminin katkısı “singlet” haller için sıfırdır. ΔG değerleri sulu ortamda farklı konformerlerin bağıl popülasyonlarının hesaplanması için kullanılır. Moleküller sulu ortamda gaz fazında olduğundan daha fazla esnekse, serbest enerji için farklı bir tanımlama yapılabilir. ΔG_{flex} su içerisinde farklı konformerlerin gerçek esnekliklerini karşılaştırmak için kullanılabilir.

$$\Delta G_{\text{flex}} = \Delta E_{\text{çözünen}} + \Delta ZPE + \Delta \Delta G_{\text{çöz}} - \alpha T \Delta S \quad (32)$$

Burada $\Delta E_{\text{çözünen}}$ ve ΔZPE farklı konformerlerin gaz fazında bağıl elektronik ve sıfır noktası enerjileridir. Düzeltme faktörü (α) genellikle sıfır alınır [47] ve eşitlik şu şekilde sadeleştirilebilir.

$$\Delta G_{\text{flex}} = \Delta H_{\text{gaz}}^0 + \Delta \Delta G_{\text{çöz}} \quad (33)$$

Eş. 31 - Eş. 33'de kullanılan bütün terimler termokimyasal hesaplama sonuçlarından elde edilir. Gaussian 03W frekans hesabı yaparken; ideal gaz, katı döneç (rigid rotator) ve harmonik osilatör yaklaşımlarını kullanarak istatistiksel mekanik hesabıyla moleküllerin termokimyasal özelliklerini de hesaplar [48]. Bu bağlamda ΔG ve ΔG_{flex} değerlerindeki belirsizlik $\sim 0,7$ kcal/mol olur [47]. Bu belirsizlik ağırlıklı olarak $\Delta \Delta G_{\text{çöz}}$ teriminden kaynaklanır. Bu nedenle enerji farkları düşük olan izomerlerde ΔG ve ΔG_{flex} değerleri nicel olarak pek doğru değildir, nitel olarak değerlendirilmelidir [49].

1.7. Kullanılan Bilgisayar Programları

1.7.1. Gaussian 03W

Bu çalışmada Gaussian 03W paket programı kullanılmıştır [50]. Gaussian 03W Moleküler mekanik, yarı-deneysel ve Ab initio yöntemleri içeren oldukça kapsamlı bir programdır. Her üç yöntem için de çok sayı da teori ve temel set seçeneğine sahiptir. Gaussian 03W 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 güzergahını 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.

1.7.2. Gaussian View 3.0

Gauss View 3.0 Gaussian paket programları için giriş (input) dosyaları hazırlamak ve gaussian çıktıları görselleştirmek için hazırlanmış bir grafik ara yüzüdür [51]. Gauss view, molekülleri görsel hale getirir 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.

1.8. Kimyasal Reaksiyonların Mekanizması ve Kuantum Kimyası

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

1.8.1. Kimyasal Reaksiyonların Mekanizmasının Teorik Araştırılması

Kimyasal reaksiyonların mekanizması reaktantların ürüne çevrilmesini sağlayan basamakların toplamıdır. Reaksiyon mekanizması, reaksiyonun gidişinde sistemde gerçekleşen enerji ve yapı değişimleri ayrıntılı bir şekilde tasviri gibi düşünülebilir. Reaksiyonun gidişinde meydana gelen kimyasal çevrilme basamaklarının yapı ve özelliklerinin belirlenmesi reaksiyon mekanizması hakkında ayrıntılı bilgi verilmesine imkan sağlar. Reaksiyon mekanizmasının açıklığa kavuşturulması için öncelikle reaktantlardan ürünlerin alınmasına kadar olan artarda basamakların her birinde (özellikle reaksiyonun hızını belirleyen sınırlayıcı basamak) reaksiyon sisteminde gerçekleşen enerji ve yapı değişimleri hakkında ayrıntılı bilgi elde edilmelidir. Bu bilgilerin elde edilmesi için reaksiyonun gidişinde meydana gelen ara ürünlerin (intermediatların) ve geçiş hallerinin yapısı ve kararlılığı araştırılmalıdır. Reaksiyonun ara ürünleri ve geçiş halleri

kararsız ve kısa ömürlü oldukları için onların yapı ve özelliklerinin deneysel yöntemlerle öğrenilmesi zordur. Bundan dolayı reaksiyonun iç mekanizmasının deneysel metotlarla tayin etmek her zaman mümkün olmamaktadır. Reaksiyona giren maddelerin, ürünlerin ve bazı kararlı ara ürünlerinin yapı ve özelliklerinin öğrenilmesi ile elde edilen sonuçlar çoğu zaman reaksiyonun iç mekanizması ve stereokimyası hakkında bilgi sahibi olmamıza imkan sağlamaktadır.

Kimyasal reaksiyonların gidişinde meydana gelen ara ürünlerin ve geçiş hallerinin araştırılması kuantum kimyasının temel konularından biridir [19, 20, 52]. Kuantum kimyası reaksiyonlarının mekanizması ve stereokimyasının belirlenmesi için yeni imkanlar sağlamaktadır. Kuantum kimyası metotlarının yardımı ile ara ürünlerin yapı ve özellikleri hakkında geniş bilgi sağlanabilir. Bu metotların yardımı ile reaksiyonun iç mekanizmasını belirleyen yapı ve enerji değişimlerinin bütün parametrelerinin hesaplanması mümkün olabilir.

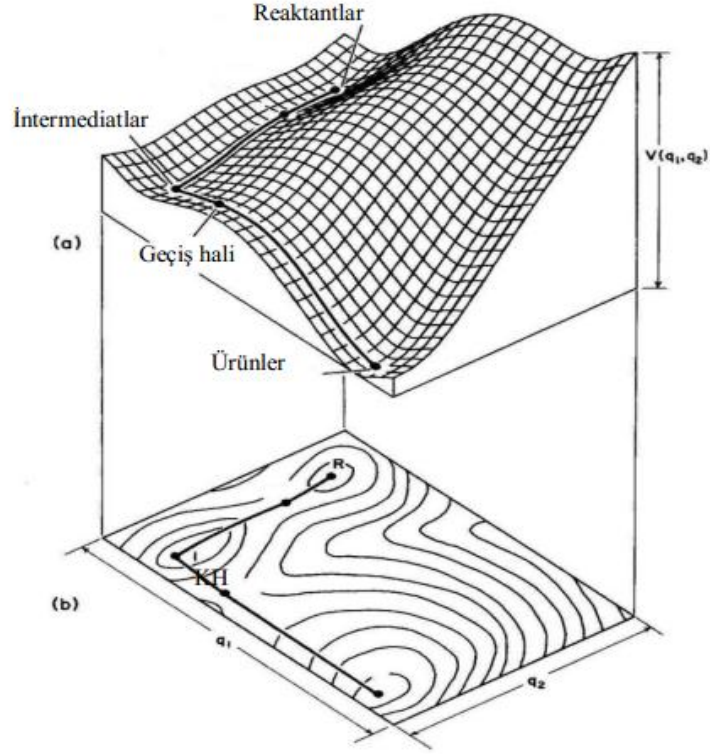
Kimyasal reaksiyonun gidişinde sistemde gerçekleşen strüktür ve enerji değişimlerinin (reaksiyonun iç mekanizması) daha detaylı ve geniş şekilde öğrenilmesi için reaksiyon sisteminin potansiyel enerji yüzeyi (PEY) hesaplanmalıdır [21, 53]. Potansiyel enerji yüzeyinin hesaplanması ise reaksiyon dinamiğinin ayrıntılı araştırılması için kullanılan önemli bir yöntemdir.

Moleküler sistemin potansiyel enerji yüzeyi sistemin tam enerjisi, onun geometrik yapısını belirleyen koordinatların (parametrelerin) fonksiyonu şeklinde belirlenir.

$$E(q) = E(q_1, q_2, \dots, q_{3N-6}) \quad (21)$$

Burada E tam enerji, q_i N atomdan meydana gelmiş moleküler sistemin bağlı olmayan $3N-6$ iç koordinatlarından (serbestlik derecelerinden) biridir. Lineer yapılu moleküler sistemin serbestlik derecesi $3N-5$ 'e eşittir. Potansiyel enerji yüzeyinin hesaplanması reaksiyon mekanizmasının belirlenmesi için yapılan bütün teorik araştırmaların temel taşı oluşturur. Potansiyel enerji yüzeyinin haritasında reaksiyon mekanizmasını belirlemek için gerekli olan önemli bilgiler verilir. Yani reaksiyon sisteminin potansiyel enerji yüzeyinin fonksiyonu reaksiyon mekanizması hakkında oldukça geniş bilgiler verir. Reaksiyon mekanizması hakkında son derece önemli bilgilere sahip olan potansiyel enerji yüzeyini sadece iki-üç atomlu sistemler için hesaplamak mümkündür. Çok atomlu büyük moleküler sistemlerin potansiyel enerji yüzeyinin

tamamını hesaplamak mümkün değildir. Bu öncelikle potansiyel enerji yüzeyinin çok ölçülü olması ile bağıntılıdır. N atomlu ve enerjisi $3N-6$ serbestlik derecesine bağlı olan moleküler sistemin potansiyel enerji yüzeyi $(3N-5)$ ölçülü uzayda bir hiper yüzeydir.



Şekil 10. Kimyasal reaksiyonun üç boyutlu potansiyel enerji yüzeyi (a) ve onun kontur haritası (b)

Böyle bir hiper yüzeyin hesaplanması ve araştırılması teorik ve kuantum kimyası imkanlarının dışındadır. Ancak reaksiyon mekanizmasının analizi için potansiyel enerji yüzeyinin tamamının hesaplanmasına gerek yoktur. Reaksiyon mekanizmasının analizi için potansiyel enerji yüzeyini belirli alanların özellikle stasionar (maksimum ve minimum) noktalara karşılık gelen reaksiyon sisteminin konfigürasyonlarının belirlenmesi ve onların özelliklerinin öğrenilmesi yeterli olur.

Reaksiyon sisteminin potansiyel enerji yüzeyinde reaksiyona giren ve oluşan maddelere karşılık gelen noktaları birleştiren ve enerji bakımından en elverişli konfigürasyonlara karşılık gelen noktaların geometrik yerinin (reaksiyon yolunun) tayin edilmesi reaksiyon mekanizmasının belirlenmesi için gereklidir.

Kimyasal reaksiyonların teorisi özellikle organik reaksiyonların potansiyel enerji yüzeyinde reaksiyonun yol eğrisinin maksimum ve minimum noktalarına karşılık gelen konfigürasyonların yapı ve özelliklerinin belirlenmesine dayanmıştır [23, 54]. Kimyasal reaksiyonu sistemin potansiyel enerji yüzeyinde minimum enerjiye sahip olan yol (reaksiyon yolu) boyunca hareketi gibi düşünmek mümkündür. Kimyasal reaksiyonun gidişinde sistemin hareket eğrisi reaksiyonun yol eğrisini verir. Aslında reaksiyonun yolunun tayin edilmesi reaksiyon mekanizmasının belirlenmesi demektir. Reaksiyonun mekanizmasının belirlenmesi, reaksiyona giren maddelerin ürünlerine dönüşmesinin enerji bakımından en uygun yolunun belirlenmesi anlamına gelir. Reaksiyon mekanizması ve yolu birbirlerine bağlı olan iki terimdir. Reaksiyon sisteminin potansiyel enerji yüzeyinde reaksiyon yol eğrisinin (potansiyel enerji eğrisinin) stasionar (minimum ve maksimum) noktalarına karşılık gelen moleküler konfigürasyonların belirlenmesi reaksiyon yolunun ve mekanizmasının öğrenilmesi için çok büyük önem taşır. Potansiyel enerji yüzeyinde stasionar noktalarında enerjinin bağlı olmayan koordinatlara (q_i) göre birinci dereceden türevi sıfıra karşılık gelir. Minimum noktalarda ikinci türev sıfırdan küçük maksimumda ise sıfırdan büyüktür.

$$\frac{\partial E(q)}{\partial q_i} = 0, \quad \frac{\partial^2 E(q)}{\partial q_i^2} > 0 \text{ (minimum);} \quad \frac{\partial^2 E(q)}{\partial q_i^2} < 0 \text{ (maksimum)} \quad (34)$$

Potansiyel enerji eğrisinin minimum noktaları ara ürünlere, maksimum noktalar ise geçiş haline karşılık gelir.

Böylelikle kimyasal reaksiyonun mekanizmasının teorik bakımdan incelenmesi, potansiyel enerji eğrisinin minimumlarına karşılık gelen ara ürünlerin (moleküler kompleks, karbokasyon, karboanyon ve serbest radikal) ve maksimumlara karşılık gelen geçiş hallerin (aktifleşmiş komplekslerin) teorik araştırılması ile elde edilen bilgilerdir.

Reaksiyonun basamaklarında meydana gelen aktifleşmiş komplekslerin yapı ve özelliklerinin araştırılması ara ürünlerin incelenmesine göre daha zordur. Aktifleşmiş komplekslerin yapısı ve enerjisi hakkındaki bilgilerin elde edilmesi için kuantum kimyası metotlarından yararlanılmıştır. Aktifleşmiş kompleksler kararsız ve kısa ömürlü oldukları için bu bilgilerin deneysel yöntemlerle elde edilmesi mümkün değildir. Aktifleşmiş komplekslerin (geçiş haller) yapı ve özelliklerinin belirlenmesi için birçok yöntemler önerilmiştir. Bunlardan pratik hesaplamalarda en çok kullanılanı reaksiyon koordinatı

yöntemidir [21]. Bu yöntem reaksiyon basamaklarında en çok değişmeye maruz kalan q_i koordinatı seçilir ve adım adım değiştirilir. Her yeni noktada diğer koordinatlar optimize edilerek sistemin minimum enerjisi hesaplanır. Sonra enerjinin q_i koordinatına bağlı eğrisi çizilir ve onun tepe noktasına karşılık gelen konfigürasyon (aktifleşmiş kompleks) belirlenir. Aktifleşmiş komplekslerin geometrisinin ve elektron yapısının hesaplanması ve onun kararlılığının belirlenmesi reaksiyon mekanizmasının araştırılması için daha detaylı bilgiler verir. Ancak büyük moleküler sistemler için bu hesapların yapılması zordur ve çoğu durumlarda onların hassaslığı daha az olur. Diğer taraftan birçok kimyasal reaksiyonların mekanizmasının ve stereokimyasının belirlenmesi için ara ürünlerin yapısının ve kararlılığının araştırılması önemlidir. Bu tip reaksiyonlar kararlı ara ürünler üzerinden meydana gelir. Ara ürünlerin geometrisi ve elektron yapılarına göre kimyasal reaksiyonların mekanizmasını ve yönünü belirlemek mümkündür. Bu reaksiyonların mekanizmasının teorik araştırılması özellikle reaksiyonun basamaklarında oluşan ara ürünlerin ve onların izomerlerinin yapı ve kararlılıklarının belirlenmesine yönelmiştir [23, 55-67].

Aynı zamanda gergin yapılı alkenlerin yapılarının kuantum kimyasal araştırılmasının sonuçları Diels-Alder reaksiyonlarında yön ve bölge seciciliğinin öğrenilmesi için çok önemlidir.

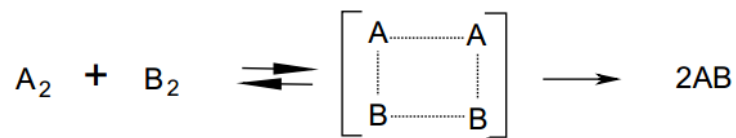
1.8.2. Esas Reaksiyon Koordinat (Intrinsic Reaction Coordinate, IRC)

Bir reaksiyonda geçiş hallerini tanımlamak için kullanılan yöntemlerden birisi sanal frekans (Imaginary Freq.) kontrolüdür. Bu frekanslar frekans veri dosyasındaki negatif değerlerdir. Eğer bir yapının geçiş hali olması isteniyorsa yalnızca bir sanal frekansın bulunması kâfidir. Ancak bu yapının reaktant ve ürün ile ilgisi olmayabilir. Bu karmaşaya karşın geliştirilen en iyi yöntem “Intrinsic Reaction Coordinate (IRC)” metodudur [52]. Bu metot ile başlangıç yapısından başlanarak reaktan ve ürünlerin her iki geçiş yolundaki yapılarının geometri ve enerjileri hesaplanır. Böylece iki minimum nokta birleştirilir ve daha önce bulunan geçiş halinin bu reaksiyon yolu ile ilişkisi kolayca gözlenebilir. Bazı durumlarda iki nokta farklı reaksiyon koordinatları ile birleştirilebilir. Bu durumda birden fazla geçiş hali olması mümkündür. IRC hesabıyla bulunan yapılar en düşük enerjili

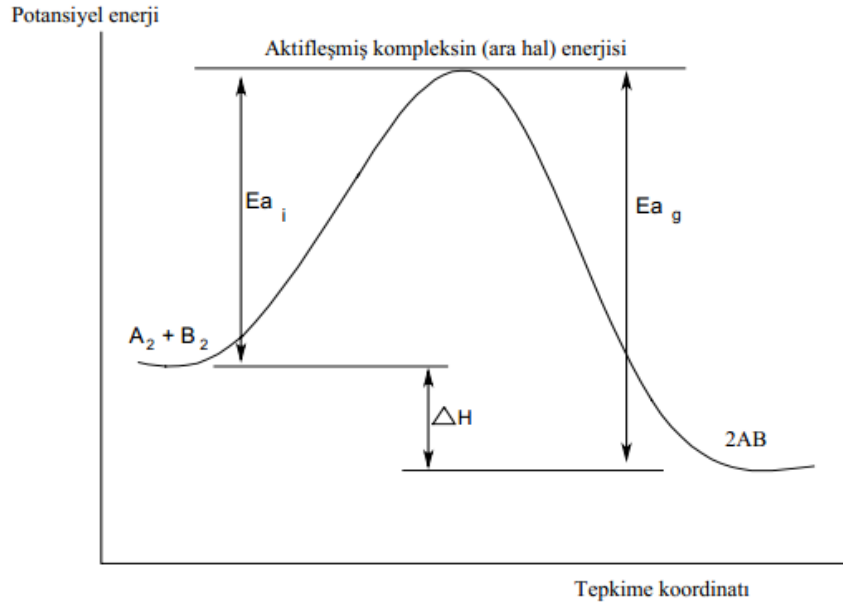
halleri ile veri dosyasına işlenir. Bütün geçiş halleri tespit edildikten sonra sıfır noktası titreşim enerjileri de eklenerek izomerizasyon için gerekli enerji bariyerleri hesaplanabilir.

1.8.3. Aktivasyon Enerjisi

Aktifleşme enerjisi, bir sistemde belli bir kimyasal tepkimenin gerçekleşmesi için gereken en az enerji miktarına denir. Tepkimenin gerçekleşmesi için, moleküllerin birbirine yaklaşırken civarlarındaki elektron bulutlarının birbirini itmesinden kaynaklanan itme kuvvetini yenmeleri zorunludur. Aksi takdirde, moleküller reaksiyon gerçekleştirmek için yeterince yaklaşamazlar. Moleküllerin bu itmeyi yenecek konuma gelmesi için gereken enerji engeli o reaksiyonun aktivasyon enerjisidir. Arrhenius'a göre (1897) her molekül çarpışınca reaksiyon veremez; ancak aktifleşme enerjisi denilen bir minimum enerjiye veya fazlasına sahip olan moleküller çarpışınca reaksiyon verebilir. Moleküller termik hareketleri dolayısıyla kendi aralarında gelişi güzel çarpışınca, bazı moleküllerin enerjisi ortalama enerjinin birkaç katı kadar yükselebilir. Enerjisi böylece artmış olan moleküle "aktifleşmiş molekül", sahip olduğu enerjiye ise aktifleşme enerjisi denir. Aktifleşme enerjisi her reaksiyon için farklıdır. Aktifleşme enerjisine sahip olan iki molekül çarpıştırlarsa bir "kompleks" veya "ara hal", yani geçiş konumu oluştururlar; bu ara hal reaktantlar ile ürünler arasında bir haldir (Şekil 11.).



Şekil 11. $A_2 + B_2 \leftrightarrow A_2B_2 \leftrightarrow 2AB$ tepkimesi



Şekil 12. $A_2 + B_2 \leftrightarrow A_2B_2 \leftrightarrow 2AB$ tepkimesine ilişkin potansiyel enerji diyagramı

Şekil 12’de gösterildiği gibi tepkimeye giren maddelerin potansiyel enerjisi ile aktifleşmiş kompleksin potansiyel enerjisi arasındaki farka aktifleşme enerjisi denir. Aktifleşme enerjisi (E_a) tepkimeye giren maddeler ile ürünler arasında bir potansiyel enerji engelidir. Tepkimeye giren moleküllerin enerjisi, ürün moleküllerin enerjisinden daha büyük olsa bile, sistem daha düşük bir enerji haline gelmeden önce, bir potansiyel enerji tepesine tırmanmak zorundadır. Aynı durum bir molekülün atomlarının, bağları etrafında dönerken de meydana gelir. Kararlı iki minimum birbirine çevrilirken bir geçiş konumundan geçmekte ve aradaki enerji bariyerini aşmak zorundadır. Aktifleşme enerjisini düşürerek reaksiyonu kolaylaştıran iki önemli etken söz konusudur: Birincisi reaksiyona giren maddelerin enerjilerinin artması, ikincisi ise geçiş hali yapısının enerjisinin azalmasıdır (karalılığının artması).

1.9. Piramitleşmiş Alkenler

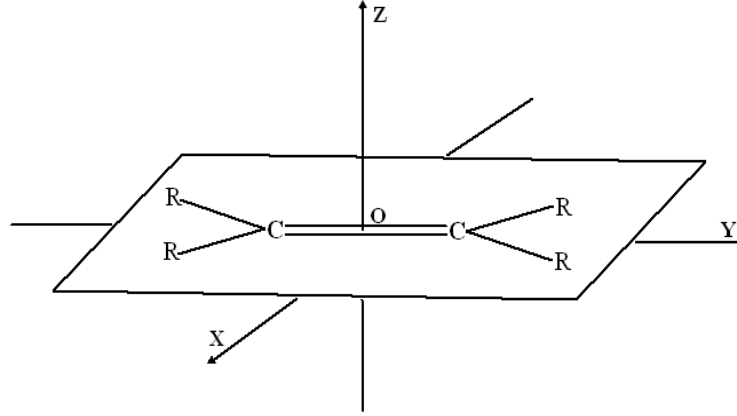
Normal alken moleküllerinde çifte bağların karbon atomları ve bu atomlara bağlı olan atom ve atom grupları aynı düzlem üzerinde bulunmaktadır. Bu normal alkenlerin çifte bağlarının karakteristik geometrik özelliğidir.

Çifte bağların bulunduğu düzlemin üst ve alt kısımlarında elektron bulutunun yoğunluğu eşdeğerdir. Yani, çifte bağların elektron bulutunun dağılımı molekül düzlemine göre simetriktir. Normal alkenlerden farklı olarak gerilmiş(gergin) alkenlerin çifte bağları piramitleşmiştir. Karbon atomlarından her ikisi(veya biri) ve onlara bağlı olan atomları (veya atom grupları) aynı düzlem üzerinde bulunmayan çifte bağlara piramitleşmiş çifte bağlar denir [68, 69]. Piramitleşmiş çifte bağa sahip olan alkenlere piramitleşmiş alkenler denir.

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

Normal çifte bağın geometrik yapısı kartezyen koordinatlar sisteminde şekil 13' de gösterilmiştir. Molekülün simetri merkezi koordinatın başlangıç noktasında yerleşmiştir ve molekül D_{2h} nokta grubuna sahiptir. Çifte bağın karbon atomları ve onlara bağlı 4R grubu xy düzlemi üzerinde yer almaktadır. xy düzlemi molekülün yatay düzlemidir ve bu molekül düzlem üzerinde yer almaktadır. y eksenini molekülün ikinci mertebeden simetri eksenidir ve bu eksen karbon atomlarının merkezinden geçer.

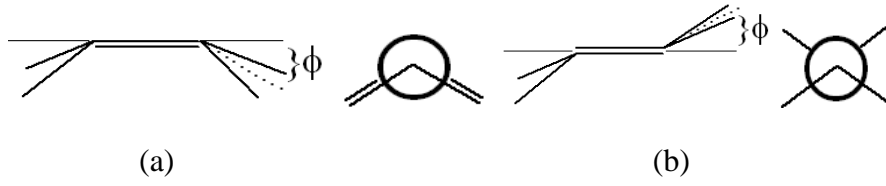
Çifte bağın karbon atomlarından birinin ve bu atoma heminal bağlanmış 2R grubun merkezinden geçen düzlem(RCR düzlemi) ile xy düzleminin (molekül düzleminin) oluşturduğu ϕ açısına çifte bağın piramitleşme açısı denir[68]. Yani, ϕ piramitleşme açısı RCR düzlemi ile karbon atomlarının merkezlerini birleştiren doğru (y eksenini) arasındaki açıdır.



Şekil 13. Çifte bağın geometrik yapısı

RCR ve RCC açıları ile belirlenen ϕ piramitleşme açısı aşağıdaki formül ile hesaplanır [70]

$$\cos \phi = -\cos(RCC) / [\cos 1/2(RCR)] \quad (35)$$



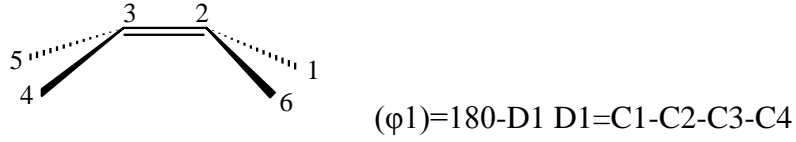
Şekil 14. Simetrik (a) ve antisimetrik (b) piramitleşmiş çifte bağların şematik görüşleri ve onların Newman proksiyonu

Aynı karbon atomuna heminal bağlanmış R gruplarının düzlemsel olmayan deformasyonu yani R gruplarının molekül düzleminde aynı yönde sapsması sonucunda çifte bağlar piramitleşir. Yani molekül düzleminin karbon atomlarının birinden geçen ve x eksenine paralel doğru boyunca bükülmesi sonucu çifte bağ piramitleşir. Farklı karbon atomlarına bağlanmış R gruplarının molekül düzleminde farklı yönlere sapsması mümkündür. Çifte bağın düzleminde aynı yöne sapsmış R gruplarına sahip olan alkenlere simetrik piramitleşmiş alkenler, zıt yönlere sahip R gruplara ise antisimetrik piramitleşmiş alkenler denir [71, 72]. Şekil 14' de simetrik ve asimetrik piramitleşmiş çifte bağların şematik görüşleri ve onların Newman proksiyonu gösterilmiştir.

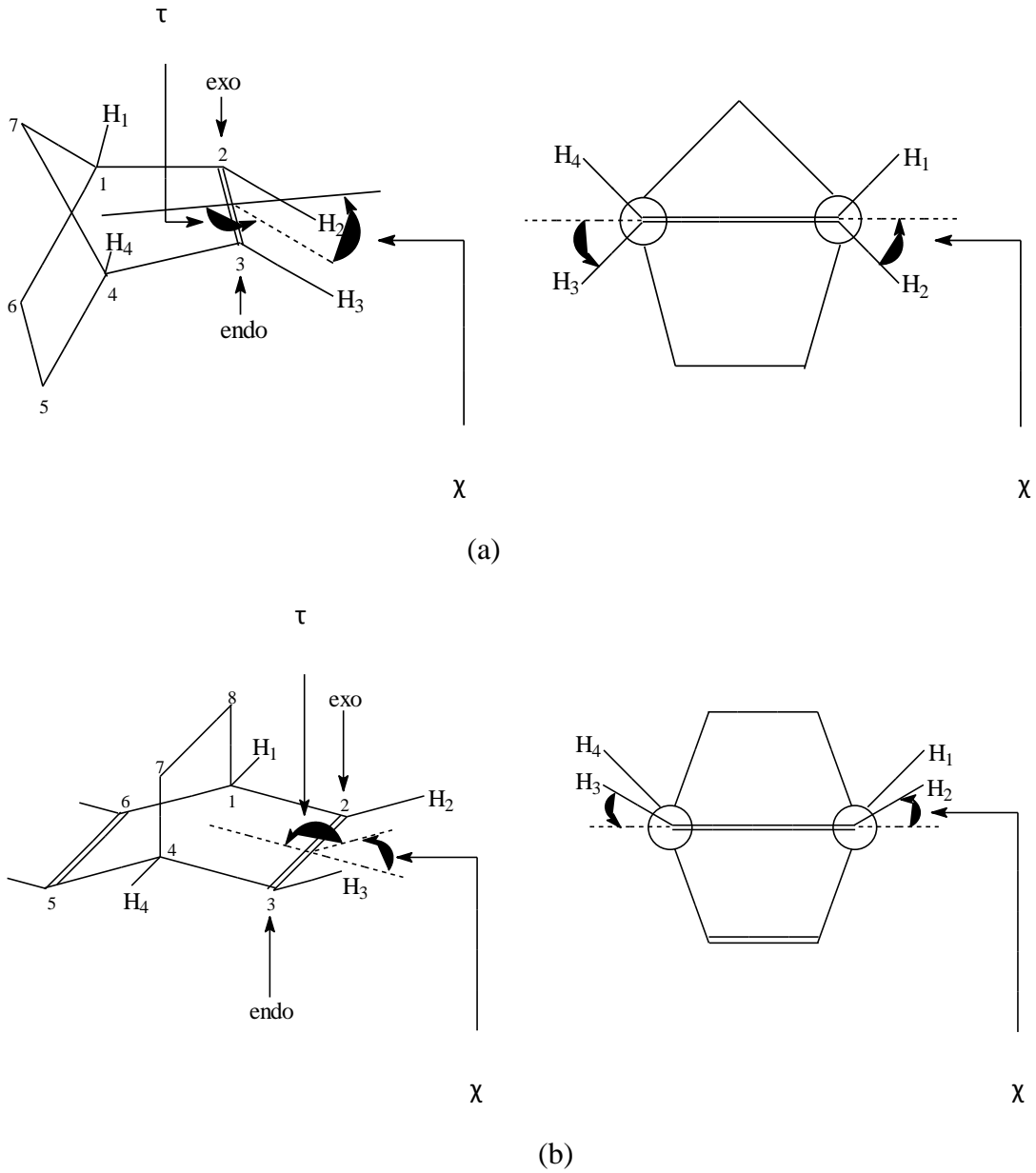
Molekül düzleminin çifte bağında bulunan karbon atomlarının merkezlerini birleştiren doğru (y koordinat eksenini) boyunca bükülmesi sonucunda karbon atomlarına bağlanmış R

grupları düzlem dışına çıkarlar ve çifte bağ piramitleşir. Çifte bağların bu tür piramitleşmesi düzlemde kenara bükülme açısı (ϕ_1) ile belirlenir [71, 72, 73]. Düzlemde kenara bükülme açısı (ϕ_1) Şekil 13' de gösterilen dihedral açıların yardımı ile belirlenir.

Şekil 11'den de görüldüğü gibi koordinat çizgisi (molekülün C2 simetri oku molekülün düzlemini (XY düzlemini) sistemi iki yarım düzleme ayırır. Düzlemde kenara bükülme açısı (χ), molekülün düzleminin Y okuna göre bükülmesinde iki yarım düzlem arasındaki açının komşu açısıdır. Bisiklo [2.2.1] heptadien (norbornadien) (a) ve bisiklo [2.2.2] oktadien (b) moleküllerinin çifte bağının piramitleşmesinin sistematik görünüşleri ve onların Newman proksiyonu (Hooke sendeleme modeli [74]) Şekil 15'de gösterilmiştir.



Şekil 15. Çifte bağının piramitleşmesinin sistematik görünüşleri



Şekil 16. Norbornedien (a) ve bisiklo[2.2.2]oktadien (b) moleküllerinde çifte bağı piramitleşmesinin sistematik görünüşü

Görüldüğü gibi (Şekil 16) düzlemden kenara bükülme açısı (φ_1), çifte bağı bozulması sonucunda hidrojen atomlarının (R gruplarının) düzlemden kenara sapma derecesini karakterize eder. χ açısı C1C2C3C4 ve H₂C₂C₃H₃ düzlemlerinin arasındaki açının komşu açısıdır. ($\chi + \tau = 180^\circ$). Norbornedien molekülünde çifte bağ, hidrojen atomları düzlemden çifte bağı endo yüzü kenara çıktığı için endo piramitleşmiştir. Bisiklo[2.2.2]oktadien molekülünde hidrojen atomları düzlemin ekzo yüz tarafı kenara çıktığı için çifte bağ ekzo piramitleşmiştir. χ açısı $\varphi_1 = \text{C1-C2-C3} \dots \text{H2}(\text{C1-C2-C3}/\text{H2-C2-}$

C3) ve $\varphi_2=C4\dots C2-C3-H3(C4-C3-C2/H3-C3-C2)$ iki yüzölçü açılarının yardımı ile aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$\chi = \frac{1}{2} [(180 - \varphi_1) + (180 - \varphi_2)] \quad (36)$$

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

Alkenlerde çift bağın piramitleşmesinin derecesini karakterize etmek için φ ve ϕ açılarından yararlanır. Bu açılara piramitleşme parametreleri de denir [75]. Piramitleşmiş alkenlerde çift bağların düzlemsel olmayan deformasyonu sonucunda çift bağların normal yapısı bozulur ve bağlar piramitleşir. Çift bağların düzlemsel olmayan deformasyonu molekül içinde var olan karşılıklı etkileşimlerin sonucu olarak gerçekleşir.

$$\phi_D = 1/2[(C1-C2-C3-C4)+(H2-C2-C3-H3)] \quad (37)$$

Piramitleşmiş alkenlerde çift bağ düzleminin bozulması sonucunda bağın normal yapısı değişir ve piramitleşir. Çift bağ düzleminin bozulması molekül içinde var olan karşılıklı etkileşimlere sebep olur. Molekül içerisinde var olan sterik, elektronik, elektrostatik ve diğer karşılıklı etkileşimlerin sonucunda geometrik yapısını değiştirerek daha kararlı yapı elde etmeye çaba gösterir. Alken moleküllerinde diğer yapıların değişmesiyle beraber çift bağların da yapıları değişebilir ve çift bağın düzlemsel yapısı bozulur. Alkenlerin daha kararlı ve az gerilimli geometrik yapıya sahip olma çabası birçok yapı değişimlerine neden olduğu gibi çift bağların da piramitleşmesine neden olur. Yani çift bağın piramitleşmesi normal yapıyı bozduğu için molekülün kararlılığının azalmasıyla sonuçlanmalıdır. Ancak alkenin çift bağın piramitleşmesi ile artan gerginlik, piramitleşme sonucu kaybedilen gerginlikten çok çok azdır. Sonuçta çift bağın piramitleşmesiyle molekül (alken) denge geometrik yapısına (kararlı geometrik yapısına) ulaşır ve genel gerilim azalmış olur. Kuantum kimyası metotlarıyla yapılan hesaplamalar, gerilmiş alkenlerin çoğunun çift bağın piramitleştiği bir geometrik yapıya sahip olduğunu göstermektedir [76].

Teorik araştırmalara göre, trigonal merkezli ifte bağ özellikle simetrik olmayan bir çevreye sahip olduğu zaman piramitleşir [77]. Çifte bağın piramitleşmesinde molekül içindeki orbitallerin ve birbirine bağlı olmayan atom gruplarının karşılıklı etkileşimlerinin (hiperkonjugasyon ve torsiyon etkilerinin, torsiyon ve aı gerilimlerinin vb.) nemli olduğunu göstermektedir. Böylece ifte bağların piramitleşmesi gerilmiş alkenlerin karakteristik özelliğidir ve molekülün i yapısıyla alakalıdır.

1.9.1. Piramitleşmiş Alkenlerin zellikleri

Piramitleşmiş alkenler gerilmiş alkenler olduğundan dolayı yüksek kimyasal aktiviteye sahiptirler. Çifte bağların geometrik ve elektron yapılarındaki değişiklikler piramitleşmiş alkenlerin birçok özelliklerini normal alkenlerden farklı olmasına neden olur. Piramitleşmiş alkenler normal alkenlere göre daha yüksek reaksiyona girme kabiliyetine sahiptirler. Çifte bağların piramitleşme derecesi arttıķa alkenlerin kimyasal aktivitesi de artar. Normal alkenlerden farklı olarak piramitleşmiş alkenlerde ifte bağlar düzlemsel olmayan yapıya sahip oldukları için elektron bulutunun karbon atomlarının çekirdeklerinin düzlemine göre dağılımı simetrik değildir. Piramitleşmiş ifte bağda bükülme sonucunda atomların yöneldikleri yönde (yüzde) elektron bulutunun yoğunluğu azalır ve diğer yüzde ise artar.

Endo piramitleşmiş norbornedien molekülünün ifte bağının ekzo yüzünde elektron bulutunun yoğunluğu endo yüzündeki elektron yoğunluğuna göre daha fazladır. Bundan dolayı bu tür moleküller stereoselektif (yn seçiciliği) olarak elektron yoğunluğu daha çok olan ekzo yönden reaksiyona girerler. Bu tür moleküller elektrofil katılma reaksiyonlarında ekzo selektivite (seçicilik) göstermeleri, özellikle ifte bağın piramitleşmesine bağlıdır. Gergin alkenlerin ifte bağının piramitleşmesi katılma reaksiyonlarındaki π yüz (yn) seçiciliğinde önemli bir rol oynamaktadır [80].

Piramitleşmiş alkenlerde ifte bağların karbon atomlarındaki hibritleşme türü de değişir. Çifte bağların karbon atomlarındaki hibrit orbitallerinin değişmesi ifte bağların elektron bulutunun dağılımını ve molekülün özelliğini etkiler.

Bilindiği gibi normal ifte bağlı molekülde (rneğin etilen molekülünde) π - orbitali genelde molekülün düzlemine dik olan p_z atom orbitallerinden oluşmaktadır. Çifte bağların

piramitleşme derecesinin artmasıyla molekülün p orbitalinin oluşmasında p_z atom orbitalinin payı azalır ve diğer atom orbitallerinin (p_x ve s) payı ise artar. Çifte bağın piramitleşmesi molekülün sınır orbitallerinin (HOMO ve LUMO) yapısının değişmesi ile beraber onların enerji seviyelerinin de değişmesine neden olur. Piramitleşmiş alkenler üzerinde yapılan araştırmalar, çifte bağların piramitleşme derecesinin artmasıyla molekülün HOMO enerji seviyesinin az değiştiğini ve LUMO enerji seviyesinin ise önemli derecede azaldığını gösterir. Molekülün donör–akseptör ve birçok diğer özellikleri, sınır orbitallerinin enerji seviyeleri ile belirlendiği için çifte bağın piramitleşmesi molekülün birçok özelliğinin değişmesine neden olur.

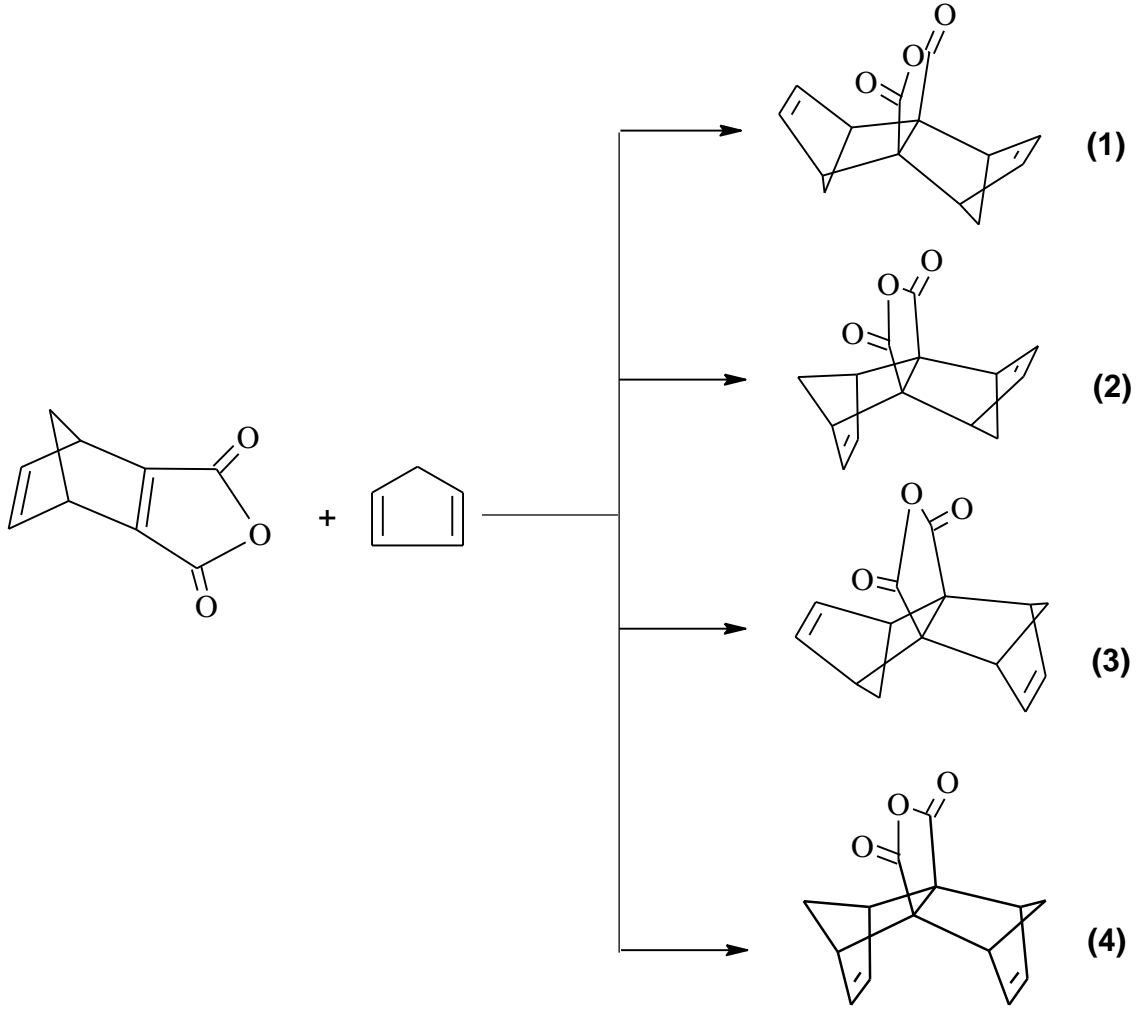
Belirttiğimiz gibi çifte bağların piramitleşmesi alkenin geometrik yapısının değişmesiyle gerçekleşir ve molekülün nokta simetri grubunun da değişmesine yol açar. Piramitleşmiş çifte bağın ve ona komşu olan C-C bağının (α -bağın) uzunluğu artar. RCR ve RCC açılarının da değerleri değişir. Normal alkenlerde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

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR, BULGULAR VE TARTIŞMA

2.6. Anhidritlerin Siklopentadien ile Diels-Alder Reaksiyonlarının Kuantum Kimyasal Araştırılması

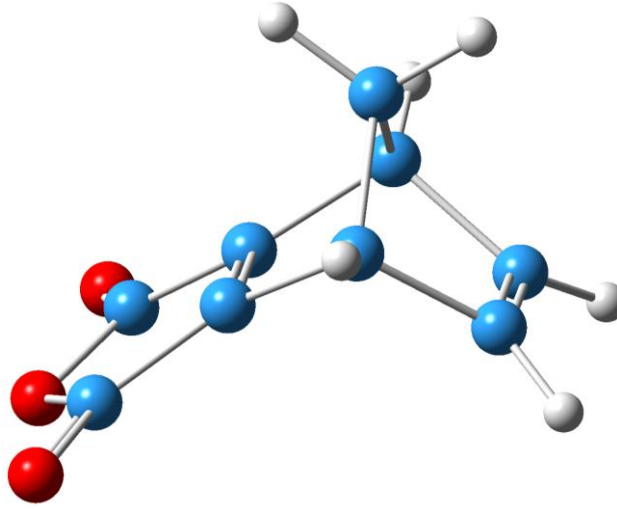
2.6.1. Bisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dikarboksilkanhidrit ile Siklopentadienin Diels-Alder Reaksiyonunun Kuantum Kimyasal Araştırılması

Bisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dikarboksilik anhidrit (BHDA) ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonu sonucu teorik olarak dört ürün (1,4,4a,5,8,8a-hexahydro-1,4-5,8-anti,ekzo-dimethanonaphthalene-4a,8a-dicarboxylic anhydride(1), 1,4,4a,5,8,8a-hexahydro-1,4-5,8-anti,endo-dimethanonaphthalene-4a,8a-dicarboxylic anhydride(2), 1,4,4a,5,8,8a-hexahydro-1,4-5,8-syn,ekzo-dimethanonaphthalene-4a,8a-dicarboxylic anhydride(3) ve 1,4,4a,5,8,8a-hexahydro-1,4-5,8-syn,endo-dimethanonaphthalene-4a,8a-dicarboxylic anhydride(4)) oluşması mümkündür (Şekil 17). Fakat deneysel sonuçlara göre bu ürünlerden yalnızca 1,4,4a,5,8,8a-hexahydro-1,4-5,8-anti,ekzo-dimethanonaphthalene-4a,8a-dicarboxylic anhydride(1), 1,4,4a,5,8,8a-hexahydro-1,4-5,8-anti,endo-dimethanonaphthalene-4a,8a-dicarboxylic anhydride(2), ve (1,4,4,4a,5,8,8a-hexahydro-1,4,5,8-syn,ekzo-dimethanonaphthalene-4a,8a-dicarboxylic anhydride(3) stereoizomerleri sentezlenebilmiştir. Oluşan 2 ve 3 stereoizomerlerinin geçiş halleri ve bağlanma yönleri (yön seçiciliği) incelendiğinde aynı ürünü oluşturdukları gözlemlenmiştir[79]. Siklokatılma reaksiyonu sonucunda eşit miktarda anti-ekzo, anti-endo ve syn-ekzo stereoizomerleri oluşmamıştır. Ayrıca syn-endo ürünü de sentezlenememiştir. Bu açıdan katılma reaksiyonlarında dienofil molekülünün saldırısında yön seçiciliğinin belirlenmesi ve onun sebeplerinin araştırılması reaksiyonun mekanizması ve stereokimyası hakkındaki düşüncelerin geliştirilmesi için önemlidir. Ayrıca reaksiyonun potansiyel enerji yüzeylerinin (PES) hesaplanması ve stereokimyasal özelliklerinin belirlenmesi için ara ürünlerin (geçiş hallerinin) geometri ve elektron yapılarının kuantum kimyasının metodlarıyla ayrıntılı araştırılması ve kararlılıklarının değerlendirilmesi oldukça önemlidir.



Şekil 17. BHDA ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonu

Siklopentadien ile BHDA'in katılma reaksiyonunda reaksiyon deneysel sonuçlara göre anhidrit çifte bağından gerçekleşir[84]. Teorik hesaplamalarla bunun kanıtlanması ve yorumlanması önem taşımaktadır.



Şekil 18. BHDA molekülünün optimize edilmiş geometrik yapısı (B3LYP/6-31+G(d,p))

Siklopentadienin BHDA ile Diels-Alder reaksiyonunun mekanizmasının ve stereokimyasını ayrıntılı öğrenmek ve açıklamak için BHDA molekülünün geometrisi DFT ile B3LYP/6-31+G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(d,p) metodlarıyla optimize edilmiştir ve molekülün elektron ve geometrik yapısı incelenerek anhidrit çifte bağının piramitleşme parametreleri (piramitleşme açısı, ϕ ve düzlemden sapma açısı, χ) hesaplanmıştır.

Tablo 1. BHDA molekülünün ϵ_{HOMO} (en yüksek dolu moleküler orbital), ϵ_{LUMO} (en düşük boş moleküler orbital), piramitleşme açıları (ϕ), düzlemden sapma açıları (χ) ve çifte bağ uzunlukları ($r_{1(\text{C}=\text{C})}$ ve $r_{2(\text{C}=\text{C})}$)

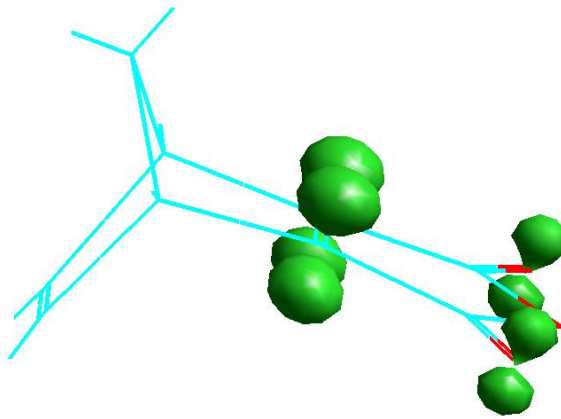
Metot	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	χ_1	χ_2	ϕ_1	ϕ_2	$r_{1(\text{C}=\text{C})}$	$r_{2(\text{C}=\text{C})}$
B3LYP/6-31+G(d,p)	-0,276	-0,121	2,694	3,931	2,476	5,843	1,338	1,342
B3LYP/6-311++G(d,p)	-0,278	-0,119	2,719	3,930	2,496	5,821	1,332	1,337

(1 nolu değerler norbornadien çifte bağının, 2 nolu değerler anhidrit çifte bağının değerleridir.)

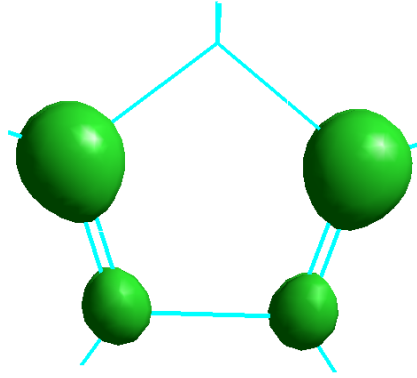
Farklı konfigürasyonlara sahip olan çifte bağlar içeren moleküllerde bu bağların piramitleşme parametrelerinin belirlenmesi önemlidir. Çifte bağın piramitleşme parametrelerinin değerinin artmasıyla yani çifte bağın deformasyona uğraması ile çifte bağın reaktivitesi (reaksiyona girme yeteneği) de artar. Çifte bağın piramitleştiği yönde elektron bulutunun yoğunluğu azalırken piramitleşmenin tersi yönünde ise elektron bulutu yoğunluğu artar. Bundan dolayı bu tür moleküller stereoselektif (yön seçiciliği) olarak elektron yoğunluğu daha çok olan yönden reaksiyona girerler.

Tablo 1’de çifte bağların piramitleşme parametreleri B3LYP/6-31+G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(d,p) metodlarıyla hesaplanmıştır ve BHDA anhidrit çifte bağının piramitleşme açısı ($\phi_2=5,843$ ve $5,821$) her iki metotta da diğer çifte bağın piramitleşme açısından ($\phi_1=2,476$ ve $2,496$) daha büyük olduğu gözlemlenmiştir. Anhidrit çifte bağının piramitleşmesi daha fazla olduğundan dolayı elektron bulutunun yoğunluğu piramitleşme yönünün tersinde fazla olacağından katılma reaksiyonu da bu çifte bağdan gerçekleşmiştir. Aynı zamanda bu katılma ile reaksiyon sonucu oluşacak ürünlerin önceden belirlenmesi mümkündür.

Sınır orbital teorisine göre Diels-Alder reaksiyonlarında dien ile dienofilin etkileşmesi onların HOMO ve LUMO orbitallerinin karşılıklı etkileşmesi (örtüşmesi) ile gerçekleşir. Bu aşamada iki tür etkileşim söz konusudur. Dienin HOMO orbitali ile dienofilin LUMO orbitali veya dienin LUMO orbitali ile dienofilin HOMO orbitallerinin karşılıklı etkileşmesidir. Bu etkileşimler dien ve dienofilin HOMO ve LUMO orbitallerinin enerjilerine ve simetritlerine bağlıdır. Yani HOMO-LUMO orbitallerinin enerji farkı ne kadar küçükse reaktantların karşılıklı etkileşimi o kadar kuvvetli olur ve reaksiyon da o kadar kolay gerçekleşir. Bu çalışmada BHDA ile siklopentadien moleküllerinin HOMO ve LUMO orbitallerinin enerjileri ve karşılıklı etkileşiminin ne tür olacağı B3LYP/6-31+G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(d,p) metodlarıyla araştırılmıştır.



Şekil 19. BHDA molekülünün LUMO orbitalinin 3 boyutlu diyagramı (B3LYP/6-31+G(d,p))



Şekil 20. Siklopentadien molekülünün HOMO orbitalinin 3 boyutlu diyagramı (B3LYP/6-31+G(d,p))

Yukarıda belirttiğimiz gibi BHDA ile siklopentadienin katılma reaksiyonu BHDA LUMO orbitali ile siklopentadienin HOMO orbitallerinin karşılıklı etkileşimi sözkonusudur. Anhidrit molekülünün HOMO ve LUMO orbitalleri incelendiğinde LUMO orbitalindeki elektron yoğunluğunun HOMO orbitalindekinden daha fazla olduğu bulunmuştur (Şekil 19). Aynı şekilde siklopentadien molekülü incelendiğinde HOMO orbitalindeki elektron yoğunluğu LUMO orbitalindekinden daha fazla olduğu bulunmuştur (Şekil 20). Bundan dolayı bu iki molekülün karşılıklı etkileşimi BHDA molekülünün LUMO orbitali ile siklopentadien molekülünün HOMO orbitalleri arasındadır. $E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ enerji farkı değerinin azalması ile HOMO ve LUMO orbitallerinin karşılıklı etkileşimi güçlenir (Eşitlik 1). Bu iki molekülün HOMO ve LUMO orbitallerinin karşılıklı etkileşimi sınır orbital teorisine göre incelendiğinde dienin HOMO orbitali ile dienofilin LUMO orbitalinin karşılıklı etkileşiminde $E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ enerji farkı değerinin 0,249 eV olduğu, dienofilin HOMO orbitali ile dienin LUMO orbitalinin karşılıklı etkileşiminde $E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ enerji farkı değerinin 0,102 eV olduğu belirlenmiştir. Yani teorik hesaplamalarla bu iki molekülün karşılıklı etkileşiminde BHDA molekülünün LUMO orbitali ile siklopentadien molekülünün HOMO orbitalinin karşılıklı etkileşeceği sonucuna varılmıştır.

Siklopentadienin BHDA ile Diels-Alder reaksiyonunda reaksiyonun mekanizması ve stereokimyasının daha iyi anlaşılması ve yorumlanması için reaksiyonun PES'i B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla hesaplanmıştır ve IRC hesaplamalarıyla da herbir katılma reaksiyonunun (syn,endo-, syn,ekzo-, anti,endo-, anti,ekzo-) PES'de kritik noktaya karşılık gelen geçiş halinin (TS-syn,endo-, TS-syn,ekzo-, TS-anti,endo- ve TS-anti,ekzo-) tam

geometrik optimizasyonu B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla yapılarak onun kararlılığı ve yapısı belirlenmiştir. B3LYP/6-31+G(d,p) seviyesindeki optimize edilmiş geçiş halleri kullanılarak onların single point enerjileri B3LYP/6-311++G(d,p) ve CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) metodlarında hesaplanmıştır (Tablo 2).

Tablo 2. Geçiş hallerinin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri

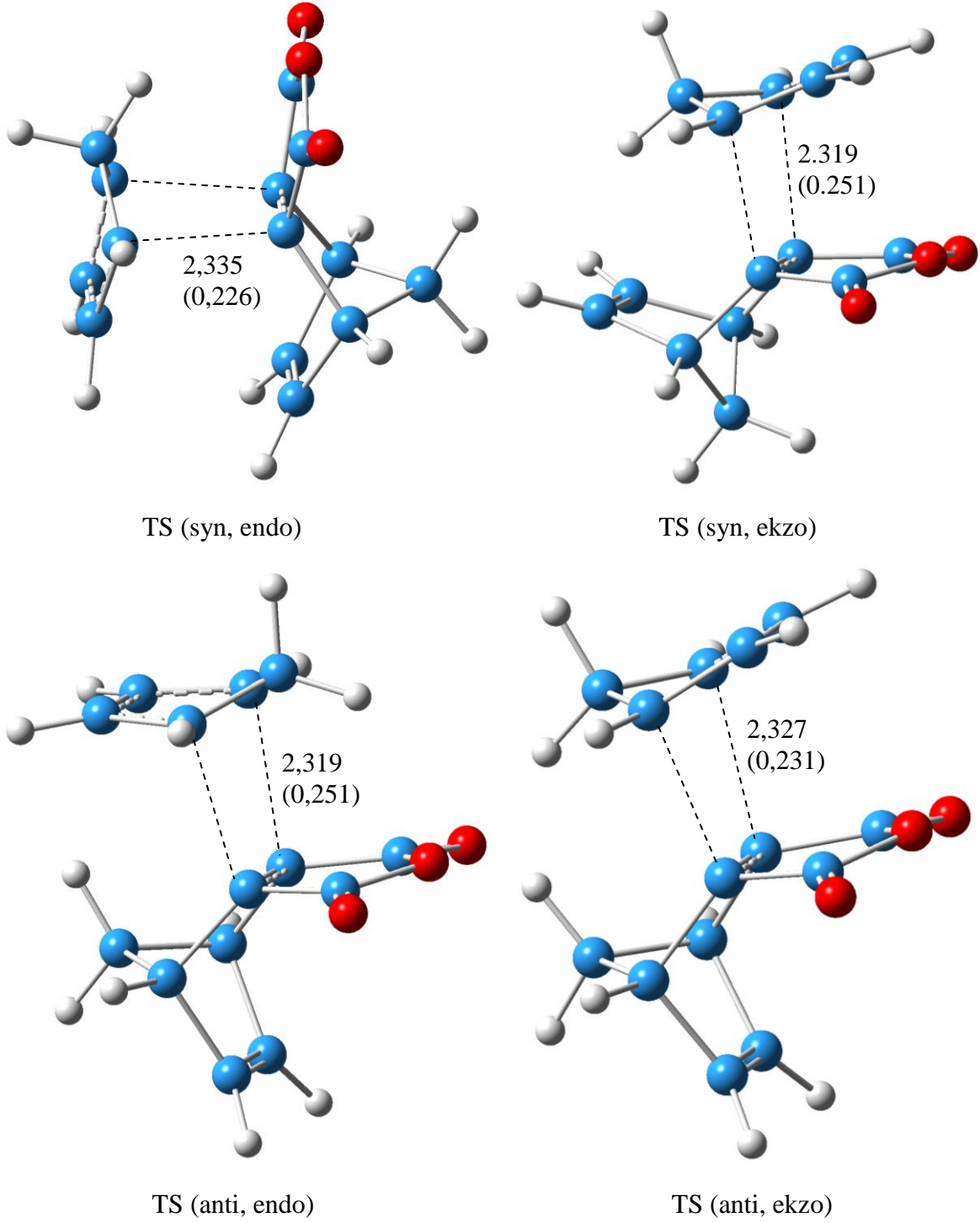
Geçiş Halleri (TS)	Nispi Enerjiler (kcal/mol)			
	B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p)	^a CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p)	^b CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p)
TS (syn, endo)	2,178	2,273	1,835	1,690
TS (syn, ekzo)	0	0	0	0
TS (anti, endo)	0	0	0	0
TS (anti, ekzo)	1,986	1,926	1,815	1,513

^aCPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p) benzen ortamında ^bCPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p) etanol ortamında

Tablo 2’de BHDA ile siklopentadienin Diels-Alder sonucu oluşan geçiş hallerinin üç farklı metot ile hesaplanmış ve nispi enerjileri verilmiştir. Teorik olarak araştırılan her bir metodun sonuçlarına göre sentezlenebilen ve reaksiyon sonucu aynı ürünü veren TS(anti,endo) ve TS(syn,ekzo) geçiş hallerinin en kararlı oldukları belirlenmiştir (Tablo 2). Bu geçiş hallerinin en kararlı olmasında Alder’in endo kuralı önem taşımaktadır. Syn,endo katılma reaksiyonunun geçiş halinin, TS(syn,endo) en kararsız geçiş hali olduğu belirlenmiştir.

Aynı zamanda bağ uzunluğu ve bağ mertebesi geçiş halleri için önemli parametrelerdendir. Molekülün bağ mertebesi ne kadar büyük ise bağ uzunluğu da o derece küçük olur yani en kararlı geçiş hali oluşur ya da bağ mertebesi ne kadar küçük ise bağ uzunluğu da o derece büyük olur ve en kararsız geçiş hali oluşur. Siklopentadienin BHDA ile Diels-Alder reaksiyonunda elde edilen geçiş hallerinin B3LYP/6-31+G(d,p) seviyesindeki optimize edilmiş geçiş halleri kullanılarak onların bağ uzunlukları ve bağ mertebeleri hesaplandı. En küçük bağ uzunluğuna sırasıyla TS(anti,endo) , TS(syn,ekzo)

ve TS(anti,ekzo) geçiş hallerinin (2.319, 2.319, 2.327) sahip olduğu ve en büyük bağ mertebesine de aynı şekilde sırasıyla TS(anti,endo) , TS(syn,ekzo) ve TS(anti,ekzo) geçiş hallerinin (0.251, 0.251, 0.231) sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 21).



Şekil 21. Geçiş hallerinin optimize edilmiş geometrileri (B3LYP/6-31+G(d,p)), bağ uzunlukları (Å) ve bağ mertebeleri (parantez içindekiler)

BHDA ile siklopentadienin Diels-Alder sonucu oluşan geçiş hallerinin kinetik parametreleri (ΔE^* , ΔH^* , ΔG^* , ΔS^* , $\Delta E^*_{\text{Benzen}}$, $\Delta E^*_{\text{Etanol}}$) de hesaplanmıştır.

Tablo 3. BHDA ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonunun geçiş hallerinin kinetik parametreleri (aktivasyon enerjisi, entalpi, entropi, serbest Gibbs enerjisi) (B3LYP/6-31+G(d,p))

Geçiş Hali	ΔE^* (kcal/mol)	ΔH^* (kcal/mol)	ΔS^* (cal/mol.K)	ΔG^* (kcal/mol)	$\Delta E^*_{\text{Benzen}}$ (kcal/mol)	$\Delta E^*_{\text{Etanol}}$ (kcal/mol)
Syn, endo	22,498	23,485	-47,694	37,705	23,519	23,284
Syn, ekzo	20,321	21,389	-47,126	35,584	21,684	21,771
Anti, endo	20,321	21,389	-47,126	35,584	21,684	21,771
Anti, ekzo	22,307	23,351	-47,718	37,578	23,499	23,461

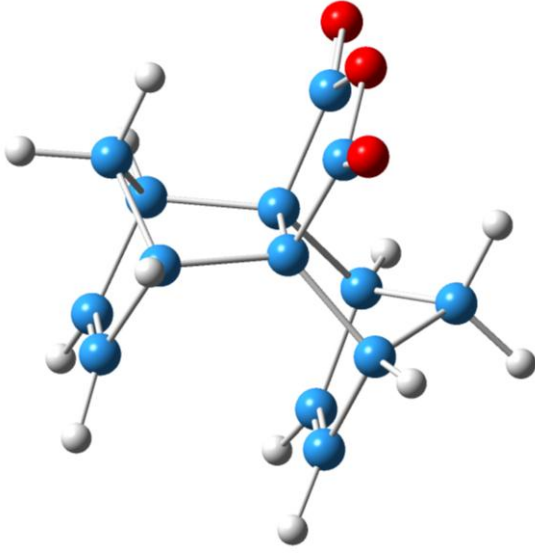
Teorik olarak hesaplanmış kinetik parametrelerin değerlerine göre en az aktivasyon enerjisine ($\Delta E^* = 20,321$ kcal/mol) anti,endo ve syn,ekzo katılma reaksiyonları, ikinci ise ($\Delta E^* = 22,307$ kcal/mol) anti,exo katılma reaksiyonu sahiptir. En fazla aktivasyon enerjisine ise ($\Delta E^* = 22,498$ kcal/mol) syn,endo katılma reaksiyonu sahiptir. Sıvı ortamda da aynı şekilde en az aktivasyon enerjisine anti,endo ve syn,ekzo katılma reaksiyonları sahipken en fazla ise syn,endo katılma reaksiyonu sahiptir. Aynı zamanda anti,endo ve syn,ekzo katılma reaksiyonlarının entalpi (ΔH^*) ve serbest Gibbs enerjileri (ΔG^*) diğer katılma reaksiyonlarına göre en az olduğu belirlendi (Tablo 3). Yani teorik hesaplamalar deneysel sonuçları tasdik ettiğinden dolayı anti,endo ve syn,ekzo katılma reaksiyonları gerçekleşmelidir.

Her bir katılma reaksiyonunun PES'de minimuma karşılık gelen reaksiyon ürünü belirlenmiştir ve BHDA ile siklopentadienin katılma ürünleri (ürün(syn,endo), ürün(syn,ekzo), ürün(anti,endo) ve ürün(anti,endo)) B3LYP/6-31+G(d,p), B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p), CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p) metotları kullanılarak optimize edilmiştir ve onların stereokimyası araştırılmıştır.

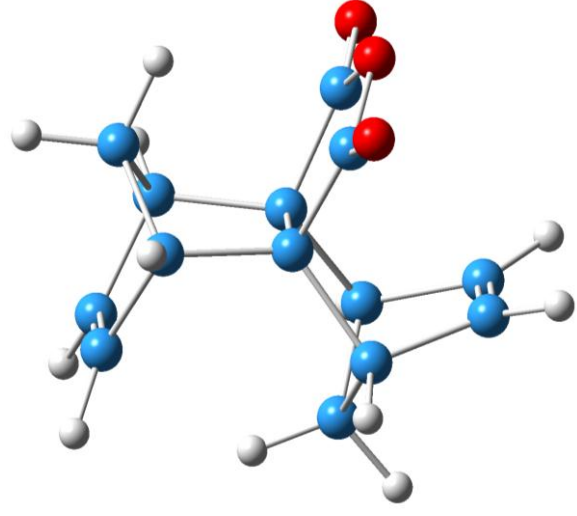
Tablo 4. Ürünlerin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri

Ürünler	Nispi Enerjiler (kcal/mol)			
	B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p)	^a CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p)	^b CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p)
Ürün (syn, endo)	1,986	1,502	1,688	1,890
Ürün (syn, ekzo)	0	0	0	0
Ürün (anti, endo)	0	0	0	0
Ürün (anti, ekzo)	0,676	0,768	0,534	0,351

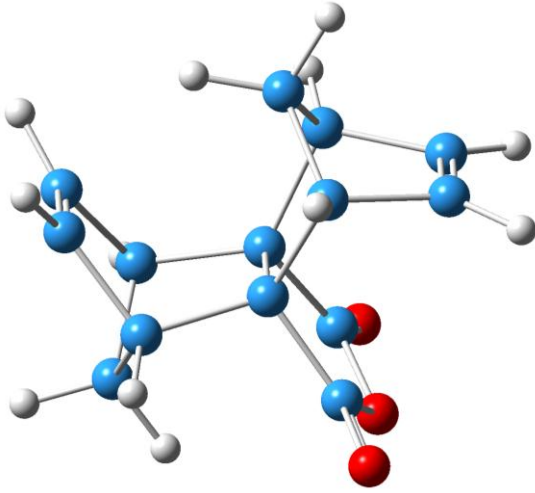
Bu tabloda BHDA ile siklopentadienin Diels-Alder sonucu oluşan ürünlerin üç farklı metod ile hesaplanmış nispi enerjileri verilmiştir. Her bir metodun sonuçlarına göre ürünlerden en kararlı olanı anti,endo ve syn,ekzo katılma reaksiyonları sonucu oluşan ürün(anti,endo) ve ürün(syn,ekzo) ürünleridir ve bu ürünlerin nispi enerjileri sıfır olarak kabul edildi. Oluşan bu iki ürün(anti,endo ve syn,ekzo) siklopentadienin bağlanma şeklinden dolayı aynı ürün olduğu gözlemlendi. Bu ürün anti,ekzo katılma reaksiyonu sonucu oluşan Ürün(anti,ekzo) ürününden termodinamik olarak 0,676 kcal/mol daha fazla kararlı olduğu hesaplandı. Ayrıca ürünlerden en kararsız olanın ise ürün(syn,endo) ürünü olduğu bulundu. Anti,endo ve syn,ekzo katılma reaksiyonu sonucu oluşan ürünün termodinamik olarak en kararlı olmasında Alder'in endo kuralı etkilidir. Ayrıca BHDA ile siklopentadienin katılma reaksiyonlarının termodinamik parametreleri (ΔE , ΔH , ΔG , ΔS , ΔE_{Benzen} , ΔE_{Etanol}) de hesaplanmıştır (Tablo 5).



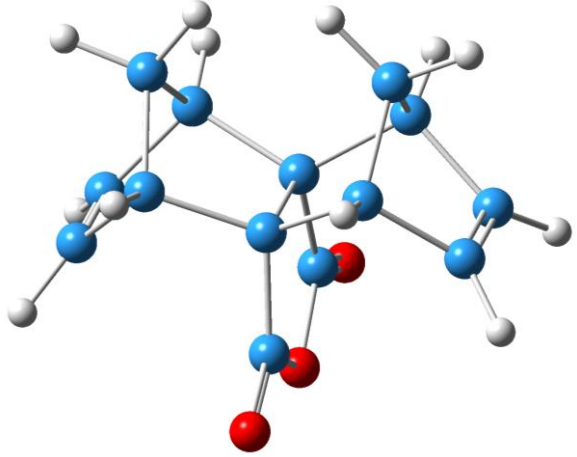
Ürün (syn, endo)



Ürün (syn, ekzo)



Ürün (anti, endo)



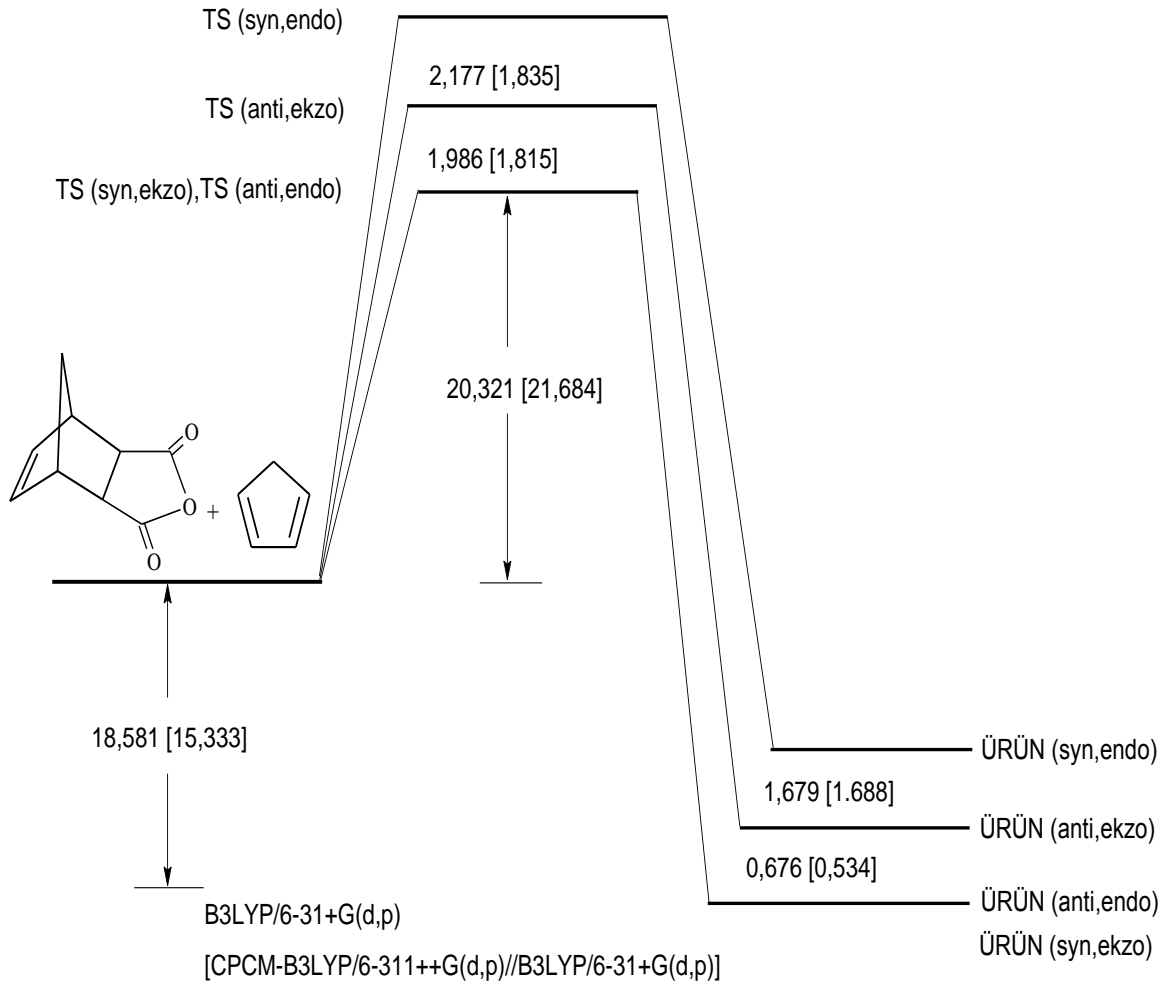
Ürün (anti, ekzo)

Şekil 22. Ürünlerin optimize edilmiş geometrileri (B3LYP/6-31+G(d,p))

Tablo 5. BHDA ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonunun ürünlerinin termodinamik parametreleri (reaksiyon enerjisi, entalpi, entropi, serbest Gibbs enerjisi) (B3LYP/6-31+G(d,p))

Ürün	ΔE (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	ΔS (cal/mol.K)	ΔG (kcal/mol)	ΔE_{Benzen} (kcal/mol)	ΔE_{Etanol} (kcal/mol)
Syn, endo	-16,902	-13,808	-54,517	18,063	-13,653	-12,320
Syn, ekzo	-18,581	-15,253	-54,439	0,977	-15,333	-14,171
Anti, endo	-18,581	-15,253	-54,439	0,977	-15,333	-14,171
Anti, ekzo	-17,905	-14,677	-53,833	17,374	-14,807	-13,859

Bu tabloda BHDA ile siklopentadienin katılması sonucu oluşan ürünlerin termodinamik parametreleri verilmiştir ve en az enerjiye ($\Delta E = -18,581$ kcal/mol) Ürün(anti,endo) ve Ürün(syn,ekzo) ürünlerinin sahip olduğu belirlenmiştir. İkinci olarak da en az enerjiye ($\Delta E = -17,905$ kcal/mol) deneysel olarak da çok az oranda oluşan Ürün(anti,ekzo) ürününün sahip olduğu saptanmıştır. Aynı şekilde her bir reaksiyonun entalpi (ΔH) ve serbest Gibbs enerjileri (ΔG) karşılaştırıldığında en kararlı ürünün anti,endo ve syn,ekzo ürünleri olduğu belirlenmiştir.



Şekil 23. BHDA ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonunun potansiyel enerji profili (kcal/mol) (CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) benzen ortamında)

Böylelikle BHDA ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonunun teorik araştırılması sonucu önemli sonuçlar elde edilmiştir. Reaksiyon BHDA molekülünün LUMO orbitali ile siklopentadienin HOMO orbitalleri arasındaki karşılıklı etkileşimle gerçekleşir. Deneysel olarak oluşan anti,endo) ve syn,ekzo katılmasına karşılık gelen TS(anti,endo), TS(syn,ekzo) geçiş halleri ve Ürün(anti,endo), Ürün(syn,ekzo) ürünleri daha karardır (Şekil 23). Teorik olarak hesaplanmış kinetik ve termodinamik parametrelerin değerleri de Ürün(anti,endo), Ürün(syn,ekzo) ürünlerinin oluşmasını gösterir. Şekil 23’de görüldüğü gibi reaksiyon hem kinetik ve hem de termodinamik kontrol altında gerçekleşir. Ayrıca teorik olarak yapılan hesaplamalarla elde edilen sonuçlar deneysel sonuçlarla uyumludur.

2.6.2. Bisiklo[2.2.2]okta-2,5-dien-2,3-dikarboksilik anhidrit ile Siklopentadienin Diels-Alder Reaksiyonunun Kuantum Kimyasal Araştırılması

Bisiklo[2.2.2]okta-2,5-dien-2,3-dikarboksilik anhidrit (BODA) ile siklopentadienin ($4\pi+2\pi$) katılması sonucu teorik olarak dört ürünün;

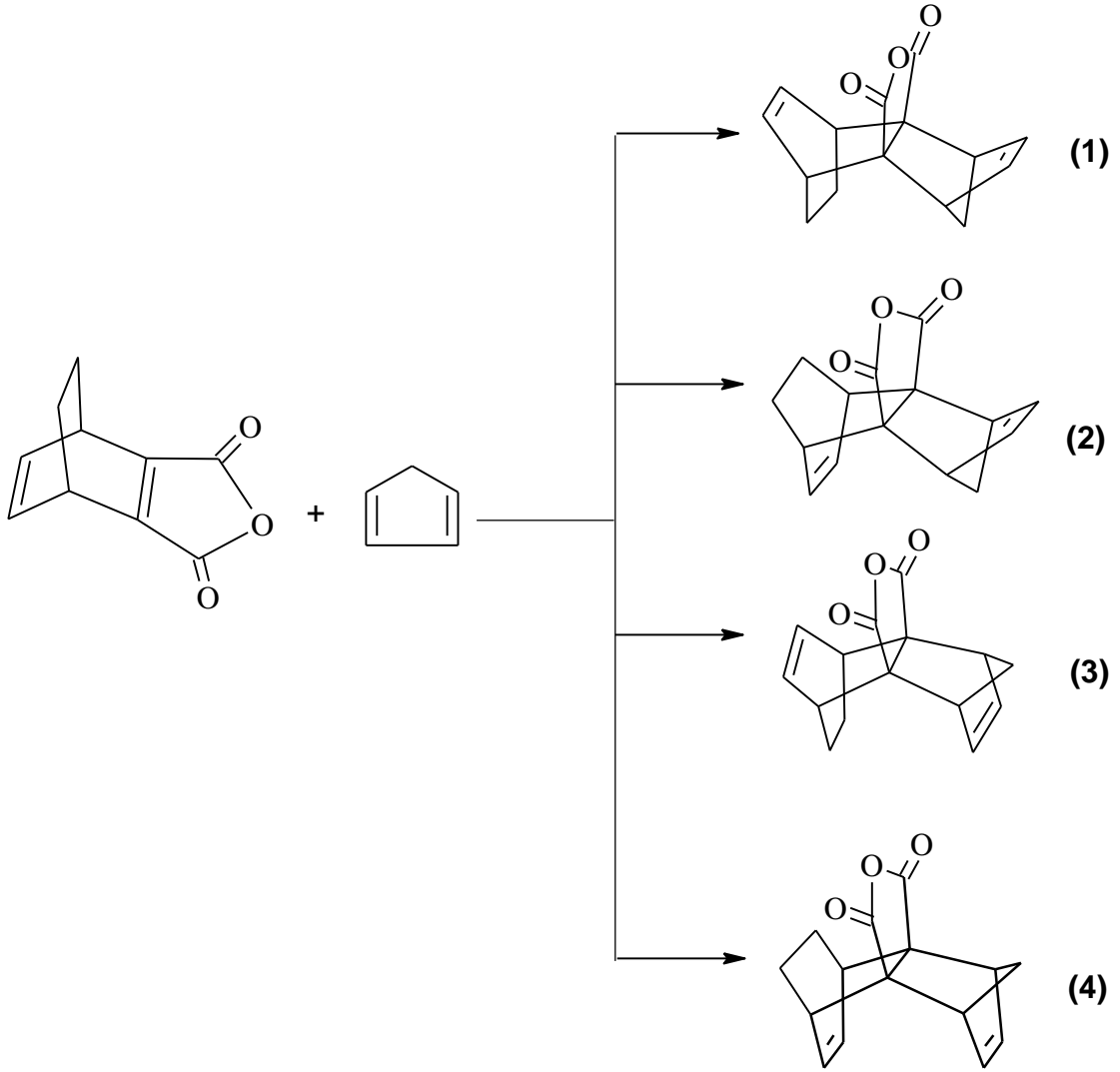
syn-tetrasiklo[6.2.2.1^{3,6}.0^{2,7}]-trideka-4,9-dien-ekzo-2,7- dikarboksilikanhidrit (**1**),

anti-tetrasiklo[6.2.2.1^{3,6}.0^{2,7}]-trideka-4,9-dien-ekzo-2,7-dikarboksilikanhidrit (**2**),

anti-tetrasiklo[6.2.2.1^{3,6}.0^{2,7}]-trideka-4,9-dien-endo-2,7-dikarboksilikanhidrit (**3**),

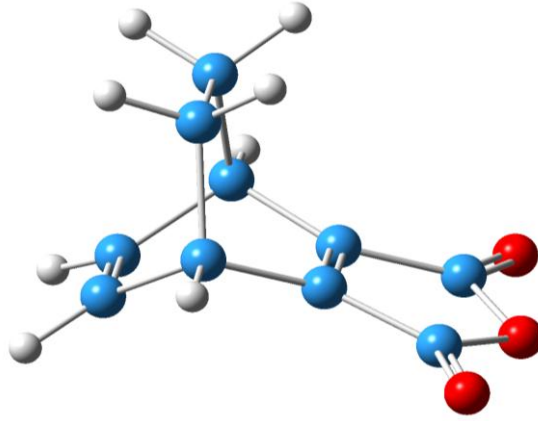
syn-tetrasiklo[6.2.2.1^{3,6}.0^{2,7}]-trideka-4,9-dien-endo-2,7-dikarboksilikanhidrit (**4**)

oluşması mümkündür (Şekil 24). Deneysel olarak bu ürünlerden yalnızca syn-ekzo (**1**) ve anti-ekzo (**2**) stereoizomerleri (5:1) sentezlenebilmiştir[81]. Diğer ürünlerin (anti-endo (**3**) ve syn-endo(**4**)) sentezi gerçekleştirilememiştir. Bu ürünlerin sentezlenememesinin nedenlerinin teorik olarak araştırılması günümüzde merak edilen araştırma konularındandır. Siklopentadien molekülünün yalnız anti stereoizomerlerinin oluşturması, siklokatılma reaksiyonunun BODA çifte bağının sadece anti yönünden gerçekleştiğini gösterir. Yani, bu siklokatılma reaksiyonunda anti- π -yüzey selektivite gözlenir. Bu yüzden siklopentadien molekülünün anti yön seçiciliğinin nedenlerinin araştırılması ve BODA molekülünün geometrik ve elektron yapısının ve ayrıca anhidrit çifte bağının yapısal deformasyonunun incelenmesi de önemlidir.



Şekil 24. BODA ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonu

Siklopentadien molekülünün BODA ile ($4\pi+2\pi$) katılma reaksiyonu anhidrit çifte bağından gerçekleşmektedir [85]. Teorik hesaplamalarla bu çifte bağdan bağlanmasının araştırılması ve nedenlerinin kanıtlanması önemlidir.



Şekil 25. BODA molekülünün optimize edilmiş geometrik yapısı (B3LYP/6-31+G(d,p))

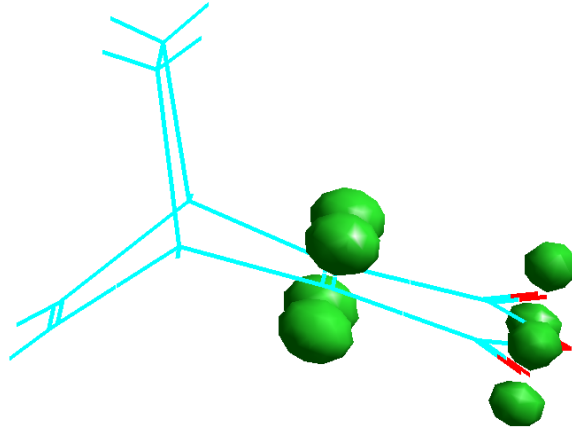
Siklopentadien molekülünün BODA ile $(4\pi+2\pi)$ katılma reaksiyonunun mekanizmasının ve stereokimyasının araştırılması için anhidrit molekülünün geometrisi DFT ile B3LYP/6-31+G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(d,p) metodlarıyla optimize edilerek molekülün elektron ve geometrik yapısı incelenmiştir. Ayrıca anhidrit çifte bağının piramitleşme parametreleri (piramitleşme açısı, ϕ ve düzlemden sapma açısı, χ) de hesaplanarak çifte bağın yön seçiciliği açıklanmıştır.

Tablo 6. BODA molekülünün ϵ_{HOMO} (en yüksek dolu moleküler orbital), ϵ_{LUMO} (en düşük boş moleküler orbital), piramitleşme açıları (ϕ), düzlemden sapma açıları (χ) ve bağ uzunlukları ($r_{1(\text{C}=\text{C})}$ ve $r_{2(\text{C}=\text{C})}$)

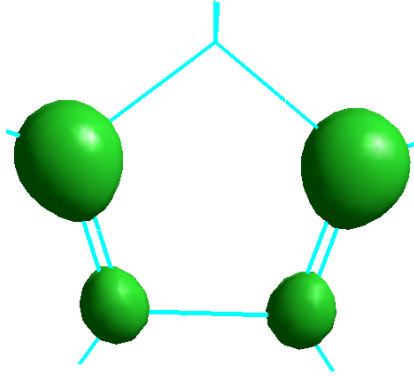
Metot	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	χ_1	χ_2	ϕ_1	ϕ_2	$r_{1(\text{C}=\text{C})}$	$r_{2(\text{C}=\text{C})}$
B3LYP/6-31+G(d,p)	-0,278	-0,114	2,981	2,740	2,597	3,388	1,338	1,342
B3LYP/6-311++G(d,p)	-0,281	-0,115	2,957	2,487	2,577	3,056	1,333	1,338

(1 nolu değerler bisiklootadien çifte bağının, 2 nolu değerler anhidrit çifte bağının değerleridir.)

Bu tabloda çifte bağların piramitleşme parametreleri B3LYP/6-31+G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(d,p) metodlarıyla hesaplanmıştır. Tablo 6'dan da görüldüğü gibi her iki metotta da anhidrit çifte bağının piramitleşme açısının ($\phi_2=3,388$), ($\phi_2=3,056$) 6-31+G(d,p), 6-311++G(d,p) diğer çifte bağın piramitleşme açısından ($\phi_1=2,597$), ($\phi_1=2,577$) 6-31+G(d,p), 6-311++G(d,p) daha büyük olduğu teorik hesaplamalarda belirlenmiştir.



Şekil 26. BODA molekülünün LUMO orbitalinin 3 boyutlu diyagramı (B3LYP/6-31+G(d,p))



Şekil 27. Siklopentadien molekülünün HOMO orbitalinin 3 boyutlu diyagramı (B3LYP/6-31+G(d,p))

Diels-Alder reaksiyonlarında dien ile dienofilin karşılıklı etkileşimi onların HOMO ve LUMO orbitallerinin karşılıklı etkileşimi ile gerçekleşmektedir. Siklopentadien molekülünün BODA ile $(4\pi+2\pi)$ katılma reaksiyonu BODA molekülünün LUMO orbitali ile siklopentadien molekülünün HOMO orbitalinin karşılıklı etkileşmesi ile gerçekleşir. Bu etkileşimin bu şekilde olmasında $E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$ enerji farkı etkilidir. Yani BODA molekülünün LUMO orbitali ile siklopentadien molekülünün HOMO orbitali karşılıklı etkileşimin $E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$ enerji farkı değeri 0,109eV iken, siklopentadien molekülünün LUMO orbitali ile BODA molekülünün HOMO orbitalinin etkileşiminde ise $E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$ enerji farkı değeri 0,251eV olduğu hesaplanmıştır. $E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$ enerji farkı değerinin azalması karşılıklı etkileşimi kuvvetlendirdiğinden dolayı BODA molekülünün LUMO orbitali ile siklopentadien molekülünün HOMO orbitallerinin karşılıklı etkileşmesi daha

kuvvetlidir. Ayrıca BODA molekülünün LUMO orbitalinin etkileşime girmesinin nedeni, bu molekülün HOMO ve LUMO orbitalleri incelendiğinde LUMO orbitalindeki elektron yoğunluğunun HOMO orbitalindeki elektron yoğunluğundan daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır (Şekil 26). Aynı şekilde siklopentadien molekülünün HOMO ve LUMO orbitalleri incelendiğinde HOMO orbitalindeki elektron yoğunluğunun daha fazla olduğu belirlenmiştir (Şekil 27).

Siklopentadien molekülünün BODA ile $(4\pi+2\pi)$ katılma reaksiyonunda syn yön seçiciliğinin daha iyi anlaşılması yorumlanması için reaksiyonun PES'i B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla hesaplanmıştır ve IRC hesaplamalarıyla her bir reaksiyonun (syn,endo-, syn,ekzo-, anti,endo-, anti,ekzo-) PES'de kritik noktaya karşılık gelen geçiş hallerinin (TS-syn,endo-, TS-syn,ekzo-, TS-anti,endo- ve TS-anti,ekzo-) geometrik optimizasyonu B3LYP/6-31+G(d,p) metodu ile yapılarak onların kararlılıkları ve yapısı incelenmiştir. Ayrıca B3LYP/6-31+G(d,p) seviyesinde optimize edilmiş geçiş halleri kullanılarak onların single point enerjileri B3LYP/6-311++G(d,p) ve CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) metodlarıyla hesaplanmıştır.

Tablo 7. Geçiş hallerinin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri

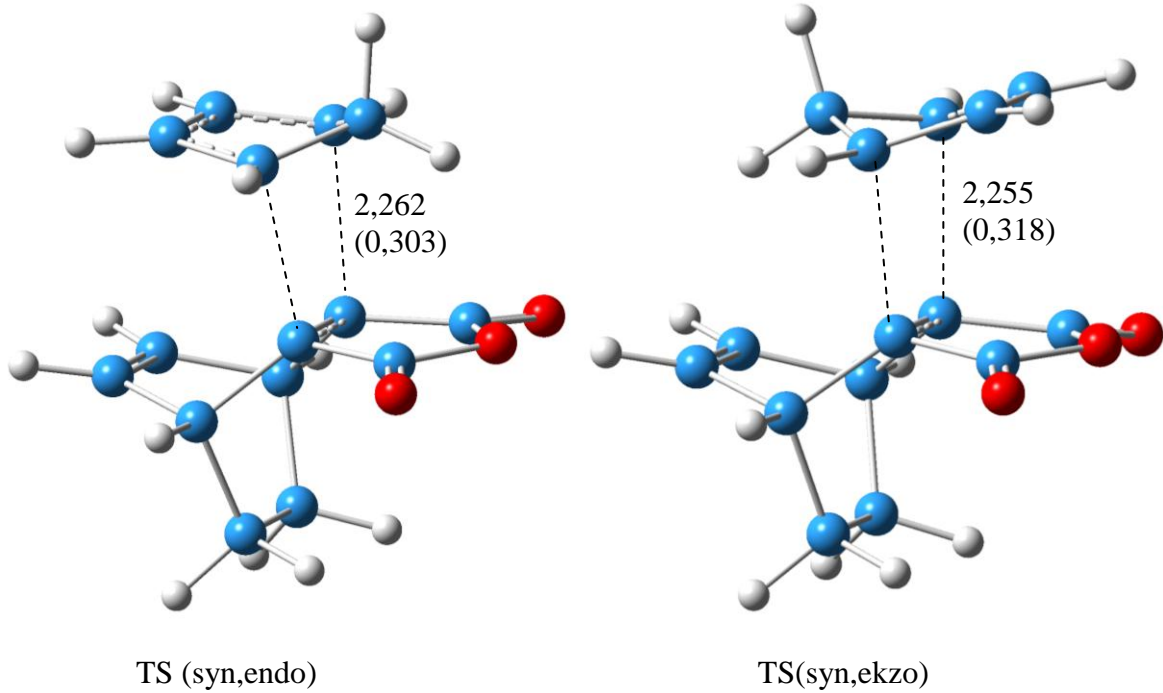
Geçiş Halleri	Nispi Enerjiler (kcal/mol)			
	B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p)	^a CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p)	^b CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p)
TS (syn, endo)	0,096	0,010	0,328	0,559
TS (syn, ekzo)	0	0	0	0
TS (anti, endo)	4,257	4,208	4,226	4,215
TS (anti, ekzo)	4,329	4,306	3,901	3,508

^aCPCM-B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) benzen ortamında, ^bCPCM-B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) etanol ortamında

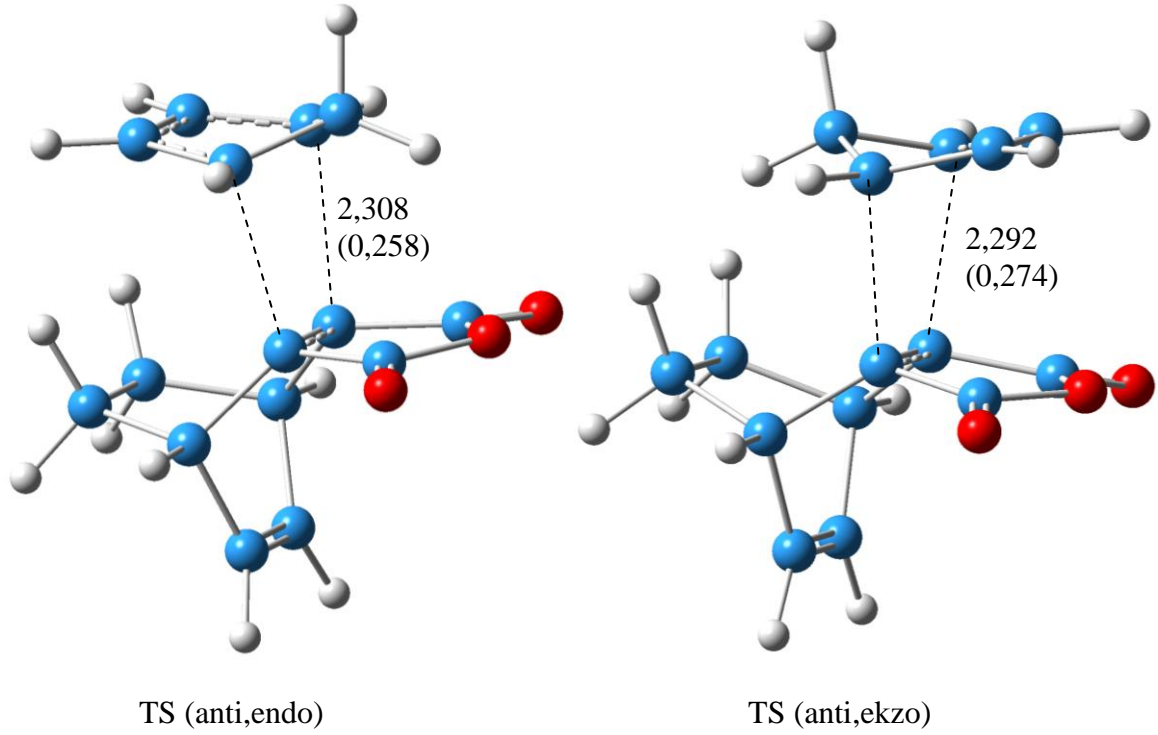
Tablo 7'de BODA ile siklopentadienin katılma reaksiyonu sonucu oluşan geçiş halleri nispi enerjileri verilmiştir. Teorik olarak araştırılan ve her bir metodun sonuçlarına göre en kararlı geçiş hallerinin sırası ile TS(syn,ekzo) ve TS(syn,endo) geçiş halleri olduğu

belirlenmiştir ve en kararsız geçiş hallerinin ise sırasıyla TS(anti,ekzo) ve TS(anti,endo) geçiş halleri olduğu belirlenmiştir.

BODA ile siklopentadien molekülünün ($4\pi+2\pi$) katılma reaksiyonunda B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla optimize edilen geçiş halleri kullanılarak onların bağ uzunlukları ve bağ mertebeleri incelenmiştir. Bağ uzunlukları ve bağ mertebelerine bakılarak geçiş hallerinin kararlılıkları hakkında yorum yapılabilmektedir. Bağ uzunluğu küçük olan ve bağ mertebesi büyük olan geçiş hali en kararlı geçiş halinin oluşturur. Oluşan geçiş hallerinden bağ uzunluğu en küçük olanların sırası ile TS(syn,ekzo) ve TS(syn,endo) geçiş hallerinin bağ uzunlukları (0,255 ve 0,262) olduğu, en büyük bağ mertebesine de sırasıyla TS(syn,ekzo) ve TS(syn,endo) geçiş hallerinin (0,318 ve 0,303) sahip olduğu belirlenmiştir. Yani katılma reaksiyonu sonucu oluşan geçiş hallerinden en kararlı olanları TS(syn,ekzo) ve TS(syn,endo) geçiş halleri olduğu belirlenmiştir (Şekil 28).



“Şeklin 28.’in Devamı”



Şekil 28. Geçiş hallerinin optimize edilmiş geometrileri (B3LYP/6-31+G(d,p)), bağ uzunlukları (Å) ve bağ mertebeleri (parantez içindekiler)

BODA ile siklopentadienin katılma reaksiyonu sonucu oluşan geçiş hallerinin kinetik parametreleri (ΔE^* , ΔH^* , ΔG^* , ΔS^* , $\Delta E^*_{\text{Benzen}}$, $\Delta E^*_{\text{Etanol}}$) B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla araştırılarak onların kararlılıkları karşılaştırılmıştır.

Tablo 8. BODA ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonunun geçiş hallerinin kinetik parametreleri (aktivasyon enerjisi (ΔE^*), entalpi (ΔH^*), entropi (ΔS^*), serbest Gibbs enerjisi (ΔG^*)) (B3LYP/6-31+G(d,p))

Geçiş Hali	ΔE^* (kcal/mol)	ΔH^* (kcal/mol)	ΔS^* (cal/mol.K)	ΔG^* (kcal/mol)	$\Delta E^*_{\text{Benzen}}$ (kcal/mol)	$\Delta E^*_{\text{Etanol}}$ (kcal/mol)
Syn, endo	28,209	29,313	-49,318	44,017	25,558	25,822
Syn, ekzo	23,880	24,852	-48,012	39,167	25,229	25,263
Anti, endo	28,137	29,194	-49,290	43,889	29,456	29,478
Anti, ekzo	23,976	25,047	-49,136	39,697	29,130	28,771

Tablo 8'de BODA ile siklopentadienin katılma reaksiyonu sonucu oluşan geçiş hallerinin kinetik parametreleri hesaplanmıştır ve en az aktivasyon enerjisine ($\Delta E^*=23,880$)

kcal/mol) yani en kararlı geçiş halinin TS(syn,ekzo) geçiş hali sahip olduğu, en fazla aktivasyon enerjisine ($\Delta E^*=28,209$ kcal/mol) ise yani en kararsız geçiş halinin TS(syn,endo) geçiş halinin olduğu belirlenmiştir. Sıvı ortamda yapılan hesaplamalarda da aynı şekilde TS(syn,endo) geçiş halinin aktivasyon enerjisinin en az olduğu bulunmuştur. Geçiş hallerinin entalpi (ΔH^*) ve serbest Gibbs enerjileri(ΔG^*) de incelendiğinde hem gaz ortamda hem sıvı ortamda incelendiğinde TS(syn,ekzo) geçiş halinin en az entalpi ve serbest Gibbs enerjisine sahip olduğu belirlenmiştir. Yani teorik olarak hesaplanan tablodaki değerlere göre en kararlı geçiş hali TS(syn,ekzo) geçiş hali olduğu saptanmıştır.

Her bir katılma reaksiyonunun PES’de minimuma karşılık gelen reaksiyon ürünü belirlenmiştir ve bu ürünler (Ürün(syn,endo), Ürün(syn,ekzo), Ürün(anti,endo), ürün(anti,ekzo)) B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla optimize edilmiştir. Bu metodda optimize edilmiş ürünlerin single point enerjileri B3LYP/6-311++G(d,p), ^aCPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) ve ^bCPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) metodları kullanılarak hesaplanmıştır ve onların kararlılıkları incelenmiştir.

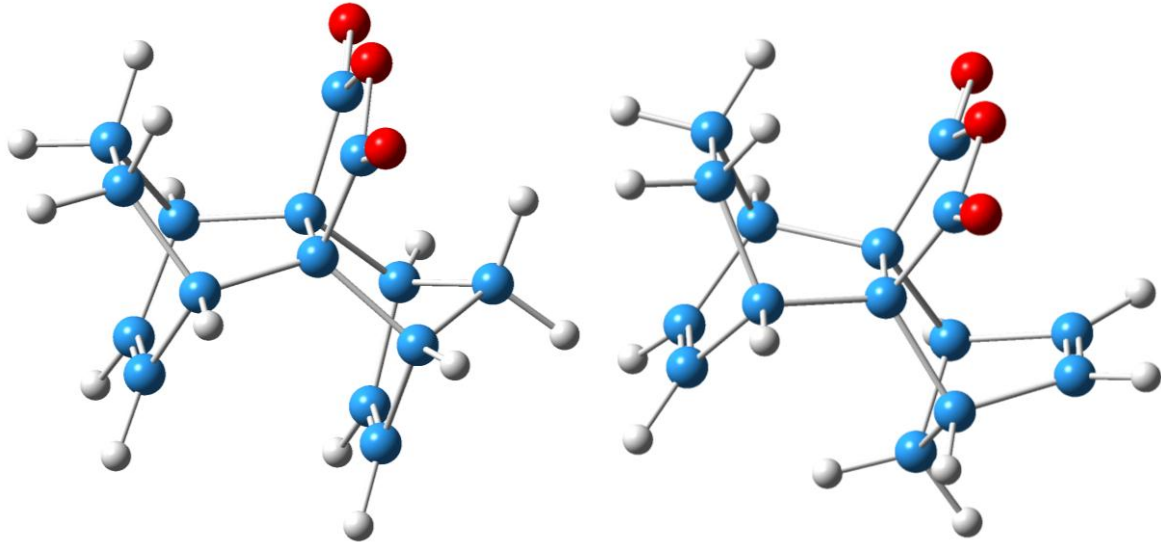
Tablo 9. Ürünlerin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri

Ürünler	Nispi Enerjiler (kcal/mol)			
	B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p)	^a CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p)	^b CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p)
Ürün (syn, endo)	1,586	1,547	1,845	2,277
Ürün (syn, ekzo)	0	0	0	0
Ürün (anti, endo)	0,837	0,889	0,869	1,076
Ürün (anti, ekzo)	0,183	0,256	0,155	0,523

^aCPCM-B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) benzen ortamında, ^bCPCM-B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) etanol ortamında

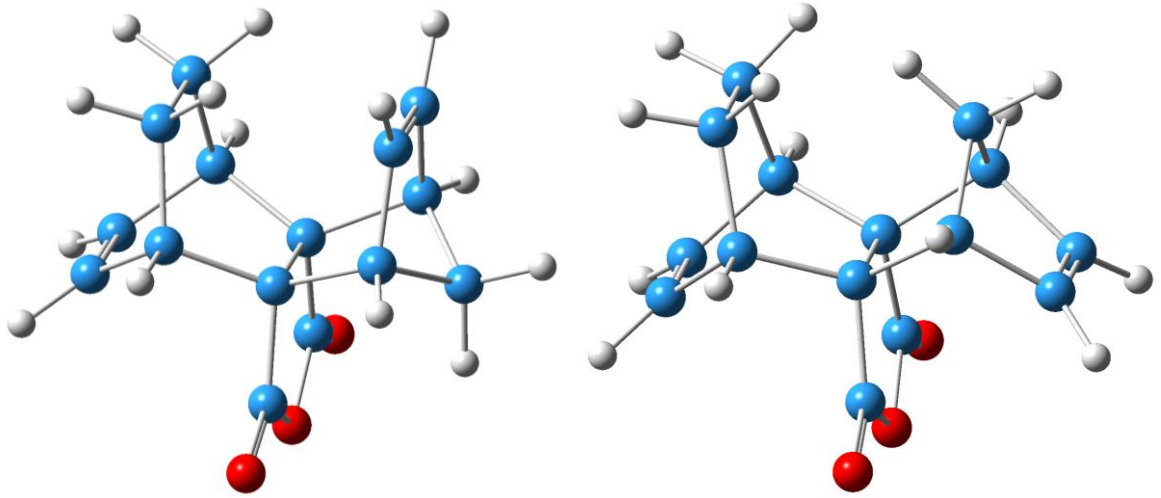
Tablo 9’da BODA ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerin nispi enerjileri verilmiştir. Her bir metodun metodun sonuçlarına göre ürünlerden hem termodinamik ve hem kinetik olarak en kararlı olanı syn,ekzo ürünüdür. İkinci olarak kinetik olarak en kararlı ürünün anti,endo olduğu belirlenmiştir. Ayrıca ürünlerden en kararsız olan ise syn,endo ürünüdür. Deneysel sonuçlara göre en kararlı ürünler sırasıyla

syn,endo ve anti,ekzo (5:1) ürünleridir ve teorik hesaplamalarla elde edilen sonuçlar da deneysel sonuçlarla örtüştüğü belirlenmiştir.



Ürün (syn, endo)

Ürün (syn, ekzo)



Ürün (anti, endo)

Ürün (anti, ekzo)

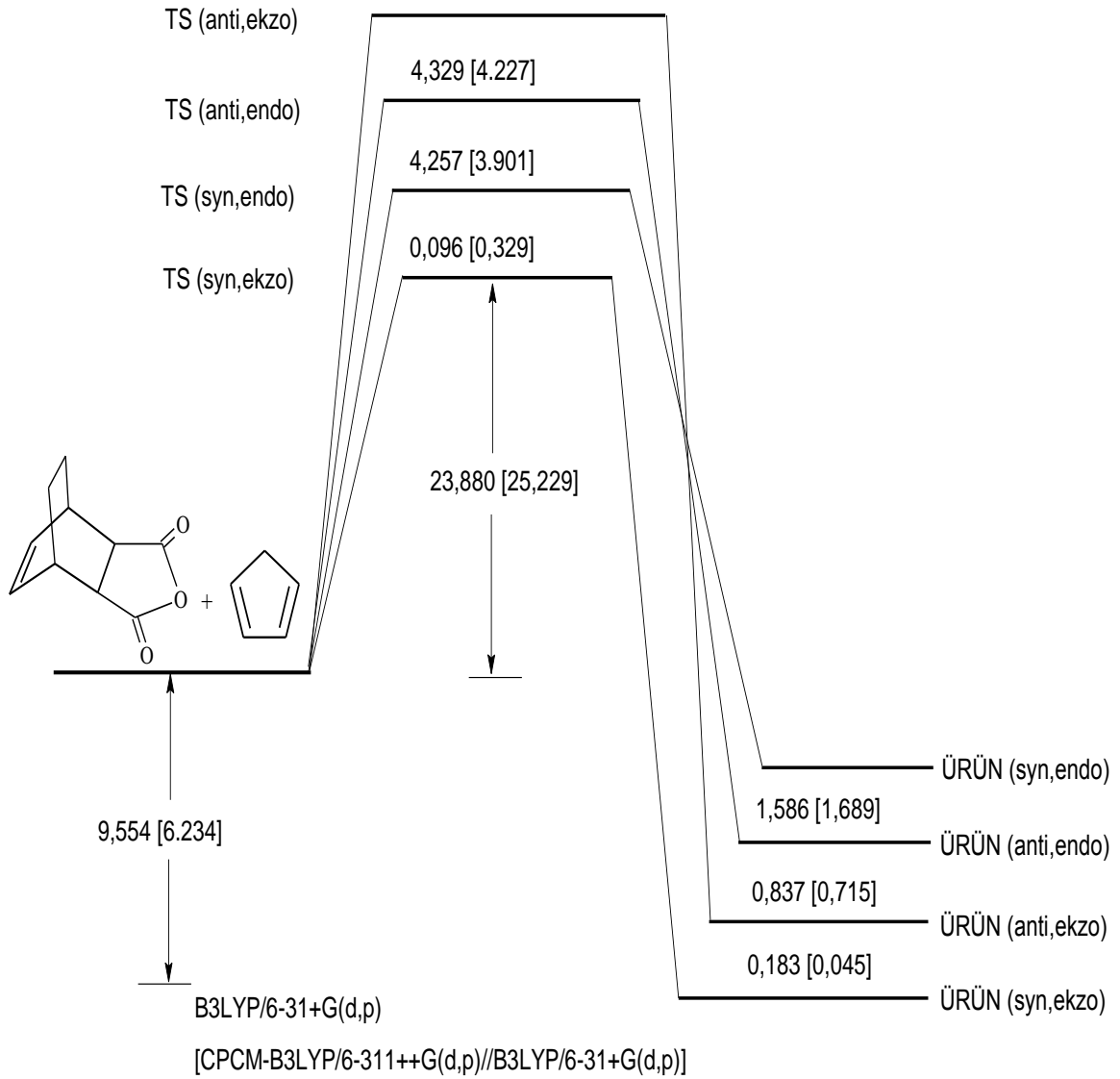
Şekil 29. Ürünlerin optimize edilmiş geometrileri (B3LYP/6-31+G(d,p))

BODA ile siklopentadien molekülünün katılma reaksiyonlarının termodinamik parametreleri (ΔE , ΔH , ΔG , ΔS , ΔE_{Benzen} , ΔE_{Etanol}) de B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla hesaplanmıştır.

Tablo 10. BODA ile siklopentadienin Diels-Alder 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)	ΔE_{Benzen} (kcal/mol)	ΔE_{Etanol} (kcal/mol)
Syn, endo	-7,968	-4,877	-54,452	11,357	-4,545	-3,194
Syn, ekzo	-9,554	-6,347	-54,808	9,994	-6,234	-4,948
Anti, endo	-8,717	-5,419	-55,666	11,177	-5,519	-4,395
Anti, ekzo	-9,371	-6,139	-55,156	10,305	-6,189	-4,471

Bu tabloda BODA ile siklopentadienin katılması sonucu oluşan ürünlerin teorik olarak hesaplanmış termodinamik parametreleri verilmiştir. Bu ürünlerden en az reaksiyon enerjisine ($\Delta E=-9,554$ kcal/mol) syn,ekzo ürününün sahip olduğu belirlenmiştir. Yine aynı şekilde diğer parametreler dikkate alındığında en kararlı ürünün syn,ekzo ürünü olduğu belirlenmiştir.

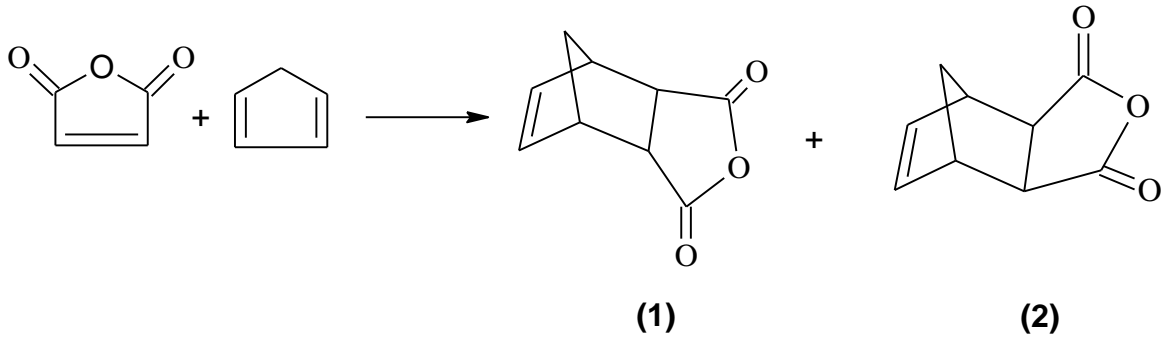


Şekil 30. BODA ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonunun potansiyel enerji profili (kcal/mol) (CPCM-B3LYP/6-31+G(d,p))

BODA ile siklopentadien moleküllerinin Diels-Alder reaksiyonunun teorik araştırılması sonucu önemli sonuçlar elde edilmiştir. Reaksiyon BODA molekülünün LUMO orbitali ile siklopentadien molekülünün HOMO orbitallerinin karşılıklı etkileşimi ile gerçekleşir. Reaksiyon sonucu oluşan ürünler teorik olarak incelendiğinde teorik olarak hesaplanmış termodinamik ve kinetik parametrelerin değerleri de en kararlı ürünün syn,ekzo ürünü olduğunu gösterir (Şekil 30). Şekil 30'da görüldüğü gibi syn,ekzo ürünü hem termodinamik hem kinetik kontrol altında gerçekleşir, ayrıca anti,endo ürünü ise kinetik kontrol altında gerçekleşir. Teorik olarak elde edilen sonuçların deneysel olarak elde edilen sonuçlarla da örtüştüğü gözlemlenmiştir.

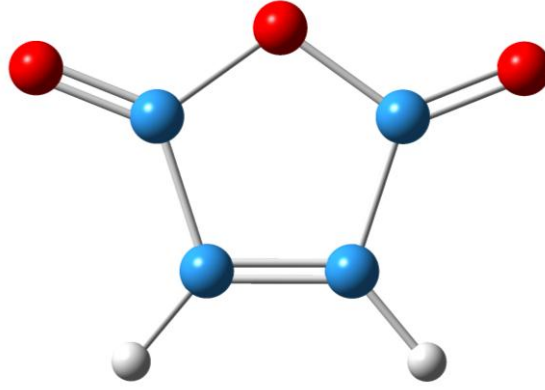
2.6.3. Maleikanhidrit ile siklopentadienin Diels-Alder Reaksiyonunun Kuantum Kimyasal Araştırılması

Maleikanhidrit ile siklopentadien molekülünün Diels-Alder reaksiyonu sonucu teorik olarak iki ürün (endo-bisiklo[2.2.1]hepta-2 en-5,6-dikarboksilik anhidrit(1) ve ekzo-bisiklo[2.2.1]hepta-2 en-5,6-dikarboksilik anhidrit(2)) oluşması mümkündür (Şekil 31). Deneysel sonuçlara göre oluşması mümkün olan bu ürünlerden yalnızca endo-bisiklo[2.2.1]hepta-2-en-5,6-dikarboksilkanhidrit(1) stereoizomeri sentezlenebilmiştir[82]. Ayrıca ekzo ürünün sentezlenememiştir. Bundan dolayı sentezlenemeyen ekzo stereoizomerinin neden sentezlenemediğinin nedenlerinin araştırılması ve reaksiyonun mekanizmasının ve stereokimyasının araştırılması oldukça önemlidir. Ayrıca yön seçiciliğinin belirlenmesi ve onun nedenlerinin araştırılması da reaksiyonun mekanizması hakkındaki bilgilerin geliştirilmesi için önemlidir. Reaksiyonun potansiyel enerji yüzeylerinin (PES) hesaplanması ve stereokimyasal özelliklerinin belirlenmesi için geçiş hallerinin geometri ve elektron yapılarının kuantum kimyasının metodlarıyla araştırılması ve kararlılıklarının değerlendirilmesi oldukça önemlidir.



Şekil 31. Maleikanhidrit ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonu

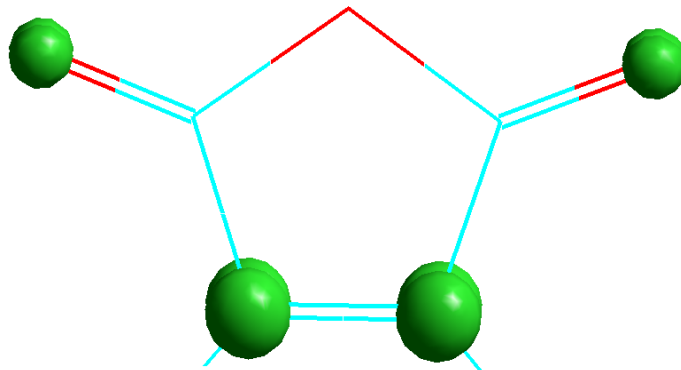
Maleikanhidrit ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonunda deneysel olarak elde edilen sonuçlara göre reaksiyonun anhidrit çifte bağından gerçekleştiği belirlenmiştir[86]. Dolayısıyla teorik hesaplamalarla bunun kanıtlanması ve açıklanması da önemlidir.



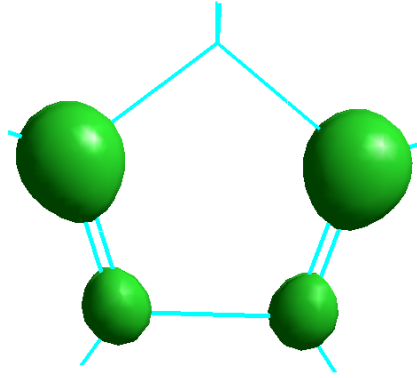
Şekil 32. Maleikanhidrit molekülünün optimize edilmiş geometrisi (B3LYP/6-31+G(d,p))

Maleikanhidrit ile siklopentadienin katılma reaksiyonunun mekanizmasını ve stereokimyasını açıklamak için maleikanhidrit molekülünün geometrisi B3LYP/6-31+G(d,p) ve B3LYP/6-31+G(d,p) metodlarıyla optimize edilmiş ve molekülün geometrik ve elektron yapısı incelenmiştir.

Diels-Alder reaksiyonlarında reaksiyon dien ile dienofilin HOMO ve LUMO orbitallerinin karşılıklı etkileşimi ile gerçekleşir. Maleikanhidrit ile siklopentadien moleküllerinin HOMO ve LUMO orbitallerinin karşılıklı etkileşimin ne tür olacağı da B3LYP/6-31+G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(d,p) metodlarıyla araştırılmıştır ve bu karşılıklı etkileşimin maleikanhidrit molekülünün LUMO orbitali ile siklopentadien molekülünün HOMO orbitalleri arasında gerçekleştiği belirlenmiştir.



Şekil 33. Maleikanhidrit molekülünün LUMO orbitalinin 3 boyutlu diyagramı (B3LYP/6-31+G(d,p))



Şekil 34. Siklopentadien molekülünün HOMO orbitalinin 3 boyutlu diyagramı (B3LYP/6-31+G(d,p))

Maleikanhidrit molekülünün HOMO ve LUMO orbitalleri incelendiğinde LUMO orbitalindeki elektron bulutunun yoğunluğu HOMO orbitalindeki elektron bulutu yoğunluğu daha fazla olduğu (Şekil 36) ve karşılıklı etkileşime LUMO orbitalinin gireceği, siklopentadien molekülü incelendiğinde ise HOMO orbitalindeki elektron bulutu yoğunluğunun LUMO orbitalindeki elektron bulutu yoğunluğundan daha fazla olduğu (Şekil 34) dolayısıyla karşılıklı etkileşime HOMO orbitalinin gireceği belirlenmiştir. Ayrıca her iki molekülün karşılıklı etkileşmesinde $E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$ enerji farkı teorik olarak incelendiğinde, maleikanhidrit molekülünün LUMO orbitali ile siklopentadien molekülünün HOMO orbitalinin etkileşmesinde meydana gelen $E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$ enerji farkının 0,09eV olduğu, maleikanhidrit molekülünün HOMO orbitali ile siklopentadien molekülünün LUMO orbitalinin karşılıklı etkileşmesinde meydana gelen $E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$ enerji farkının 0,287eV olduğu belirlenmiştir. $E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$ enerji farkı değerinin azalması karşılıklı etkileşimi kuvvetlendireceğinden dolayı bu reaksiyonda maleikanhidrit molekülünün LUMO orbitali ile siklopentadien molekülünün HOMO orbitalinin karşılıklı etkileşirler.

Maleikanhidrit ile siklopentadien molekülünün Diels-Alder reaksiyonun mekanizmasının ve stereokimyasının daha iyi anlaşılması ve yorumlanması için reaksiyonun PES'i B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla hesaplanmıştır ve IRC hesaplamalarıyla da her bir reaksiyonun (endo ve ekzo) PES'de kritik noktaya karşılık gelen geçiş hallerinin geometrik optimizasyonu B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla yapılarak onların kararlılığı ve yapısı belirlenmiştir (Şekil 35). B3LYP/6-31+G(d,p) seviyesinde

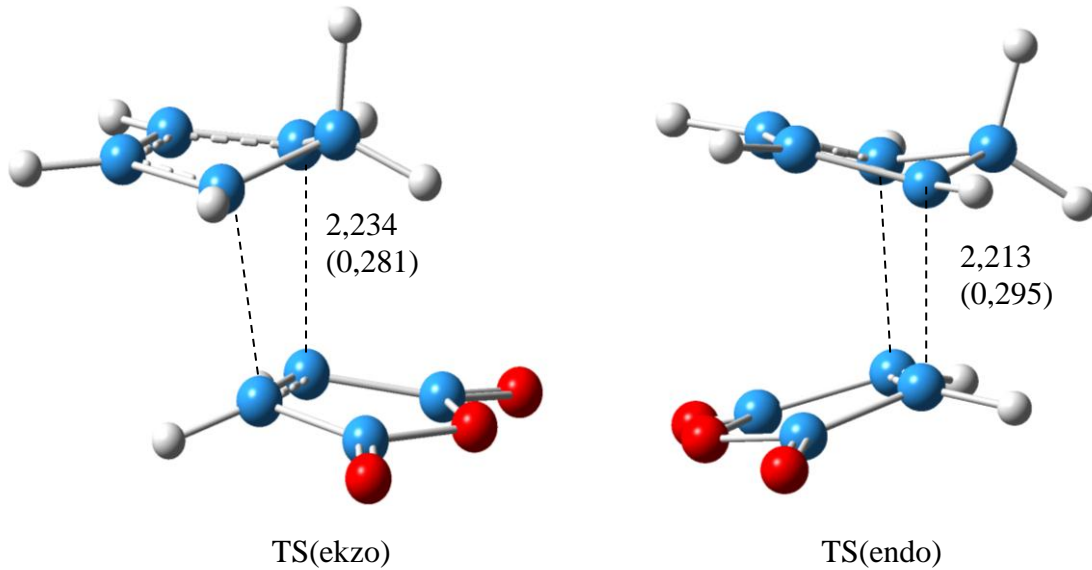
optimize edilmiş geçiş halleri kullanılarak da onların single point enerjileri B3LYP/6-311++G(d,p) ve CPM-B3LYP/6-311++G(d,p) metodlarıyla hesaplanmıştır (Tablo 11).

Tablo 11. 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)	^a CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p)	^b CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p)
TS (endo)	0	0	0	0
TS (ekzo)	1,301	1,214	1,778	2,297

Tablo 11’de maleikanhidrit ile siklopentadienin katılma reaksiyonu sonucu oluşan geçiş hallerinin nispi enerjileri verilmiştir. Teorik olarak araştırılan her bir reaksiyonun sonuçlarına göre en kararlı geçiş halinin endo,endo geçiş hali olduğu belirlenmiştir.

Bağ uzunlukları ve bağ mertebesi de geçiş hallerinin kararlılıklarını yorumlamak için önemli parametrelerdendir. Maleik anhidrit ile siklopentadienin katılma reaksiyonunun geçiş halleri B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla optimize edilmiş ve onların bağ uzunlukları ve bağ mertebeleri hesaplanmıştır (Şekil 35).



Şekil 35. Geçiş hallerinin optimize edilmiş geometrileri (B3LYP/6-31+G(d,p)), bağ uzunlukları (Å) ve bağ mertebeleri (parantez içindekiler)

Maleik anhidrit ile siklopentadienin katılma reaksiyonunun geçiş hallerinin bağ uzunlukları ve bağ mertebeleri karşılaştırıldığında bağ uzunluğu en küçük olanın endo geçiş halinin bağ uzunluğu (2,213 Å) olduğu, en büyük bağ uzunluğuna ise ekzo geçiş halinin (2,234) sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca endo geçiş halinin bağ mertebesinin (0,295) de ekzo geçiş halinin bağ mertebesinden (0,281) büyük olduğu bulunmuştur. Dolayısıyla endo geçiş halinin ekzo geçiş halinden daha kararlı olduğu belirlenmiştir (Şekil 35).

Maleikanhidrit ile siklopentadienin katılma reaksiyonu sonucu oluşan geçiş hallerinin kinetik parametreleri (ΔE^* , ΔH^* , ΔG^* , ΔS^* , $\Delta E^*_{\text{Benzen}}$, $\Delta E^*_{\text{Etanol}}$) B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla hesaplanmıştır.

Tablo 12. Maleikanhidrit ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonunun geçiş hallerinin kinetik parametreleri (aktivasyon enerjisi (ΔE), entalpi (ΔH), entropi (ΔS), serbest Gibbs enerjisi (ΔG)) (B3LYP/6-31+G(d,p))

Geçiş halleri	ΔE^* (kcal/mol)	ΔH^* (kcal/mol)	ΔS^* (cal/mol.K)	ΔG^* (kcal/mol)	$\Delta E^*_{\text{Benzen}}$ (kcal/mol)	$\Delta E^*_{\text{Etanol}}$ (kcal/mol)
TS (endo)	14,009	15,154	-45,360	28,976	14,145	13,321
TS (ekzo)	15,309	16,487	-45,661	30,102	15,923	15,618

Tablo 12’de teorik olarak hesaplanmış kinetik parametrelerin değerlerine göre en düşük aktivasyon enerjisine ($\Delta E^*=14,009$ kcal/mol) endo geçiş halinin sahip olduğu belirlenmiştir. Aynı şekilde sıvı ortamdaki aktivasyon enerjileri karşılaştırıldığında en düşük aktivasyon enerjisine yine endo geçiş halinin sahip olduğu belirlenmiştir. Diğer kinetik parametreler için karşılaştırma yapıldığında da en düşük entalpi (ΔH^*) ve serbest Gibbs enerjisine (ΔG^*) (15,154 ve 28,976) endo geçiş halinin sahip olduğu belirlenmiştir.

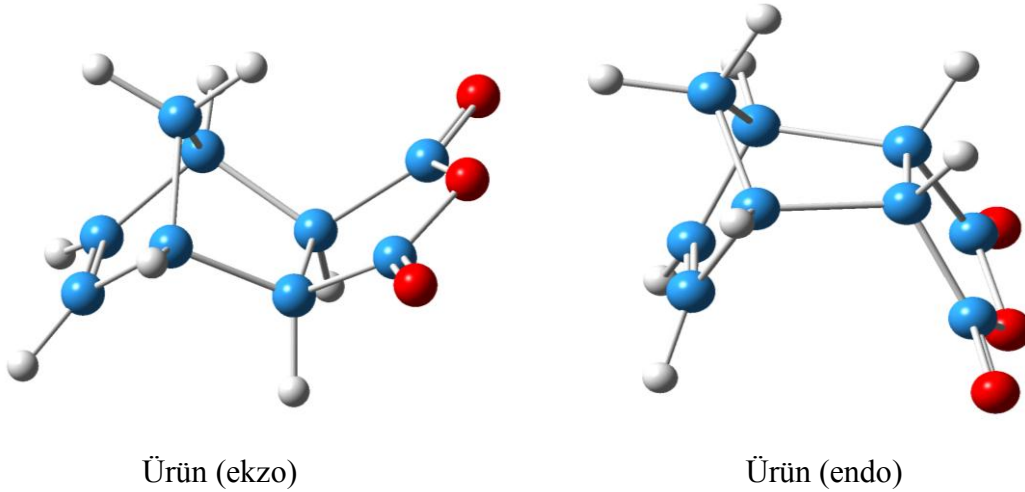
Maleikanhidrit ile siklopentadienin katılma reaksiyonunun PES’de minimuma karşılık gelen reaksiyon ürünleri belirlenmiştir ve bu katılma ürünleri (Ürün(endo) ve Ürün(ekzo)) B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla optimize edilmiştir (Şekil 39) ve bu seviyede optimize edilmiş ürünlerin single point enerjileri B3LYP/6-311++G(d,p) ve CPM-B3LYP/6-311++G(d,p) metodları kullanılarak hesaplanmıştır.

Tablo 13. 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)	^a CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p)	^b CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p)
Ürün (endo)	0,712	0,723	0,484	0,206
Ürün (ekzo)	0	0	0	0

^aCPCM-B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) benzen ortamında, ^bCPCM-B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) etanol ortamında

Bu tabloda maleikanhidrit ile siklopentadienin katılma reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerin nispi enerjileri verilmiştir. Teorik olarak hesaplanmış her bir metodun sonuçlarına göre ürünlerden en kararlı olanı ekzo ürün olduğu belirlenmiştir. Bu ekzo ürünün oluşmasında Alder'in endo kuralı etkilidir.



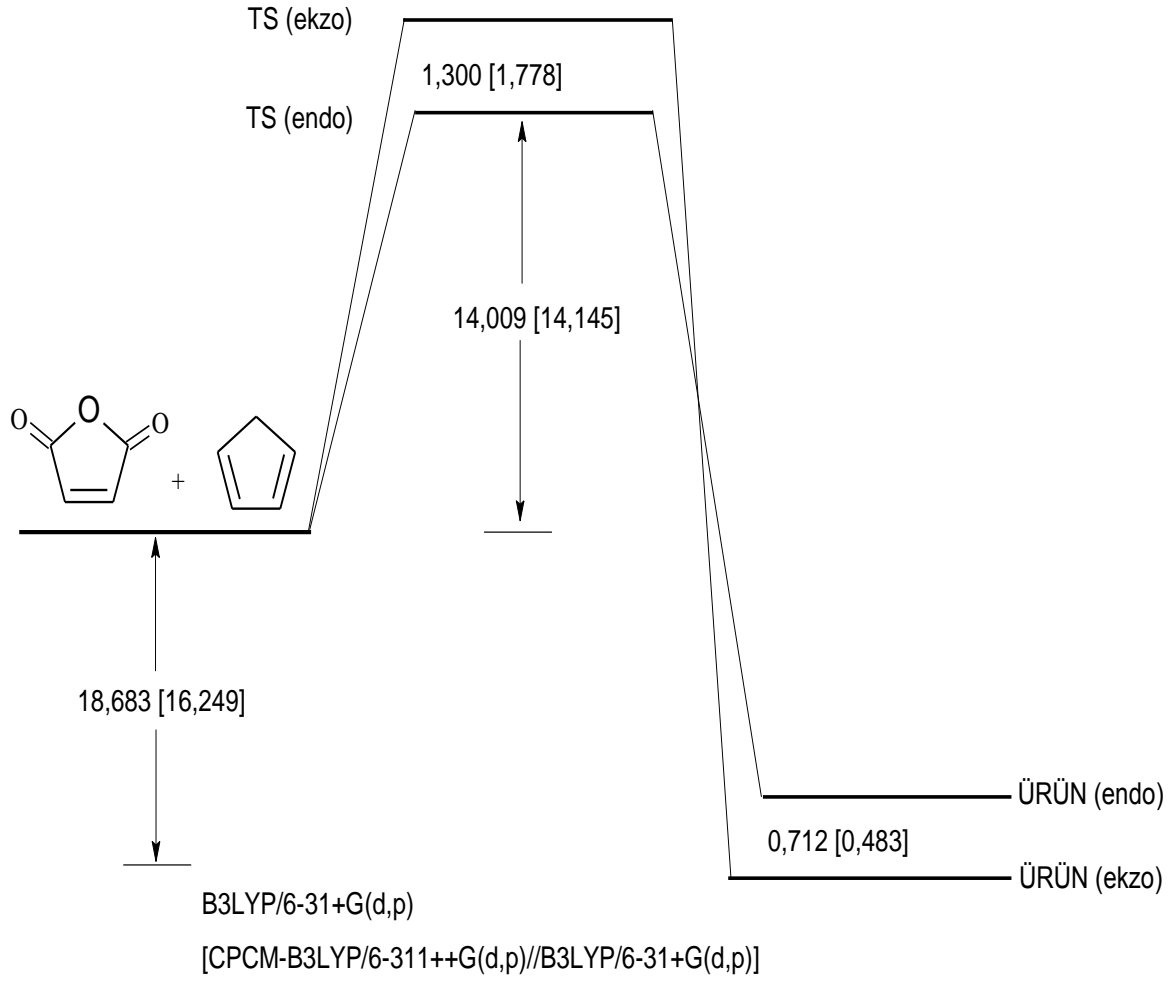
Şekil 36. Ürünlerin optimize edilmiş geometrileri (B3LYP/6-31+G(d,p))

Maleikanhidrit ile siklopentadien molekülünün katılma reaksiyonunun termodinamik parametreleri de B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla hesaplanarak onların kararlılıkları araştırılmıştır.

Tablo 14. Maleikanhidrit ile siklopentadienin Diels-Alder 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)	ΔE_{Benzen} (kcal/mol)	ΔE_{Etanol} (kcal/mol)
Ürün(endo)	-17,971	-14,439	-50,239	0,539	-15,766	-15,419
Ürün(ekzo)	-18,683	-15,082	-50,180	-0,119	-16,249	-15,625

Bu tabloda maleikanhidrit ile siklopentadienin katılma reaksiyonunun ürünlerinin termodinamik parametreleri verilmiştir. Teorik hesaplamalarla elde edilen sonuçlara göre en düşük reaksiyon enerjisine (-18,683 kcal/mol) deneysel olarak da elde edilen ekzo ürününün sahip olduğu belirlenmiştir[86]. Aynı şekilde diğer termodinamik parametreler de karşılaştırıldığında en düşük entalpi ve serbest Gibbs enerjisine (-15,082 kcal/mol ve -0,119 kcal/mol) ekzo ürünün sahip olduğu teorik hesaplamalarla belirlenmiştir.



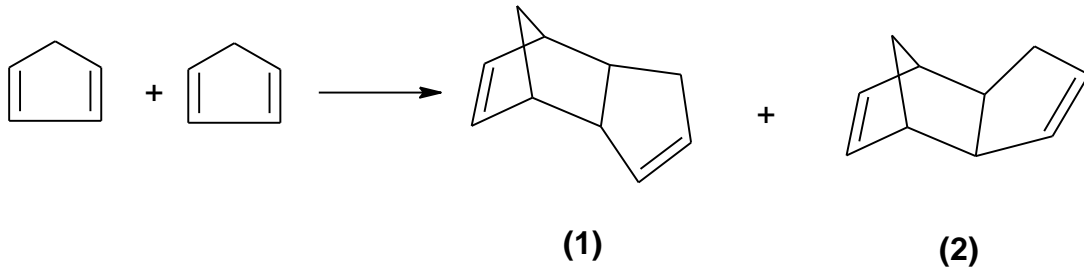
Şekil 37. Maleikanhidrit ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonunun potansiyel enerji profili (kcal/mol)(CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) benzen ortamında)

Maleikanhidrit ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonunun teorik araştırılması sonucu önemli sonuçlar elde edilmiştir. Katılma reaksiyonu sonucu oluşan geçiş hallerinden en kararlı olan TS(endo) geçiş halinin olduğu ve ürünlerden ise en kararlı olanın ekzo ürün olduğu belirlenmiştir (Şekil 37). Dolayısıyla bu reaksiyon kinetik kontrol altında gerçekleşir. Teorik olarak hesaplanmış kinetik ve termodinamik parametrelerin değerleri de ekzo ürününün oluşacağını göstermektedir. Deneysel sonuçlar ile teorik hesaplamalarla elde edilmiş sonuçların da uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.

2.7. Monosiklik, Bisiklik ve Trisiklik Alkenlerin Siklopentadien ile Reaksiyonlarının Kuantum Metodlarıyla Araştırılması

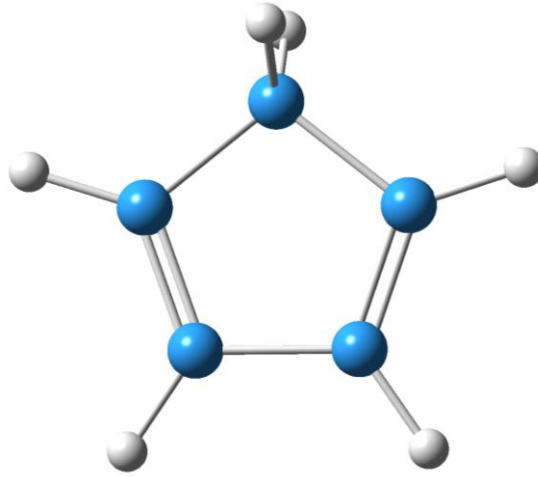
2.7.1. Siklopentadien ile Siklopentadienin Katılma Reaksiyonunun Kuantum Metodlarıyla Araştırılması

Siklopentadienin siklopentadien ile katılma reaksiyonu sonucu teorik olarak iki ürün (endo (1) ve ekzo(2)) oluşması mümkündür (Şekil 38). Fakat deneysel sonuçlara göre bu ürünlerden yalnızca endo ürün (1) sentezlenebilmiştir[83]. Ekzo ürünün sentezlenemesinin nedenlerinin araştırılması bu katılma reaksiyonunun mekanizması ve stereokimyası hakkındaki düşüncelerin geliştirilmesi için önemlidir. Ayrıca potansiyel enerji yüzeylerinin (PES) hesaplanması ve stereokimyasal özelliklerinin belirlenmesi için geçiş hallerinin geometrik ve elektron yapılarının kuantum kimyasal metotlarla araştırılması oldukça önemlidir.



Şekil 38. Siklopentadienin siklopentadien ile katılma reaksiyonu

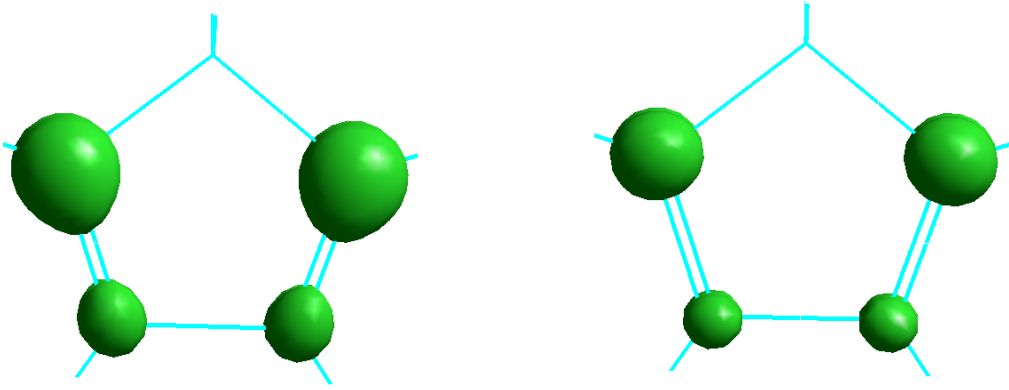
Siklopentadien molekülünün siklopentadien ile reaksiyonun mekanizmasını ve stereokimyasını daha iyi analiz edebilmek için öncelikle siklopentadienin yapısının araştırılması gerekmektedir. Dolayısıyla siklopentadienin yapısının yorumlanması oluşan ürün ya da ürünler hakkında önceden bilgi edinmemizi ve katılmanın çift bağ hangi yönünden olacağını tahmin etmemizi sağlar.



Şekil 39. Siklopentadien molekülünün optimize edilmiş geometrik yapısı (B3LYP/6-31+G(d,p))

Siklopentadien molekülün siklopentadien ile reaksiyonunun mekanizması ve stereokimyasını daha iyi anlamak ve yorumlamak için siklopentadienin geometrisi B3LYP/6-31+G(d,p) ve B3LYP/6-311++(d,p) metodlarıyla optimize edilmiştir ve molekülün geometrik elektron yapısı incelenmiştir.

Bu katılma reaksiyonunda siklopentadien moleküllerinin HOMO ve LUMO orbitalleri B3LYP/6-31+G(d,p) metodlarıyla incelenmiştir (Şekil 40). Karşılıklı etkileşimin dien ile dienofilin aynı molekül olmasından dolayı siklopentadienin HOMO orbitali ile diğer siklopentadien molekülünün LUMO orbitalinin etkileşir. Bu karşılıklı etkileşiminde siklopentadien molekülünün HOMO orbitalinin enerji değerinin ($E_{\text{HOMO}} = -0,223\text{eV}$) iken LUMO orbitalinin enerji değerinin ($E_{\text{HOMO}} = -0,027\text{eV}$) olduğu teoik hesaplamalarla elde edilmiştir. Dien ile dienofilin aynı molekül olmasından dolayı $E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ enerji farkı her iki durum için aynı olur.



Şekil 40. Siklopentadien molekülünün HOMO (solda) ve LUMO (sağda) orbitallerinin 3 boyutlu diyagramı (B3LYP/6-31+G(d,p))

Siklopentadienin siklopentadien ile katılma reaksiyonunun mekanizması ve stereokimyasının daha iyi anlaşılması açısından reaksiyonun PES'i B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla hesaplanmıştır ve IRC hesaplamalarıyla da her bir katılma reaksiyonunun (endo ve ekzo) PES'de kritik noktaya karşılık gelen geçiş hallerinin kararlılıkları ve geometrileri belirlenmiştir (Şekil 41). Ayrıca B3LYP/6-31+G(d,p) seviyesinde optimize edilmiş geometrilerin single point enerjileri de B3LYP/6-311++G(d,p) ve CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) metodlarıyla hesaplanmıştır.

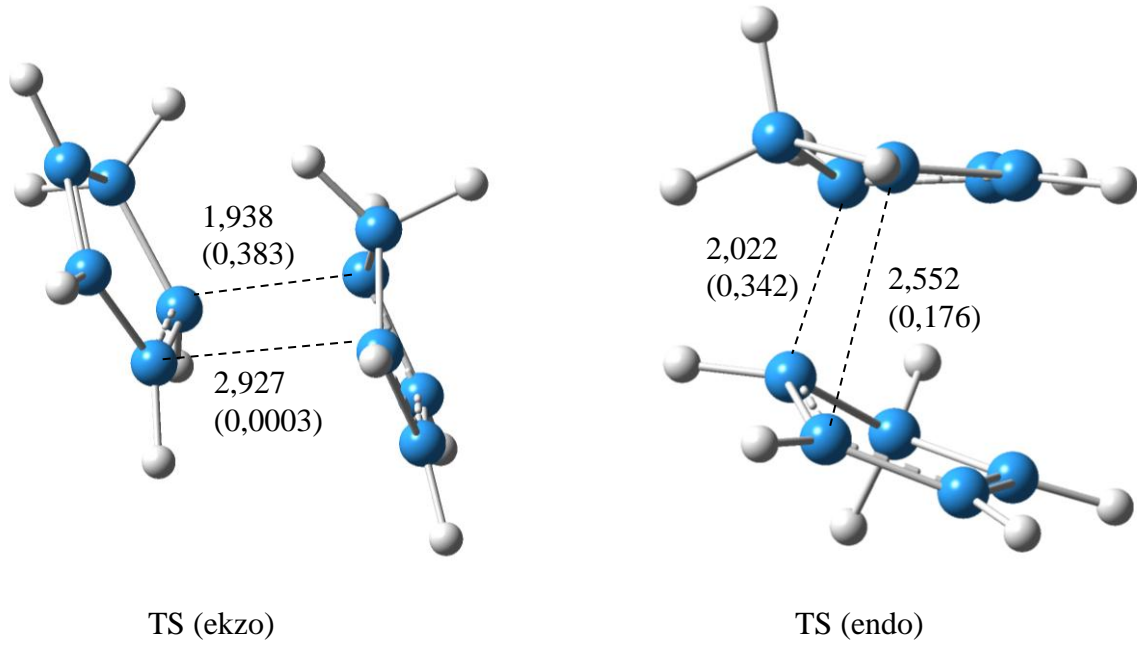
Tablo 15. Geçiş hallerinin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri

Geçiş Halleri	Nispi Enerjiler (kcal/mol)			
	B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p)	^a CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p)	^b CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p)
TS (endo)	0	0	0	0
TS (ekzo)	3,352	3,277	3,350	3,442

^aCPCM-B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) benzen ortamında, ^bCPCM-B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) etanol ortamında

Siklopentadienin siklopentadien ile katılma reaksiyonu sonucu oluşan geçiş hallerinin bağ uzunlukları ve bağ mertebeleri B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla incelenmiştir. Oluşan geçiş hallerinin kararlılıkları bu iki parametreye göre kıyaslandığında kararlı olan geçiş halinin endo geçiş hali olduğu belirlenmiştir. Geçiş hallerinin yapısı ayrı

ayrı incelendiğinde bağ uzunluklarının simetrik olmadığı görülmektedir (Şekil 41). Bu durum siklopentadienin yapısındaki çifte bağın etkileşen bağlara olan uzaklığının farklı olmasından yani etkileşen bağ ile simetrik olmamasından kaynaklanmaktadır. Bu çifte bağdan dolayı da geçiş halindeki bağ uzunlukları farklılık göstermektedir. Ayrıca her iki geçiş hali incelendiğinde bağ uzunluğu küçük ve bağ mertebesi büyük olanın endo geçiş hali olduğu teorik hesaplamalarla elde edilmiştir. Endo geçiş halinin teorik hesaplamalarla elde edilen bağ uzunları (2,022 ve 2,552) ekzo geçiş halinin bağ uzunluklarından (1,938 ve 2,927) küçük olduğu, endo geçiş halinin bağ mertebelerinin (0,342 ve 0,176) de ekzo geçiş halinin bağ mertebelerinden (0,383 ve 0,0003) büyük olduğu bulunmuştur (Şekil 41).



Şekil 41. Geçiş hallerinin optimize edilmiş geometrileri (B3LYP/6-31+G(d,p)), bağ uzunlukları (Å) ve bağ mertebeleri (parantez içindekiler)

Siklopentadienin dimerleşmesi sonucu oluşan geçiş hallerinin kinetik parametreleri (ΔE^* , ΔH^* , ΔS^* , ΔG^* , $\Delta E^*_{\text{Toluen}}$, $\Delta E^*_{\text{Etanol}}$) de hesaplanmıştır ve kararlılıkları karşılaştırılmıştır.

Tablo 16. Siklopentadienin siklopentadien ile katılma reaksiyonunun geçiş hallerinin kinetik parametreleri (aktivasyon enerjisi (ΔE^*), entalpi (ΔH^*), entropi (ΔS^*), serbest Gibbs enerjisi (ΔG^*)) (B3LYP/6-31+G(d,p))

Geçiş halleri	ΔE^* (kcal/mol)	ΔH^* (kcal/mol)	ΔS^* (cal/mol.K)	ΔG^* (kcal/mol)	ΔE^* _{Benzen} (kcal/mol)	ΔE^* _{Etanol} (kcal/mol)
TS (endo)	21,396	22,489	-45,859	36,163	23,207	24,006
TS (ekzo)	24,748	25,876	-46,266	39,671	26,557	27,448

Teorik hesaplamalarla elde edilen kinetik parametrelerin değerlerine göre siklopentadienin siklopentadien ile katılma reaksiyonu sonucu oluşan geçiş hallerinden en az aktivasyon enerjisine endo geçiş halinin sahip olduğu belirlenmiştir. Diğer kinetik parametreler karşılaştırılarak her iki geçiş hali incelendiğinde endo geçiş halinin kararlı geçiş hali olduğu görülmektedir (Tablo 16).

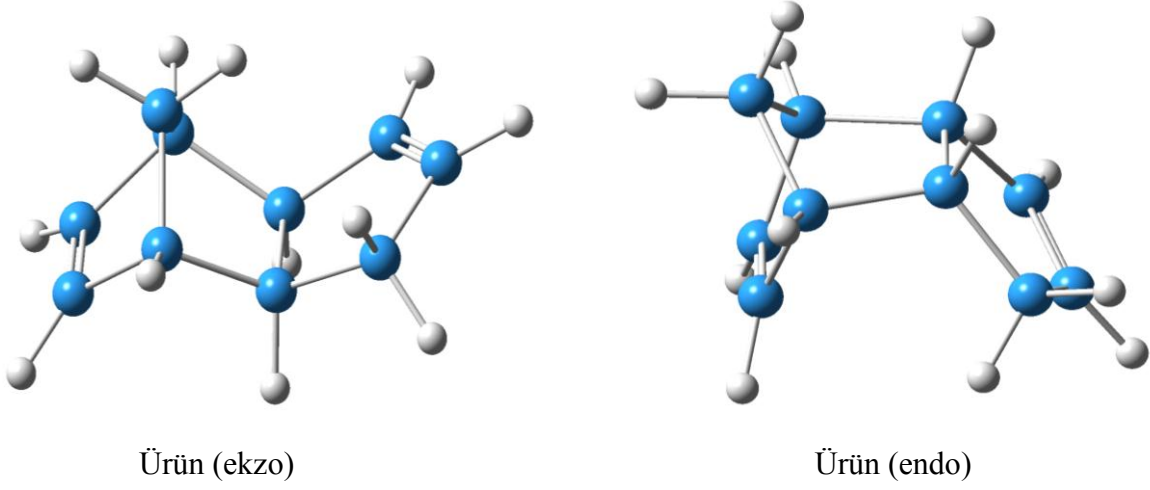
Bu katılma reaksiyonunun PES'de minmuma karşılık gelen reaksiyon ürünü belirlenmiştir ve B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla optimize edilerek stereokimyası araştırılmıştır. Bu seviyese optimize edilmiş ürünlerin geometrileri (Şekil 45) kullanılarak da onların single point enerjileri B3LYP/6-311++G(d,p) ve CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) metodlarıyla hesaplanmıştır.

Tablo 17. 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)	^a CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p)	^b CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p)
TS (endo)	1,163	1,142	1,115	1,078
TS (ekzo)	0	0	0	0

Teorik olarak hesaplanan her bir metodun sonuçlarına göre termodinamik olarak ekzo ürün oluşması gerekirken reaksiyon kinetik kontrol altında gerçekleştiğinden dolayı kararlı olan ürün endo üründür. Deneysel sonuçlara göre incelediğimizde ekzo ürünün

oluşmamasının nedeninin reaksiyonun kinetik kontrol altında gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır.



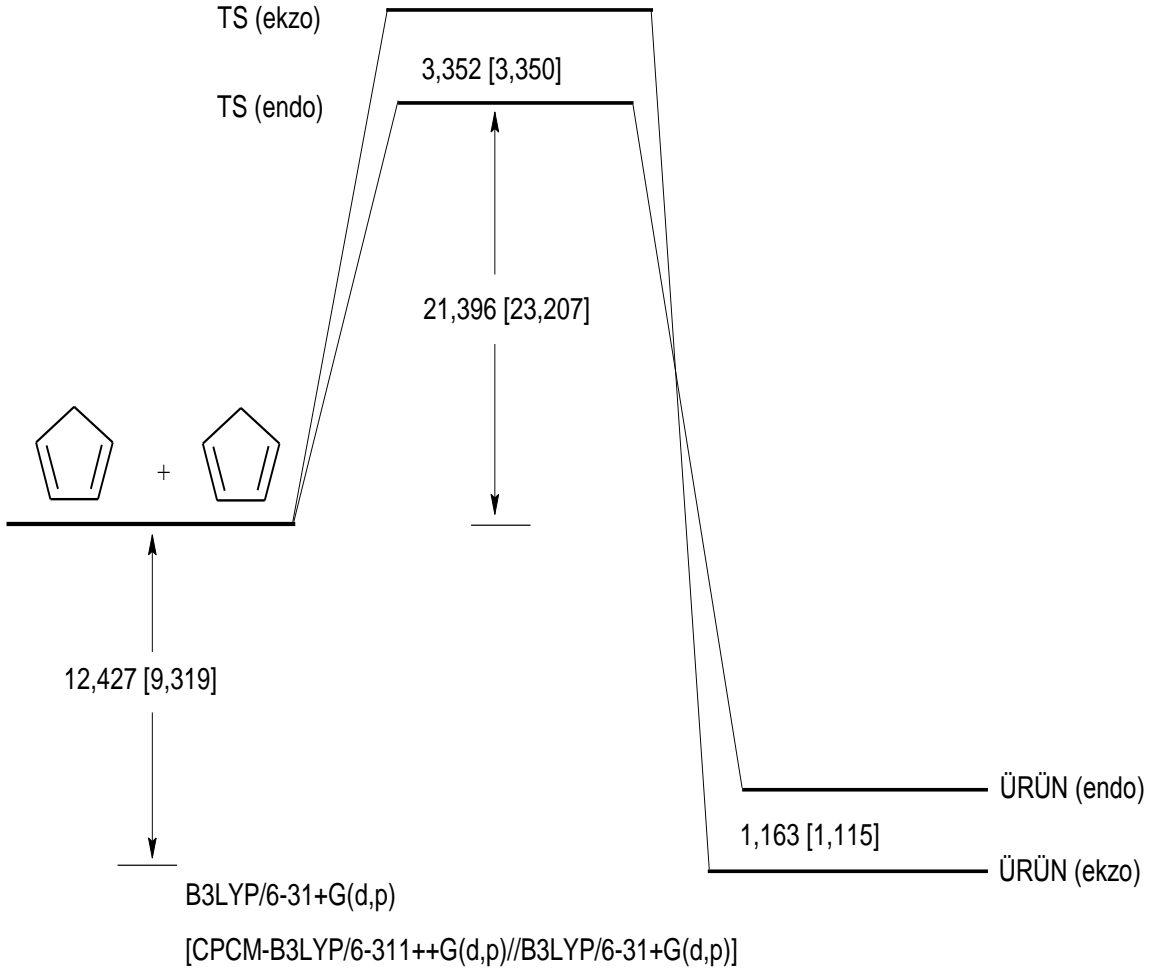
Şekil 42. Ürünlerin optimize edilmiş geometrileri (B3LYP/6-31+G(d,p))

Bu katılma reaksiyonunun ürünlerinin termodinamik parametreleri de (B3LYP/6-31+G(d,p)) incelenerek onların kararlılıkları açıklanmıştır.

Tablo 18. Siklopentadienin siklopentadien ile katılma 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)	ΔE_{Benzen} (kcal/mol)	ΔE_{Etanol} (kcal/mol)
Ürün(endo)	-11,264	-7,445	-50,801	7,701	-8,204	-6,993
Ürün(ekzo)	-12,427	-8,557	-50,634	6,540	-9,319	-8,071

Bu tabloda siklopentadienin siklopentadien ile katılma reaksiyonunun ürünlerinin teorik olarak hesaplanmış termodinamik parametreleri verilmiştir. Tabloda elde edilen termodinamik değerlerine göre termodinamik en kararlı ürün ekzo üründür fakat reaksiyon kinetik kontrol altında gerçekleştiğinden dolayı endo ürün oluşur.

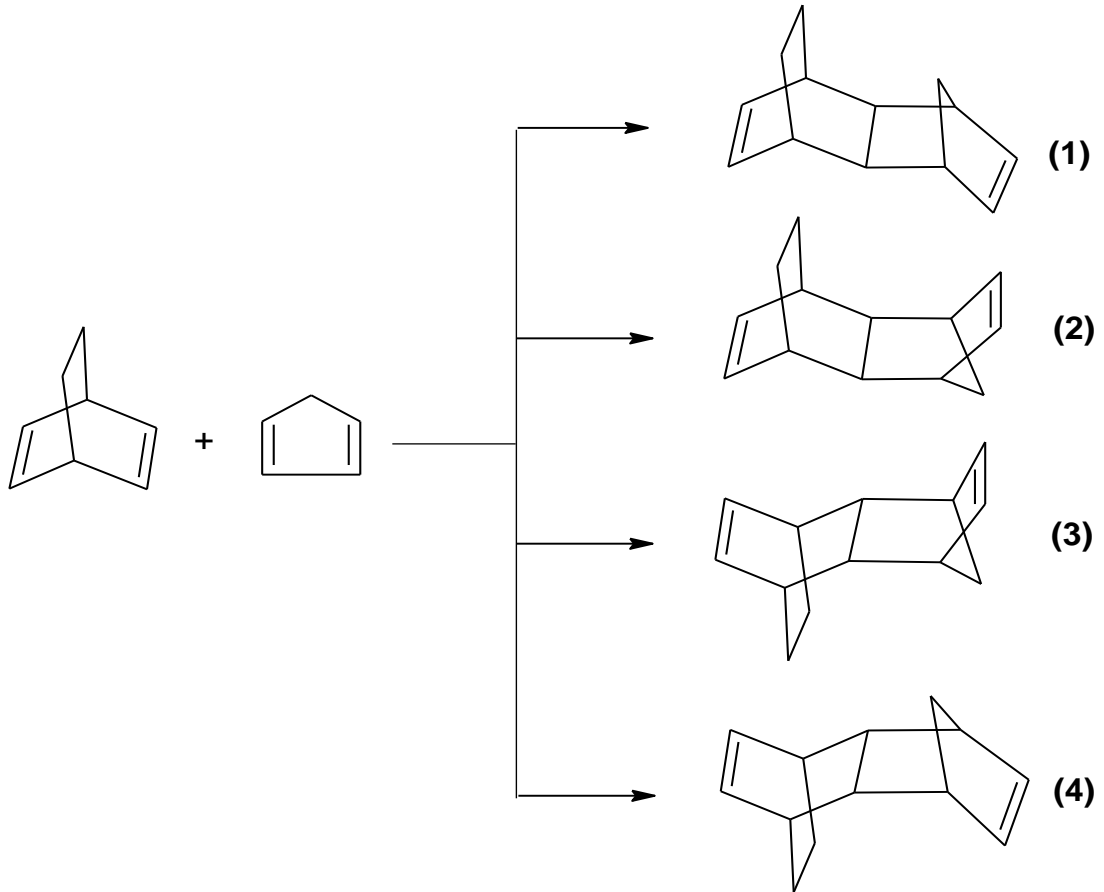


Şekil 43. Siklopentadien molekülünün siklopentadien ile katılma reaksiyonunun potansiyel enerji profili (kcal/mol) (CPCM-B3LYP-6-31+G(d,p) benzen ortamındadır)

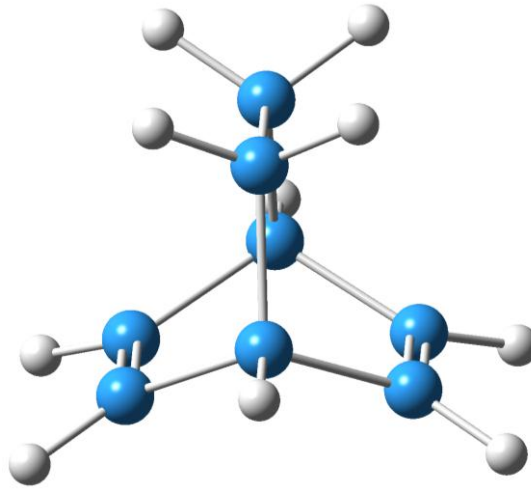
Siklopentadienin siklopentadien ile katılma reaksiyonunun teorik araştırılması sonucu önemli sonuçlar elde edilmiştir ve bu teorik araştırmalar deneysel sonuçların kanıtlanması için önemlidir. Teorik hesaplamalarla elde edilen termodinamik parametrelerin değerlerinin ekzo ürünü oluşturduğunu göstermiştir (Şekil 43). Fakat reaksiyonun kinetik kontrol altında gerçekleştiğinden dolayı endo ürün oluşmalıdır. Ayrıca elde edilen teorik sonuçlar deneysel sonuçlarla karşılaştırıldığında sonuçların birbiriyle uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.

2.7.2. Bisiklo[2.2.2]oktadien ile Siklopentadienin Diels-Alder Reaksiyonunun Kuantum Metodlarıyla Araştırılması

Bisiklo[2.2.2]oktadien ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonu sonucu teorik olarak 4 ürün (endo,endo- (1), endo,ekzo- (2), ekzo,endo- (3), ekzo,ekzo-(4)) oluşması mümkündür (Şekil 44). Oluşması mümkün bu ürünlerden endo,endo ürünü (1) oluşmaktadır. Diğer ürünlerin oluşmamasının nedenlerinin araştırılması reaksiyon mekanizması ve stereokimyasının açıklanması için önemlidir. Ayrıca siklopentadien molekülünün bisiklo[2.2.2]oktadien molekülüne hangi yüzden bağlanacağına yani yön seçiciliğinin belirlenmesi ve onun sebeplerinin araştırılması da oldukça önemlidir. Ayrıca potansiyel enerji yüzeylerinin (PES) hesaplanması ve stereokimyasal özelliklerinin belirlenmesi için ara ürünlerin geometrik ve elektron yapılarının kuantum kimyasal metodlarla araştırılması ve kararlılıklarının değerlendirilmesi de önem taşımaktadır.



Şekil 44. Bisiklo[2.2.2]oktadien ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonu



Şekil 45. Bisiklo[2.2.2]oktadien molekülünün optimize edilmiş geometrik yapısı (B3LYP/6-31+G(d,p))

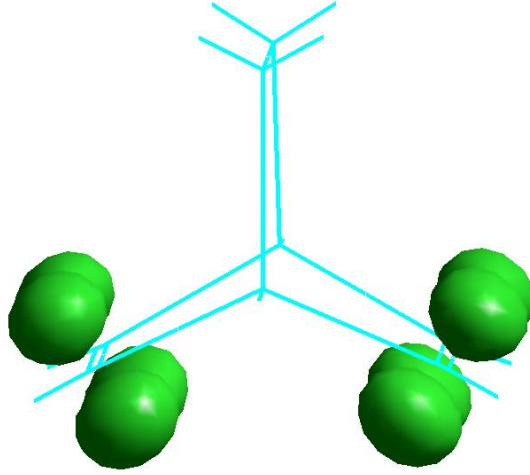
Bisiklo[2.2.2]oktadien ile siklopentadien molekülünün Diels-Alder reaksiyonunun mekanizması ve stereokimyasını detaylı bir şekilde araştırmak ve açıklamak için bisiklo[2.2.2]oktadien molekülünün geometrisi B3LYP/6-31+G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(d,p) metodlarıyla optimize edilerek molekülün geometrik ve elektron yapısı incelenmiştir ve çifte bağların piramitleşme parametreleri de hesaplanmıştır.

Tablo 19. Bisiklo[2.2.2]oktadien molekülünün ϵ_{HOMO} (en yüksek dolu moleküler orbital), ϵ_{LUMO} (en düşük boş moleküler orbital), piramitleşme açısı (ϕ), düzlemden sapma açısı (χ) ve çifte bağ uzunluğu ($r_{\text{C=C}}$)

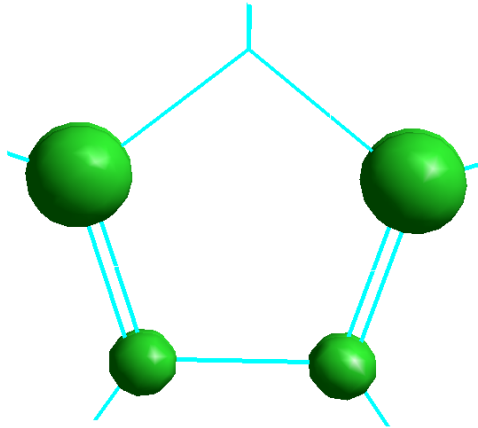
Metot	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	χ	ϕ	$r_{\text{C=C}}$
B3LYP/6-31+G(d,p)	-0,235	-0,011	2,573	2,306	1,338
B3LYP/6-311++G(d,p)	-0,237	-0,014	2,607	2,327	1,333

Bisiklo[2.2.2]oktadien molekülündeki çifte bağlar incelendiğinde molekülün simetri oluşundan dolayı çifte bağların piramitleşme parametrelerinin değerlerinin her ikisinin de aynı olduğu belirlenmiştir (Tablo 19). Bu çifte bağların piramitleşmesinin ekzo yönünde olduğu ve endo yönündeki elektron bulutu yoğunluğunun da ekzo yönündekinden daha fazla olduğu bulunmuştur. Yani bu çifte bağlara katılma çifte bağın endo yönünden gerçekleşir. Bu şekilde piramitleşme parametreleri ile reaksiyon yönünün belirlenmesi ve reaksiyon sonucu oluşacak ürünlerin önceden belirlenmesi de mümkündür.

Bisiklo[2.2.2]oktadien ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonda dien ile dienofilin HOMO ve LUMO orbitallerinin karşılıklı etkileşiminin nasıl olacağı B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla araştırılmıştır ve bu etkileşimin bisiklo[2.2.2]oktadien molekülünün HOMO orbitali (Şekil 46) ile siklopentadien molekülünün LUMO orbitalleri (Şekil 47) arasında gerçekleştiği belirlenmiştir.



Şekil 46. Bisiklo[2.2.2]oktadien molekülünün HOMO orbitalinin 3 boyutlu diyagramı (B3LYP/6-31+G(d,p))



Şekil 47. Siklopentadien molekülünün LUMO orbitalinin 3 boyutlu diyagramı (B3LYP/6-31+G(d,p))

Bisiklo[2.2.2]oktadien molekülünün HOMO orbitali ile siklopentadien molekülünün LUMO orbitallerinin karşılıklı etkileşmesinin nedeni, $E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ enerji farkından kaynaklanmaktadır. Yani $E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ enerjinin azalması karşılıklı etkileşimi

kuvvetlendireceğinden dolayı bisiklo[2.2.2]oktadien molekülünün HOMO orbitali ile siklopentadien molekülünün LUMO orbitalleri etkileşirler. Her iki molekülün $E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$ enerji farklarını incelediğimizde, bisiklo[2.2.2]oktadien molekülünün HOMO orbitali ile siklopentadienin LUMO orbitalinin etkileşiminin $E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$ enerji farkı değeri 0,208eV ve bisiklo[2.2.2]oktadien molekülünün LUMO orbitali ile siklopentadienin HOMO orbitalinin etkileşiminin $E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$ enerji farkı değeri ise 0,212eV olduğu teorik olarak hesaplanmıştır. Bundan dolayıdır ki $E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$ enerji farkı değeri düşük olan etkileşim daha kuvvetlidir.

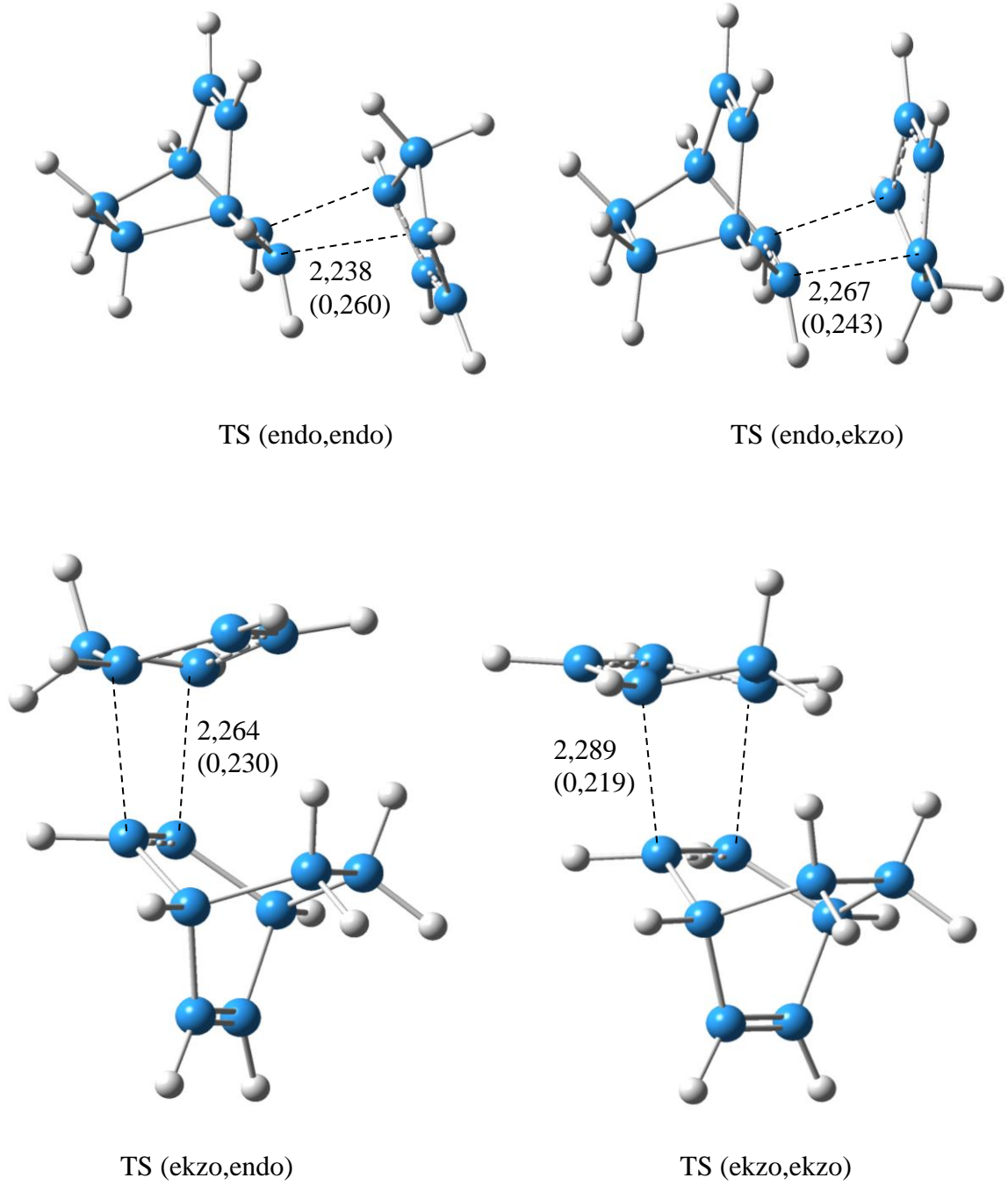
Bisiklo[2.2.2]oktadien ile siklopentadien molekülün Diels-Alder reaksiyonunun mekanizmasının ve stereokimyasının daha iyi yorumlanması için reaksiyonun PES'i B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla hesaplanmıştır ve IRC hesaplamalarıyla da her bir katılma reaksiyonunun (endo,endo-, endo,ekzo-, ekzo,endo-, ekzo,ekzo-) PES'de kritik noktaya karşılık gelen geçiş halinin tam geometrik optimizasyonu da aynı metotta yapılarak onların kararlılıkları ve yapısı incelenmiştir. Ayrıca B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla optimize edilmiş geometrileri kullanılarak da geçiş hallerinin single point enerjileri B3LYP/6-311++G(d,p) ve CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) metodlarıyla hesaplanmıştır.

Tablo 20. 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)	^a CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p)	^b CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p)
TS (endo, endo)	0	0	0	0
TS (endo, ekzo)	2,163	2,150	2,193	2,240
TS (ekzo, endo)	4,386	4,342	4,153	3,986
TS (ekzo, ekzo)	7,552	7,453	7,294	7,165

(^aCPCM-B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) benzen ortamında, ^bCPCM-B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) etanol ortamında)

Tablo 20'de bisiklo[2.2.2]oktadien ile siklopentadienin katılma reaksiyonunun geçiş hallerinin 3 farklı metod ile hesaplanmış nispi enerjileri verilmiştir. Hesaplanan bu enerjilere göre en kararlı geçiş halinin TS(endo,endo) geçiş halinin olduğu belirlenmiştir.



Şekil 48. Geçiş hallerinin optimize edilmiş geometrileri (B3LYP/6-31+G(d,p)) bağ uzunlukları (Å) ve bağ mertebeleri (parantez içindekiler)

Geçiş hallerinin kararlılıklarını açıklamada bağ uzunluğu ve bağ mertebeleri önemli parametrelerdendir. Bisiklo[2.2.2]oktadien ile siklopentadienin katılma reaksiyonunun geçiş hallerinin bağ uzunlukları ve bağ mertebeleri karşılaştırıldığında en kararlı geçiş

halinin TS(endo, endo) geçiş hali olduğu belirlenmiştir (Şekil 48). Bu geçiş hallerinin bağ uzunlukları karşılaştırıldığında en kısa bağ uzunluğunun TS(endo, endo) geçiş halinin bağ uzunluğu (2,238 Å) olduğu ve en uzun bağ uzunluğunun ise TS(ekzo, ekzo) geçiş halinin bağ uzunluğu (2,289 Å) olduğu belirlenmiştir. Aynı şekilde en büyük bağ mertebesinin TS(endo, endo) geçiş halinin bağ mertebesi (0,260) ve en küçük bağ mertebesinin TS(ekzo, ekzo) geçiş halinin bağ mertebesinin (0,219) olduğu teorik hesaplamalarla bulunmuştur. Dolayısıyla bağ mertebesi büyük ve bağ uzunluğu kısa olan geçiş hali yani endo endo geçiş hali en kararlı geçiş halidir.

Bisiklo[2.2.2]oktadien ile siklopentadienin katılma reaksiyonu sonucu oluşan geçiş hallerinin kinetik parametreleri de hesaplanarak onların kararlılıkları araştırılmıştır.

Tablo 21. Bisiklo[2.2.2]oktadien ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonunun geçiş hallerinin kinetik parametreleri (aktivasyon enerjisi (ΔE^*), entalpi (ΔH^*), entropi (ΔS^*), serbest Gibbs enerjisi (ΔG^*)) (B3LYP/6-31+G(d,p))

Geçiş Hali	ΔE^* (kcal/mol)	ΔH^* (kcal/mol)	ΔS^* (cal/mol.K)	ΔG^* (kcal/mol)	ΔE^* Benzen (kcal/mol)	ΔE^* Etanol (kcal/mol)
TS(endo,endo)	27,063	28,580	-46,539	23,388	29,142	30,199
TS(endo,ekzo)	29,226	30,580	-46,120	25,513	31,335	32,439
TS(ekzo,endo)	31,449	33,217	-47,463	28,334	33,295	34,185
TS(ekzo,ekzo)	34,615	36,342	-47,116	31,609	36,436	37,364

Bu tabloda teorik olarak hesaplanmış kinetik parametrelerin değerlerine göre en az aktivasyon enerjisine (27,063 kcal/mol) TS(endo, endo) geçiş halinin sahip olduğu yani en diğer geçiş halleriyle karşılaştırıldığında en kararlı geçiş hali olduğu belirlenmiştir. Diğer kinetik parametrelere göre de karşılaştırma yapıldığında yine en kararlı geçiş halinin TS(endo, endo) geçiş halinin olduğu belirlenmiştir.

Her bir katılma reaksiyonunun PES'de minimuma karşılık gelen reaksiyon ürünü belirlenmiştir ve bisiklo[2.2.2]oktadien ile siklopentadienin katılma ürünlerinin geometrileri B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla optimize edilmiştir ve bu metodda optimize

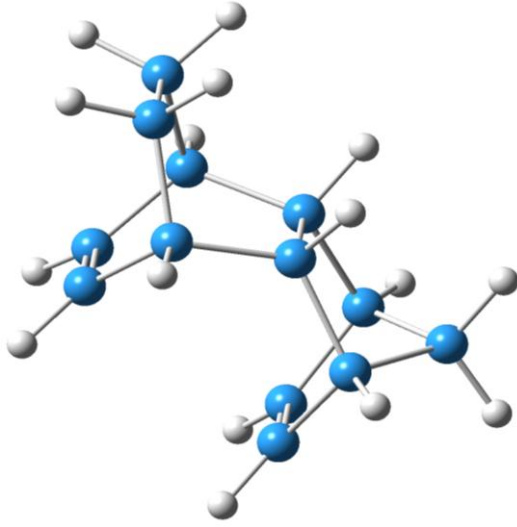
edilmiş geometriler kullanılarak onların single point enerjileri B3LYP/6-311++G(d,p) ve CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) metodlarıyla hesaplanmıştır.

Tablo 22. Ürünlerin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri

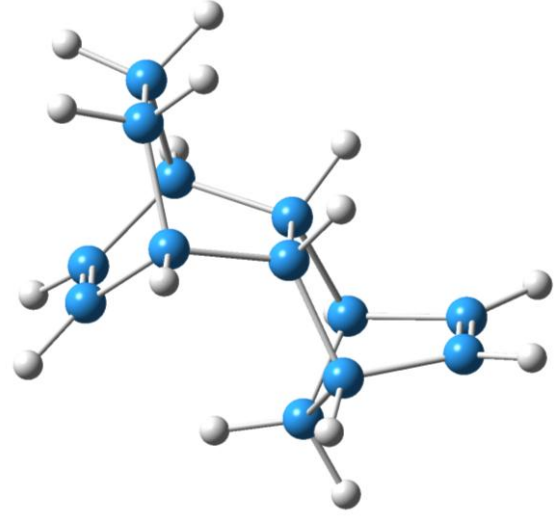
Ürünler	Nispi Enerjiler (kcal/mol)			
	B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p)	^a CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p)	^b CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p)
Ürün(endo,endo)	1,926	1,992	2,001	1,966
Ürün(endo,ekzo)	0	0	0	0
Ürün(ekzo,endo)	3,144	3,164	3,153	3,142
Ürün(ekzo,ekzo)	1,898	1,837	1,732	1,643

(^aCPCM-B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) benzen ortamında, ^bCPCM-B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) etanol ortamında)

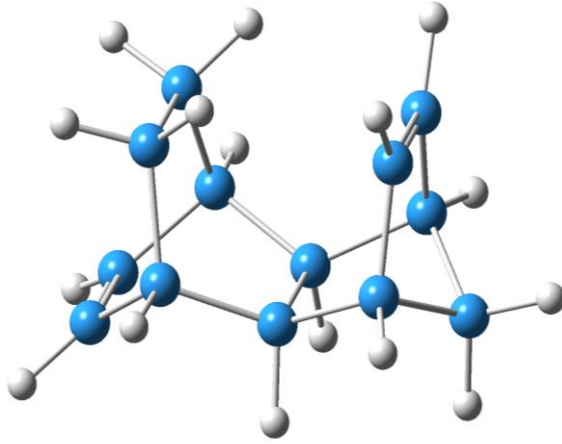
Bu tabloda teorik olarak hesaplanmış her bir metodun sonuçlarında göre termodinamik olarak en kararlı ürünün Ürün(endo,ekzo) olduğu belirlenmiştir. Fakat bisiklo[2.2.2]oktadien ile siklopentadienin katılma reaksiyonu kinetik kontrol altında gerçekleştiğinden dolayı bu ürün oluşmamaktadır. Yani katılma reaksiyonu sonucu oluşan geçiş hallerinin ve ürünlerin (Şekil 49) yapıları incelendiğinde kinetik olarak en kararlı ürün olan Ürün(endo,endo) ürünü oluşmalıdır. Ayrıca kinetik olarak oluşan endo,endo ürününün en kararlı ürün olmasında Alder'in endo kuralı etkili olmuştur.



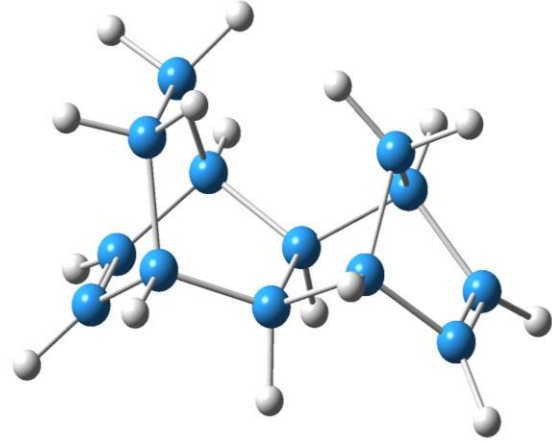
Ürün (endo endo)



Ürün (endo ekzo)



Ürün (ekzo endo)



Ürün (ekzo ekzo)

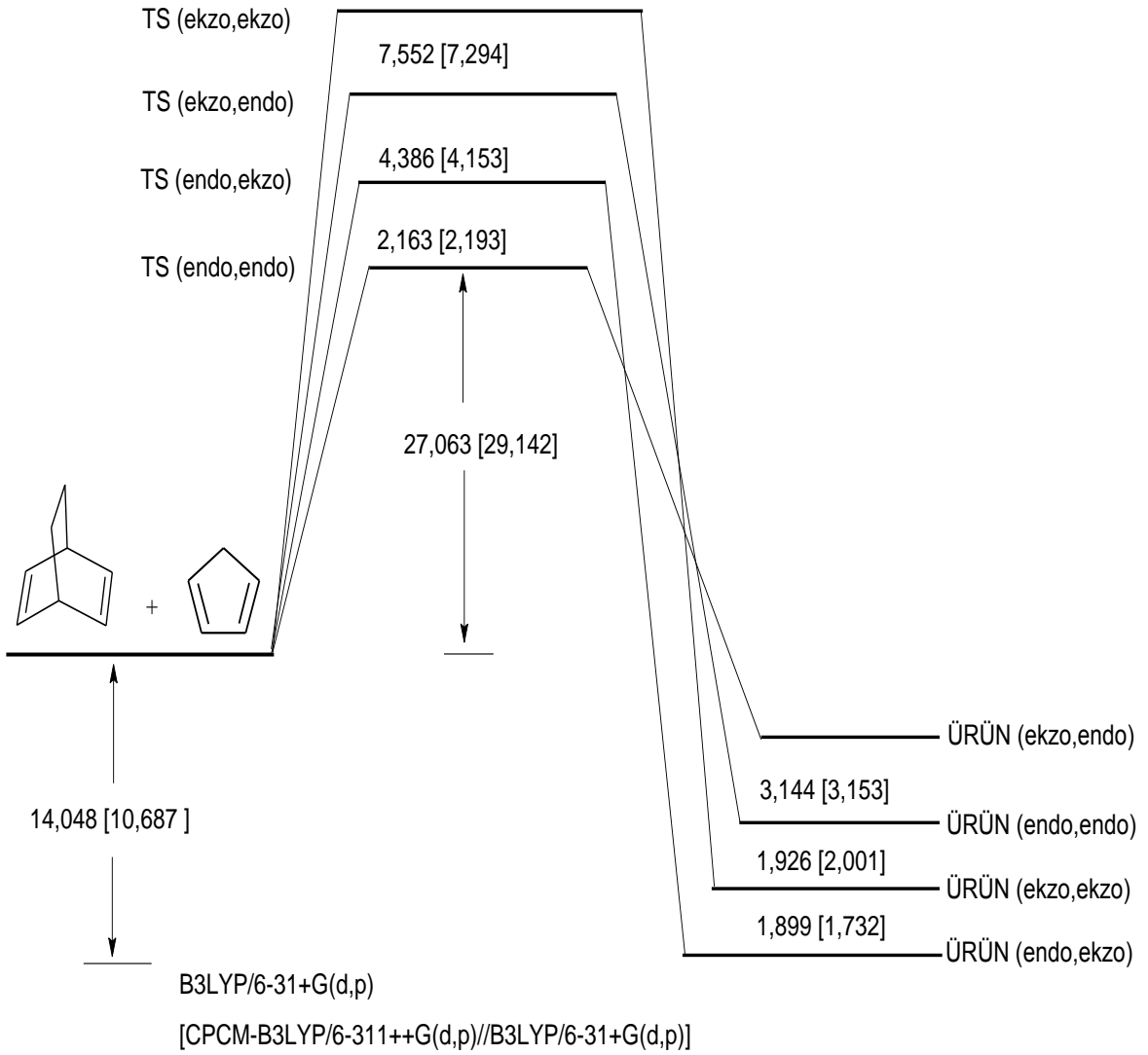
Şekil 49. Ürünlerin optimize edilmiş geometrileri (B3LYP/6-31+G(d,p))

Bisiklo[2.2.2]oktadien ile siklopentadienin katılma reaksiyonunun ürünlerinin termodinamik parametreleri teorik olarak hesaplanmıştır ve onların kararlılıkları araştırılmıştır. Hesaplanmış bu değerlere göre termodinamik olarak kararlı olan ürünün Ürün(endo,ekzo) ürünü olduğu belirlenmiştir (Tablo 23).

Tablo 23. Bisiklo[2.2.2]oktadien ile siklopentadienin Diels-Alder 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)	ΔE_{Benzen} (kcal/mol)	ΔE_{Etanol} (kcal/mol)
Endo,endo	-12,122	-7,798	-51,425	-11,499	-8,686	-7,387
Endo,ekzo	-14,048	-9,654	-51,360	-13,375	-10,687	-9,353
Ekzo,endo	-10,904	-6,379	-52,694	-9,702	-7,534	-6,211
Ekzo,ekzo	-12,149	-7,535	-52,498	-10,916	-8,955	-7,710

Bu tabloda katılma reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerin termodinamik parametreleri verilmiştir ve tablodan da görüldüğü gibi en az reaksiyon enerjisine (-14,048 kcal/mol) endo,ekzo ürününün sahip olduğu ve termodinamik olarak da en kararlıdır. Fakat reaksiyonun kinetik kontrol altında gerçekleşmesinden dolayı bu ürün oluşmamaktadır. Aynı şekilde diğer parametrelere göre de karşılaştırıldığında termodinamik olarak en kararlı olan ürünün endo,ekzo ürünü olduğu teorik hesaplamalarla belirlenmiştir.



Şekil 50. Bisiklo[2.2.2]oktadien ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonunun potansiyel enerji profili (kcal/mol) (CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) benzen ortamında)

Bisiklo[2.2.2]oktadien ile siklopentadienin Diels Alder reaksiyonunun teorik araştırılması sonucu önemli sonuçlar elde edilmiştir. Reaksiyonun bisiklo[2.2.2]oktadien molekülünün HOMO orbitali ile siklopentadien molekülünün LUMO orbitallerinin karşılıklı etkileşimi ile gerçekleştiği, teorik olarak hesaplanmış termodinamik ve kinetik değerlere göre endo,endo ürününün oluşması gerektiği bulunmuştur. Bu katılma reaksiyonunda termodinamik olarak kararlı olan endo,ekzo ürününün oluşması gerekirken endo,endo ürünü oluşmaktadır (Şekil 50). Bunun nedeni reaksiyonun kinetik kontrol altında gerçekleşmesi ve Alder'in endo kuralının etkili olmasındandır.

2.7.3. Norbornadien ile Siklopentadienin Diels-Alder Reaksiyonunun Kuantum Metodlarıyla Araştırılması

Norbornadien ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonu sonucu teorik olarak dört ürün;

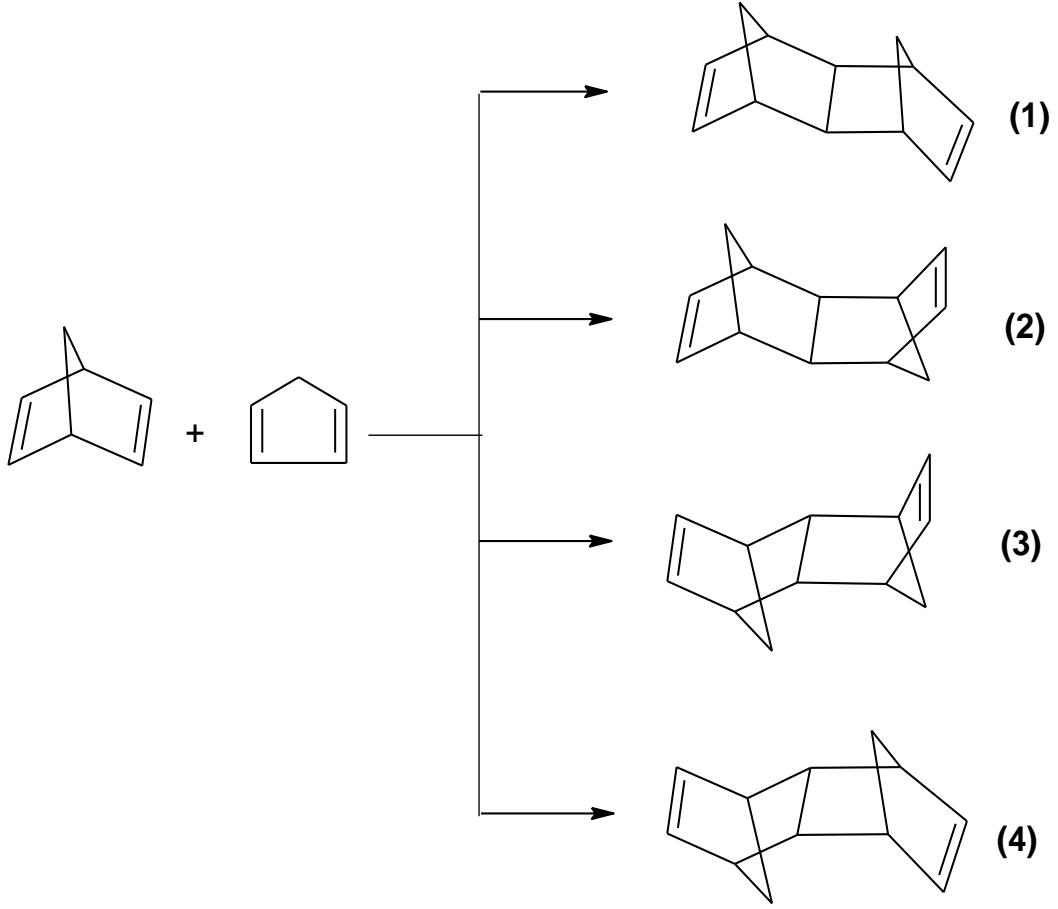
1,4,4a,5,8,8a-hekzahidro-1,4,5,8-ekzo-ekzo-dimetano-naftalen(**1**),

1,4,4a,5,8,8a-hekzahidro-1,4,5,8-endo-ekzo-dimetano-naftalen(**2**),

1,4,4a,5,8,8a-hekzahidro-1,4,5,8-endo-endo-dimetano-naftalen(**3**),

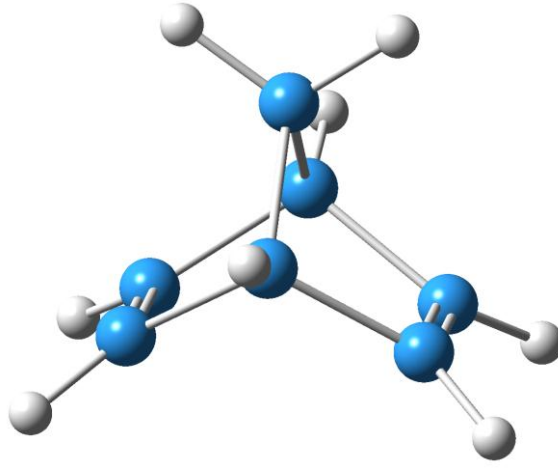
1,4,4a,5,8,8a-hekzahidro-1,4,5,8-ekzo-endo-dimetano-naftalen(**4**)

oluşması mümkündür (Şekil 51). Oluşan **2** ve **4** stereoizomerleri incelendiğinde aynı ürünler olduğu gözlemlenmiştir. Oluşması mümkün olan ürünlerden endo,ekzo ve ekzo,endo katılma sonucu aynı ürünü oluşturan **2** ve **4** stereoizomerleri sentezlenebilmiştir[84]. Diğer **1** ve **3** stereoizomeri sentezlenememiştir. Norbornadien ile siklopentadienin katılma reaksiyonu sonucu oluşmayan ürünlerin neden oluşmadıklarının kanıtlanması ve yorumlanması önemlidir. Ayrıca deneysel olarak sentezlenebilen ürünün neden sentezlendiğinin teorik hesaplamalarla yorumlanması da önem taşımaktadır. Norbornadien ile siklopentadien molekülünün katılma reaksiyonunun potansiyel enerji yüzeylerinin hesaplanması ve stereokimyasal özelliklerinin belirlenmesi için geçiş hallerinin ve oluşan ürünlerin geometri ve elektron yapılarının kuantum kimyasının metodlarıyla araştırılması ve kararlılıklarının değerlendirilmesi oldukça önem taşımaktadır.



Şekil 51. Norbornadien ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonu

Norbornadien ile siklopentadien molekülünün Diels-Alder reaksiyonunun mekanizmasını ve stereokimyasını ayrıntılı açıklayabilmek için norbornadien molekülünün geometrisi B3LYP/6-31+G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(d,p) metodlarıyla optimize edilerek norbornadienin geometrik ve elektron yapısı incelenmiştir (Şekil 52). Ayrıca siklopentadien molekülünün norbornadiene hangi yönden bağlanacağını belirlemek amacıyla da çifte bağın piramitleşme parametreleri hesaplanmıştır (Tablo 24).



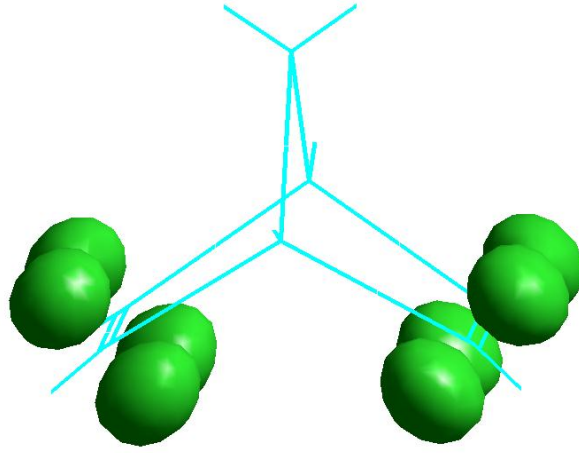
Şekil 52. Norbornadien molekülünün optimize edilmiş geometrik yapısı (B3LYP/6-31+G(d,p))

Tablo 24. Norbornadien molekülünün ϵ_{HOMO} (en yüksek dolu moleküler orbital), ϵ_{LUMO} (en düşük boş moleküler orbital), piramitleşme açısı (ϕ), düzlemden sapma açısı (χ) ve çifte bağ uzunluğu ($r_{\text{C=C}}$)

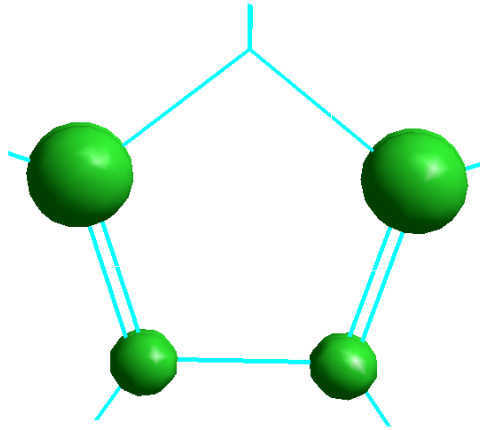
Metot	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	χ	ϕ	$r_{\text{C=C}}$
B3LYP/6-31+G(d,p)	-0,228	-0,021	3,357	3,137	1,339
B3LYP/6-311++G(d,p)	-0,231	-0,023	3,351	3,119	1,334

Bu tabloda norbornadien molekülünün teorik hesaplamalarla elde edilen piramitleşme parametreleri verilmiştir. Norbornadien molekülünün simetrik yapısından dolayı her iki çifte bağın piramitleşme açılarının ve düzlemden sapma açılarının her iki metotta da aynı olduğu belirlenmiştir.

Norbornadien ile siklopentadien molekülünün katılma reaksiyonunda HOMO ve LUMO orbitallerinin karşılıklı etkileşiminin nasıl olacağı B3LYP/6-31+G(d,p) ve B3LYP/6-31+G(d,p) metodlarıyla araştırılmıştır ve karşılıklı etkileşimin norbornadienin HOMO orbitali ile siklopentadienin LUMO orbitalleri arasında gerçekleştiği belirlenmiştir.



Şekil 53. Norbornadien molekülünün HOMO orbitalinin 3 boyutlu diyagramı (B3LYP/6-31+G(d,p))



Şekil 54. Siklopentadien molekülünün LUMO orbitalinin 3 boyutlu diyagramı (B3LYP/6-31+G(d,p))

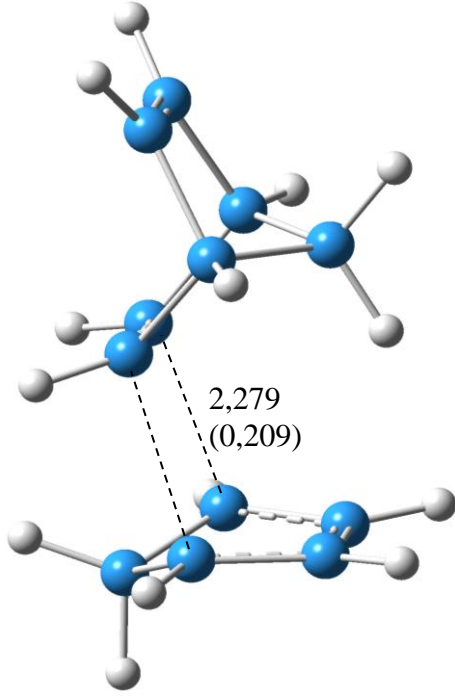
Norbornadien molekülünün HOMO orbitali ile siklopentadien molekülünün LUMO orbitalinin karşılıklı etkileşmesinin nedeni $E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$ enerji farkının bu etkileşimde daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Norbornadien molekülünün HOMO orbitali ile siklopentadien molekülünün LUMO orbitalinin etkileşmesinde $E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$ enerji farkı değerinin 0,200eV olduğu, norbornadienin LUMO orbitali ile siklopentadienin HOMO orbitalinin etkileşmesinde ise bu değer 0,204 olduğu teorik hesaplamalarla bulunmuştur. Dolayısıyla $E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$ enerji farkı değerinin azalması karşılıklı etkileşimi kuvvetlendireceğinden norbornadienin HOMO orbitali ile siklopentadienin LUMO orbitali etkileşir.

Norbornadien ile siklopentadien molekülünün katılma reaksiyonunun mekanizmasının ve stereokimyasının daha iyi anlaşılabilmesi için reaksiyonun PES'i B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla hesaplanmıştır ve IRC hesaplamalarıyla da her bir katılma reaksiyonunun (eno,endo-, endo,ekzo-, ekzo,endo-, ekzo,ekzo-) PES'de kritik noktaya karşılık gelen geçiş hallerinin tam geometrik optimizasyonu yapılarak onların kararlılıkları ve yapıları araştırılmıştır. Ayrıca B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla optimize edilmiş geçiş halleri (Şekil 58) kullanılarak onların single point enerjileri B3LYP/6-311++G(d,p) ve CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) metodlarıyla hesaplanmıştır (Tablo 25).

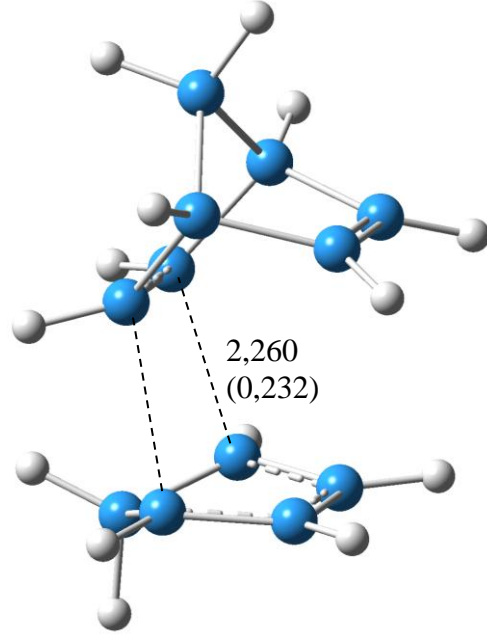
Tablo 25. Geçiş hallerinin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri

Geçiş Halleri	Nispi Enerjiler (kcal/mol)			
	B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p)	^a CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p)	^b CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p)
TS (endo, endo)	2,558	2,508	2,630	2,699
TS (endo, ekzo)	6,071	6,069	6,257	6,391
TS (ekzo, endo)	0	0	0	0
TS (ekzo, ekzo)	4,305	4,282	6,336	4,405

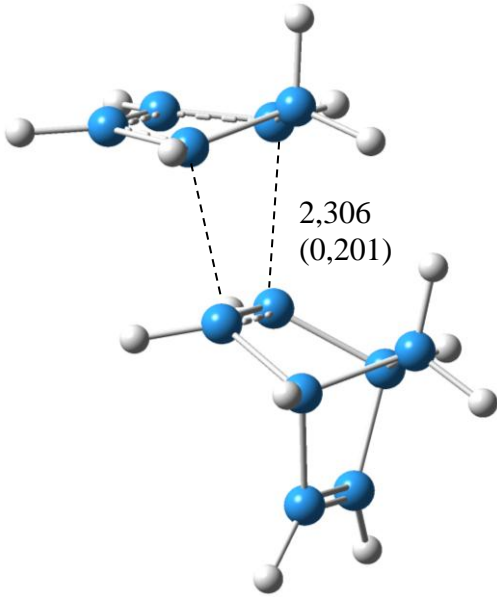
^aCPCM-B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) toluen ortamında, ^bCPCM-B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) etanol ortamında



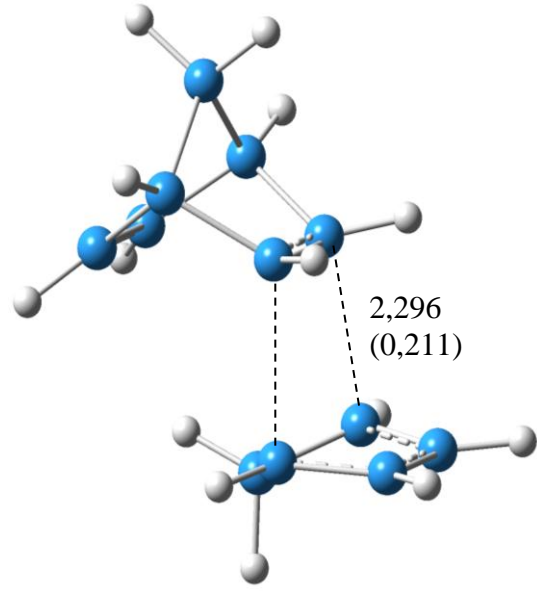
TS (ekzo,endo)



TS (endo,endo)



TS(ekzo,ekzo)



TS(endo,ekzo)

Şekil 55. Geçiş hallerinin optimize edilmiş geometrileri (B3LYP/6-31+G(d,p)), bağ uzunlukları (Å) ve bağ mertebeleri (parantez içindekiler)

Norbornadien ile siklopentadienin katılma reaksiyonu sonucu oluşan geçiş hallerinin bağ uzunlukları ve bağ mertebeleri incelendiğinde en kısa bağ uzunluğuna TS(ekzo,endo) geçiş halinin (2,260Å) sahip olduğu ve en büyük bağ mertebesine de aynı şekilde TS(ekzo,endo) geçiş halinin bağ mertebesinin (0,232) sahip olduğu belirlenmiştir. Bağ uzunluğu ve bağ mertebesine göre kıyaslama yapıldığında en kararlı geçiş halin TS(ekzo,endo) geçiş halinin olduğu belirlenmiştir (Şekil 55).

Norbornadien ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonu sonucu oluşan geçiş hallerinin kinetik parametreleri (ΔE^* , ΔH^* , ΔS^* , ΔG^* , $\Delta E^*_{\text{Toluen}}$, $\Delta E^*_{\text{Etanol}}$) de hesaplanmıştır.

Tablo 26. Norbornadien ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonunun geçiş hallerinin kinetik parametreleri (aktivasyon enerjisi, entalpi, entropi, serbest Gibbs enerjisi) (B3LYP/6-31+G(d,p))

Geçiş Hali	ΔE^* (kcal/mol)	ΔH^* (kcal/mol)	ΔS^* (cal/mol.K)	ΔG^* (kcal/mol)	$\Delta E^*_{\text{Toluen}}$ (kcal/mol)	$\Delta E^*_{\text{Etanol}}$ (kcal/mol)
Endo, endo	27,876	28,893	-46,450	42,742	29,737	30,570
Endo, ekzo	31,388	32,349	-45,005	45,768	33,364	34,262
Ekzo, endo	25,317	26,468	-46,473	40,324	27,107	27,871
Ekzo, ekzo	29,622	30,695	-44,986	44,108	33,443	32,276

Bu tabloda norbornadien ile siklopentadien molekülünün katılması sonucu elde edilen geçiş hallerinin kinetik parametreleri B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla hesaplanmıştır. Teorik olarak hesaplanmış kinetik parametrelerin değerlerinde göre en az aktivasyon enerjisine sırasıyla ekzo,endo ($\Delta E^*=25,317$ kcal/mol) ve endo,endo ($\Delta E^*=27,876$ kcal/mol) reaksiyonlarının sahip olduğu belirlenmiştir. Aynı şekilde diğer parametreler de incelendiğinde gerçekleşmesi gereken reaksiyonun ekzo,endo reaksiyonu olduğu belirlenmiştir.

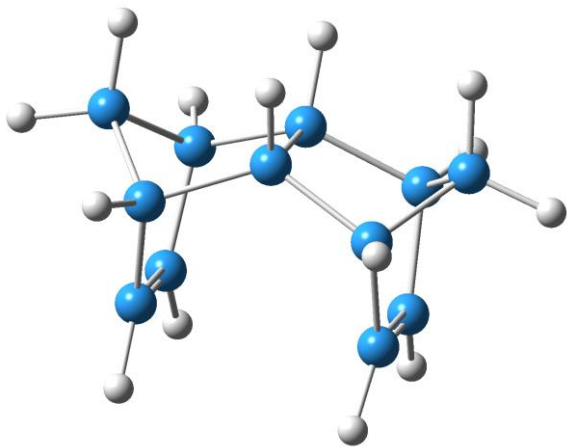
Her bir katılma reaksiyonunun PES'de minimuma karşılık gelen reaksiyon ürünü belirlenmiştir ve norbornadien ile siklopentadien molekülünün katılma ürünleri B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla optimize edilmiş ve onların single point enerjileri B3LYP/6-311++G(d,p), CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) metodlarıyla hesaplanmıştır (Tablo 27).

Tablo 27. Ürünlerin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri

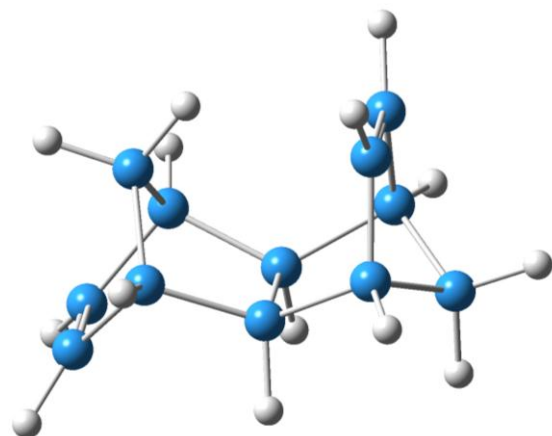
Ürünler	Nispi Enerjiler (kcal/mol)			
	B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p)	^a CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p)	^b CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p)
Ürün(endo,endo)	2,974	3,019	3,112	3,160
Ürün(endo,ekzo)	0,587	0,604	0,687	0,750
Ürün(ekzo,endo)	0,587	0,604	0,687	0,750
Ürün(ekzo,ekzo)	0	0	0	0

(^aCPCM-B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) toluen ortamında, ^bCPCM-B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) etanol ortamında)

Bu tabloda norbornadien ile siklopentadienin katılma reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerinin (Şekil 56) teorik hesaplamalarla elde edilen nispi enerjileri verilmiştir. Her bir metodun sonuçlarına göre termodinamik olarak en kararlı ürünün Ürün(ekzo,ekzo) olduğu fakat kinetik olarak en kararlı ürünün ise endo,ekzo ve ekzo,endo katılma reaksiyonları sonucu aynı ürünü oluşturan ürün olduğu belirlenmiştir.

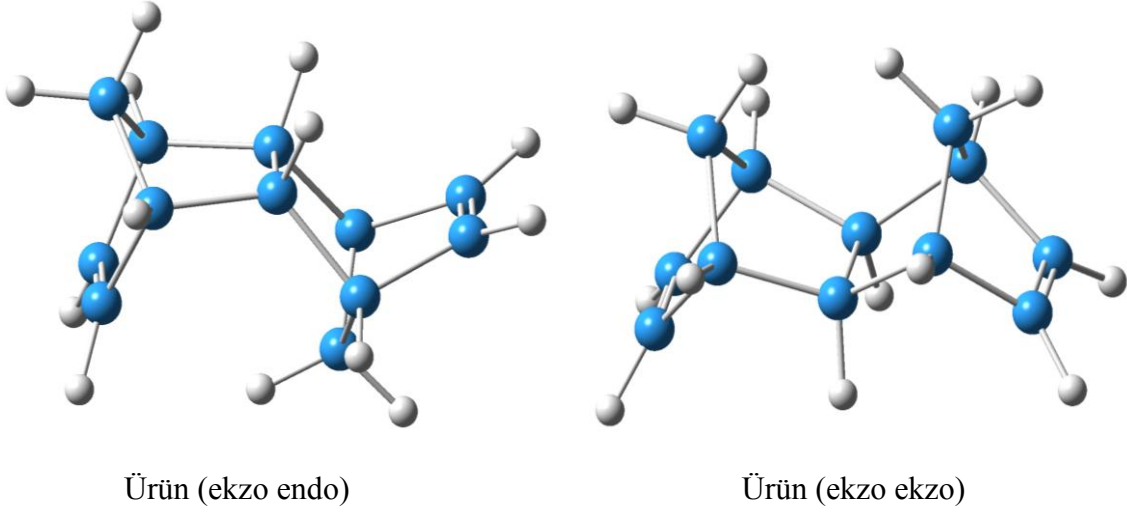


Ürün (endo endo)



Ürün (endo ekzo)

“Şekil 56.’nın Devamı”



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

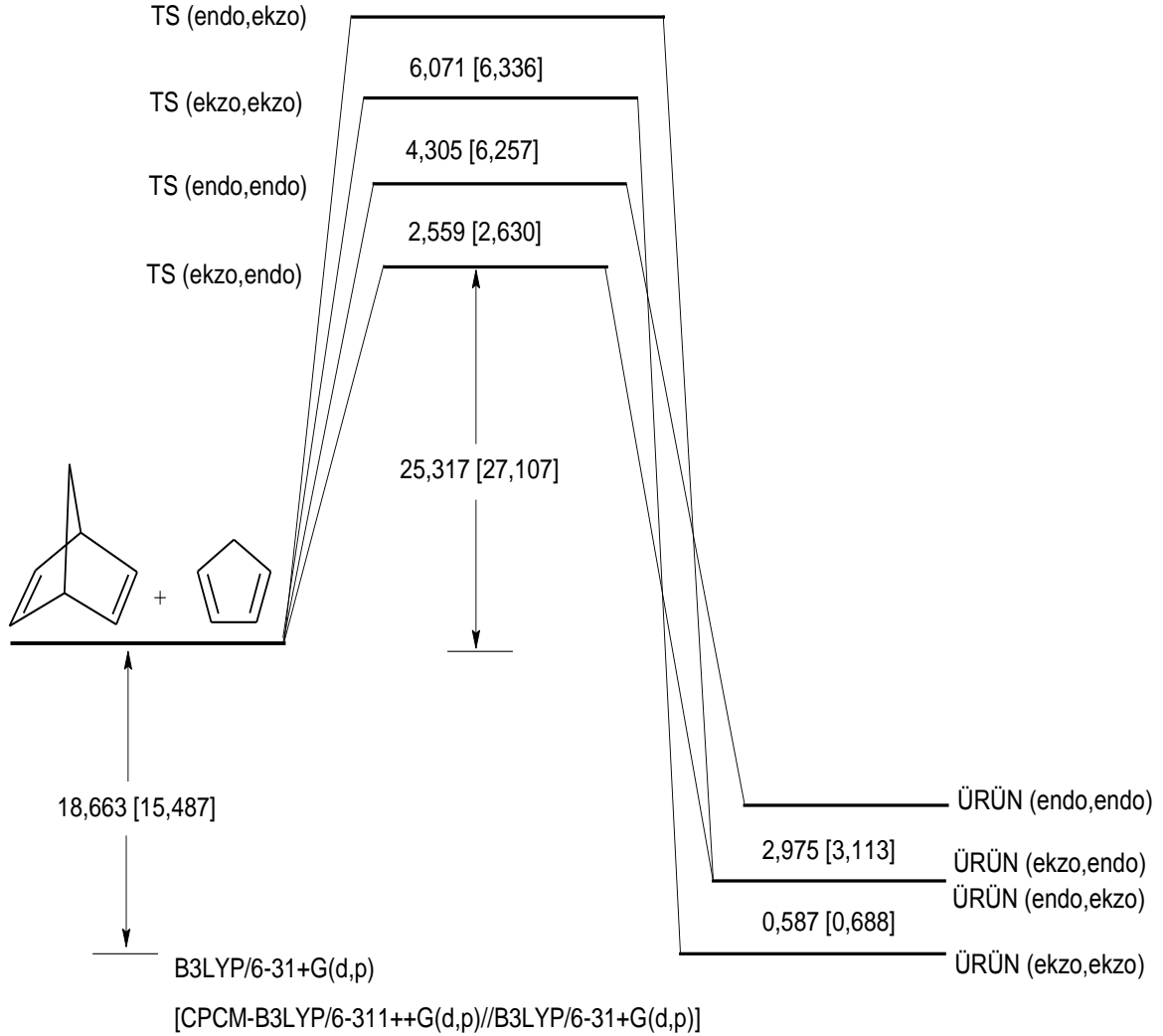
Norbornadien ile siklopentadienin katılma reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerin termodinamik parametreleri (ΔE , ΔH , ΔS , ΔG , ΔE_{Toluen} , ΔE_{Etanol}) de B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla hesaplanmıştır.

Tablo 28. Norbornadien ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonunun ürünlerinin termodinamik parametreleri (reaksiyon enerjisi, entalpi, entropi, serbest Gibbs enerjisi) (B3LYP/6-31+G(d,p))

Ürünler	ΔE (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	ΔS (cal/mol.K)	ΔG (kcal/mol)	ΔE_{Toluen} (kcal/mol)	ΔE_{Etanol} (kcal/mol)
Endo, endo	-15,688	-11,858	-51,342	3,450	-12,374	-11,254
Endo, ekzo	-18,076	-14,154	-51,473	1,193	-14,799	-13,664
Ekzo, endo	-18,076	-14,154	-51,473	1,193	-14,799	-13,664
Ekzo, ekzo	-18,663	-14,720	-51,182	0,540	-15,487	-14,414

Bu tabloda norbornadien ile siklopentadien molekülünün katılma reaksiyonunun termodinamik parametreleri verilmiştir. Teorik hesaplamalarla elde edilen değerlere göre en az reaksiyon enerjisine sırasıyla ekzo,ekzo ($\Delta E=-18,663$ kcal/mol) ve (endo,ekzo ($\Delta E=-$

18,076 kcal/mol) ve ekzo,endo (-18,076 kcal/mol) reaksiyonlarının sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 57. Norbornadien ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonunun potansiyel enerji profili (kcal/mol)

Norbornadien ile siklopentadien molekülün katıla reaksiyonunun araştırılması sonucu önemli sonuçlar elde edilmiştir. Reaksiyon norbornadien molekülünün HOMO orbitali ile siklopentadien molekülünün LUMO orbitallerinin karşılıklı etkileşimi ile gerçekleştiği, teorik olarak hesaplanmış kinetik ve termodinamik parametreler göre kinetik ürün olan Ürün(ekzo,endo) veya Ürün(endo,ekzo) ürününün oluşması gerektiği belirlenmiştir (Şekil 57). Yani bu reaksiyon kinetik kontrol altında gerçekleşmelidir. Teorik olarak elde edilen sonuçlar deneysel sonuçlarla karşılaştırıldığında da sonuçların örtüştüğü belirlenmiştir.

2.7.4. Homobarrelen ile Siklopentadienin Diels-Alder Reaksiyonunun Kuantum Metodlarıyla Araştırılması

Homobarrelen ile siklopentadien molekülünün Diels-Alder reaksiyonu sonucu teorik olarak sekiz ürün;

endo,endo-pentasilko[6.3.2.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,11}]tetradeka-4,12-dien(I) (1),

endo,ekzo-pentasilko[6.3.2.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,11}]tetradeka-4,12-dien(I) (2),

endo,endo-pentasilko[6.3.2.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,11}]tetradeka-4,12-dien(II) (3),

endo,ekzo-pentasilko[6.3.2.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,11}]tetradeka-4,12-dien(II) (4),

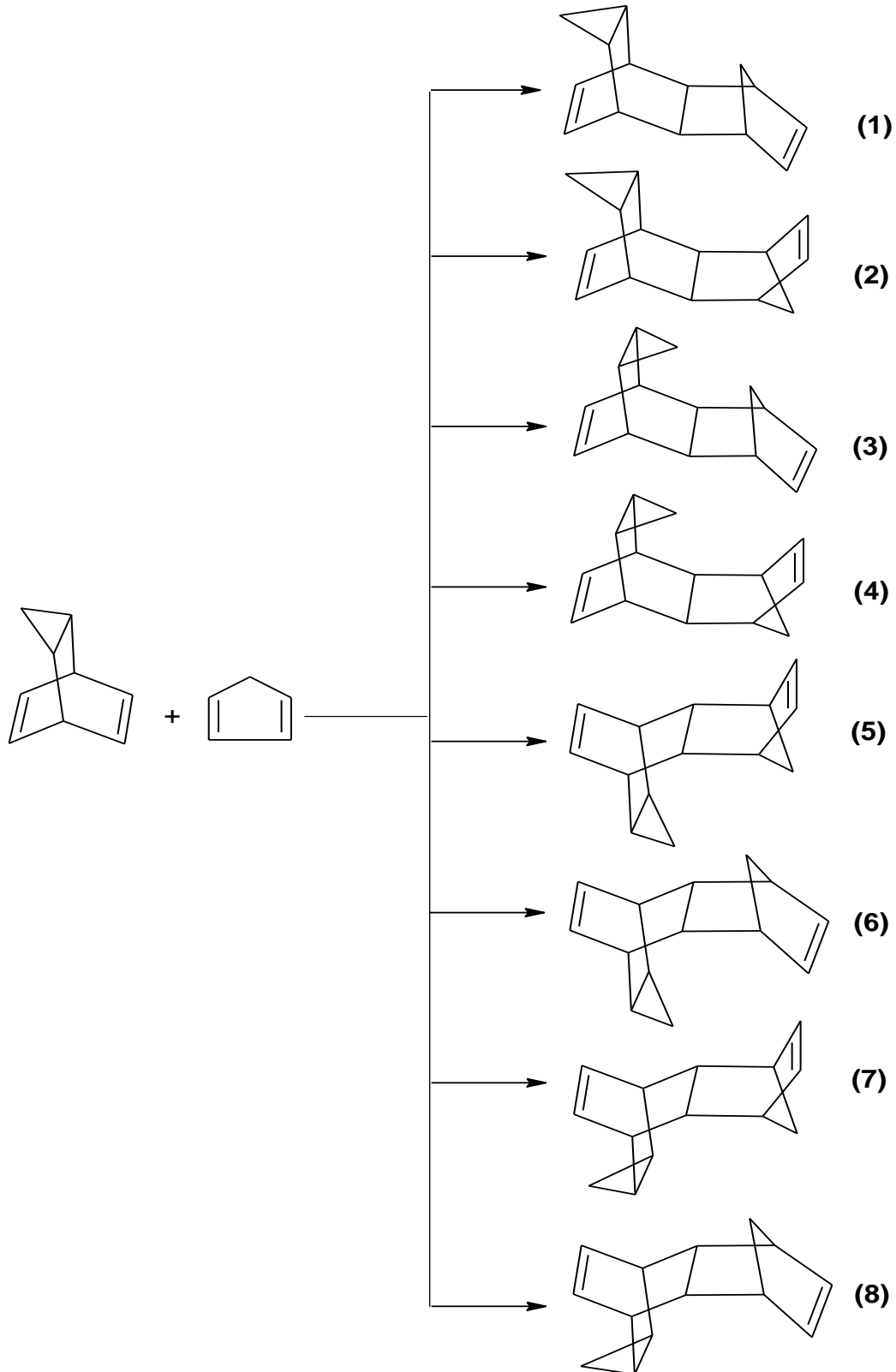
ekzo,endo-pentasilko[6.3.2.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,11}]tetradeka-4,12-dien(II) (5),

ekzo,ekzo-pentasilko[6.3.2.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,11}]tetradeka-4,12-dien(II) (6),

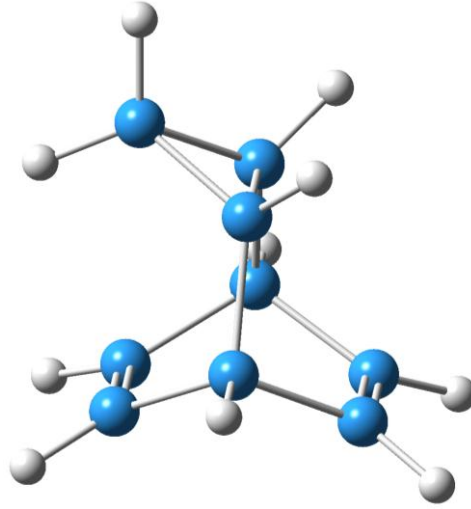
ekzo,endo-pentasilko[6.3.2.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,11}]tetradeka-4,12-dien(I) (7),

ekzo,ekzo-pentasilko[6.3.2.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,11}]tetradeka-4,12-dien(I) (8),

oluşması mümkündür (Şekil 58). Fakat deneysel sonuçlara göre bu ürünlerden yalnızca **1** ve **3** (5:2 oranında) stereoizomerleri sentezlenebilmiştir [81]. Oluşmayan diğer ürünlerin neden oluşmadığının nedenleri araştırma konularındandır ve bu nedenlerin kanıtlanması ve açıklanması önemlidir. Siklopentadien molekülünün çifte bağın hangi yönünden katılacağıın belirlenmesi ve onun sebeplerinin açıklanması reaksiyonun mekanizması ve stereokimyası hakkındaki düşüncelerin geliştirilmesi açısından önemlidir. Ayrıca potansiyel enerji yüzeylerinin (PES) hesaplanması için geçiş hallerinin geometri ve elektron yapılarının kuantum kimyasal metotlar ile ayrıntılı olarak araştırılması ve onların kararlılıklarının değerlendirilmesi de oldukça önemlidir. Geçiş hallerinin yapılarının araştırılmasıyla oluşmayan ürünlerin neden oluşmadığının sebeplerinin açıklanması mümkündür. Dolayısıyla bu geçiş hallerinin yardımıyla oluşabilecek olan ürünler hakkında önceden bilgi edinmek mümkün olmaktadır.



Şekil 58. Homobarrelen ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonu



Şekil 59. Homobarrelen molekülünün optimize edilmiş geometrisi (B3LYP/6-31+G(d,p))

Homobarrelen ile siklopentadienin katılma reaksiyonunun mekanizmasını ve stereokimyasını ayrıntılı olarak öğrenebilmek ve açıklamak için homobarrelen molekülünün geometrisi B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla ve B3LYP/6-311++G(d,p) optimize edilmiştir (Şekil 59) ve molekülün elektron ve geometrik yapısı incelenerek çifte bağlarının piramitleşme parametreleri hesaplanmıştır.

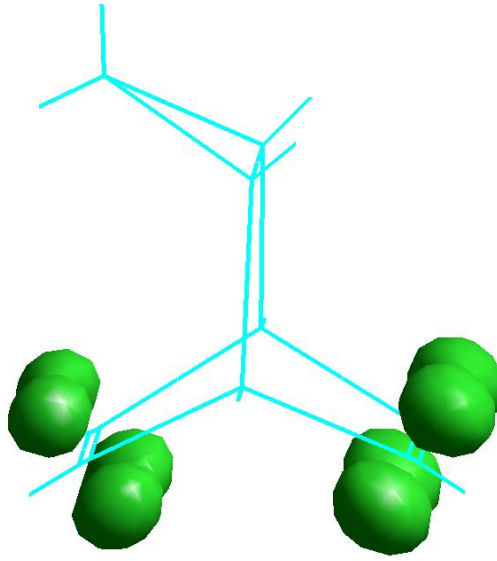
Tablo 29. Homobarrelen molekülünün ϵ_{HOMO} (en yüksek dolu moleküler orbital), ϵ_{LUMO} (en düşük boş moleküler orbital), piramitleşme açıları (ϕ), düzlemden sapma açıları (χ) ve çifte bağ uzunlukları ($r_{1(\text{C}=\text{C})}$ ve $r_{2(\text{C}=\text{C})}$)

Metot	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	χ_1	χ_2	ϕ_1	ϕ_2	$r_{1(\text{C}=\text{C})}$	$r_{2(\text{C}=\text{C})}$
B3LYP/6-31+G(d,p)	-0,230	-0,016	2,607	1,226	2,328	1,061	1,338	1,339
B3LYP/6-311++G(d,p)	-0,233	-0,018	2,631	1,234	2,327	1,060	1,332	1,333

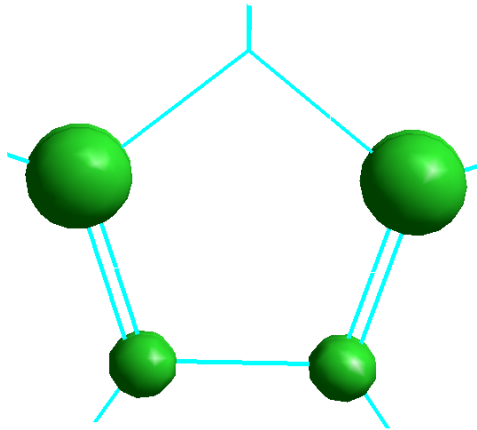
Bu tabloda homobarrelen molekülünün piramitleşme parametreleri verilmiştir (ϕ_1 piramitleşme açısı siklopropan halkasıyla aynı yönde olan çifte bağın, ϕ_2 ise siklopropan halkasının tersindeki çifte bağın piramitleşme açısıdır) ve her iki çifte bağın da ekzo piramitleştiği bulunmuştur. Yani homobarrelen molekülündeki çifte bağların endo yönlerindeki elektron bulutu yoğunluğunun fazla olmasından dolayı bu moleküle katılma çifte bağın endo yönünden olmalıdır.

Homobarrelen ile siklopentadinin katılma reaksiyonunda HOMO ve LUMO orbitallerinin nasıl etkileşeceği araştırılarak homobarrelen molekülünün HOMO orbitali ile

siklopentadien molekülünün LUMO orbitalinin karşılıklı etkileşeceği bulunmuştur. $E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$ enerji farkı değerinin azalması karşılıklı etkileşimi kuvvetlendirdiğini daha önce de belirtilmiştir. Bu reaksiyonda homobarrelen molekülünün HOMO orbitali ile siklopentadien molekülünün LUMO orbitalinin karşılıklı etkileşiminin $E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$ enerji farkı değeri $0,203\text{eV}$ iken, homobarrelen molekülünün LUMO orbitali ile siklopentadien molekülünün HOMO orbitalinin karşılıklı etkileşmesinde $E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$ enerji farkı değeri ise $0,207\text{eV}$ olduğu hesaplanmıştır. Dolayısıyla $E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$ enerji farkı değeri küçük olan durumda karşılıklı etkileşim daha kuvvetli olur.



Şekil 60. Homobarrelen molekülünün HOMO orbitalinin 3 boyutlu diyagramı (B3LYP/6-31+G(d,p))



Şekil 61. Siklopentadien molekülünün LUMO orbitalinin 3 boyutlu diyagramı (B3LYP/6-31+G(d,p))

Homobarrelen ile siklopentadienin katılma reaksiyonunun mekanizmasının ve stereokimyasının daha iyi anlaşılabilmesi için reaksiyonun PES’i B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla hesaplanmıştır ve IRC hesaplamalarıyla her bir katılma reaksiyonunun PES’de kritik noktaya karşılık gelen geçiş halinin aynı metotta tam geometrik optimizasyonu yapılarak onun kararlılığı ve yapısı incelenmiştir. Ayrıca B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla optimize edilmiş geometrilerinin single point enerjileri B3LYP/6-311++G(d,p) ve CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) metodlarıyla hesaplanmıştır.

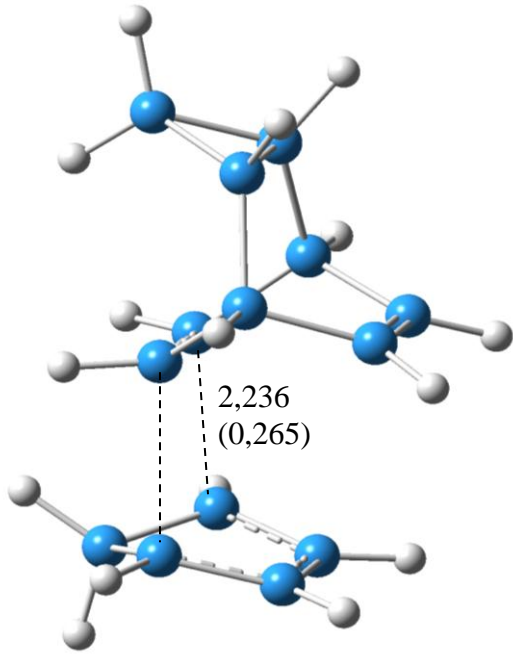
Tablo 30. Geçiş hallerinin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri

Geçiş Halleri	Nispi Enerjiler (kcal/mol)			
	B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p)	^a CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p)	^b CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p)
TS I (endo,endo)	0,342	0,383	0,279	0,197
TS I (endo,ekzo)	2,834	2,887	2,853	2,846
TS I (ekzo,endo)	16,337	16,454	16,134	15,924
TS I (ekzo,ekzo)	21,325	21,467	21,118	20,872
TS II(endo,endo)	0	0	0	0
TS II(endo,ekzo)	2,573	2,611	2,621	2,657
TS II(ekzo,endo)	3,254	3,263	3,150	3,065
TS II(ekzo,ekzo)	6,001	5,943	5,788	5,680

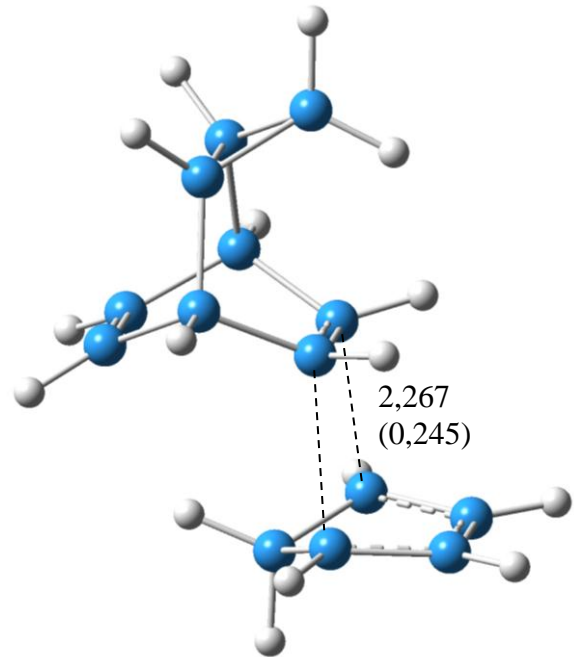
(^aCPCM-B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) benzen ortamında, ^bCPCM-B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) etanol ortamında)

Bu tabloda homobarrelen ile siklopentadienin katılma reaksiyonu sonucu oluşan geçiş hallerinin (Şekil 62) nispi enerjileri verilmiştir. Her bir metodun sonuçlarına göre en kararlı geçiş hallerinin sırasıyla TS II(endo,endo) ve TS I(endo,endo) geçiş hallerinin olduğu, bu geçiş hallerinin oluşturduğu ürünlerin de deneysel olarak 5:2 oranında sentezlendiği belirtilmiştir. En kararlı geçiş hallerini karşılaştırdığımızda TS I(endo,endo) geçiş halinin

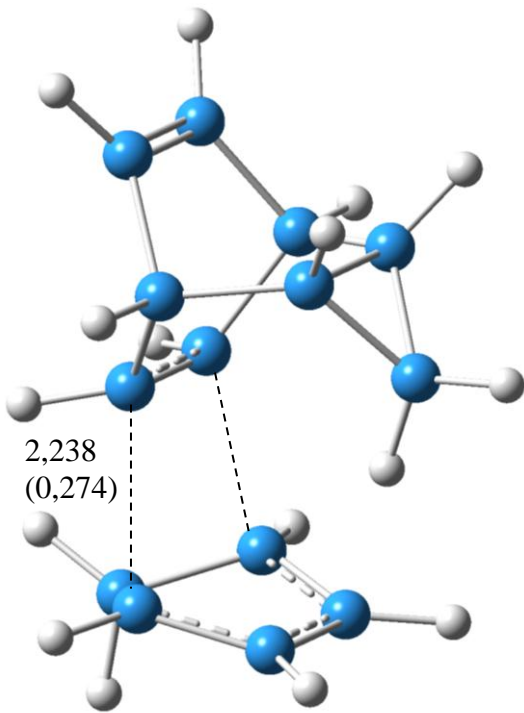
TS II(endo,endo) geçiş halinden 0,347 kcal/mol daha fazla enerjiye sahip olduğu belirlenmiştir (Tablo 30).



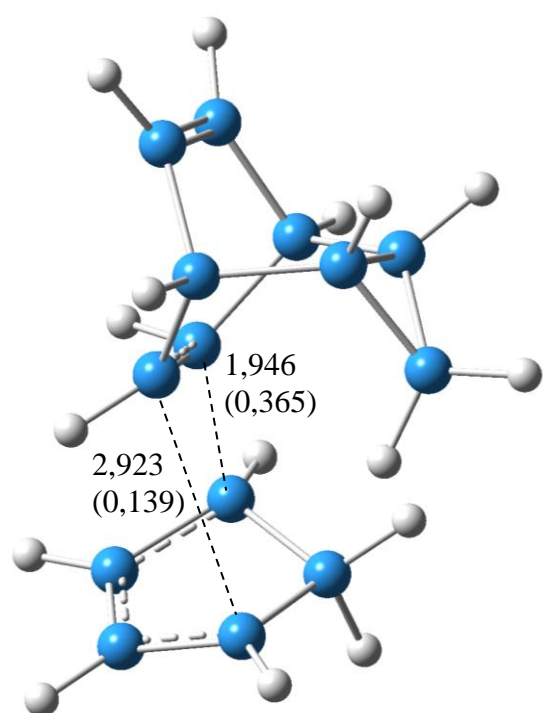
TS I (endo,endo)



TS I (endo,ekzo)

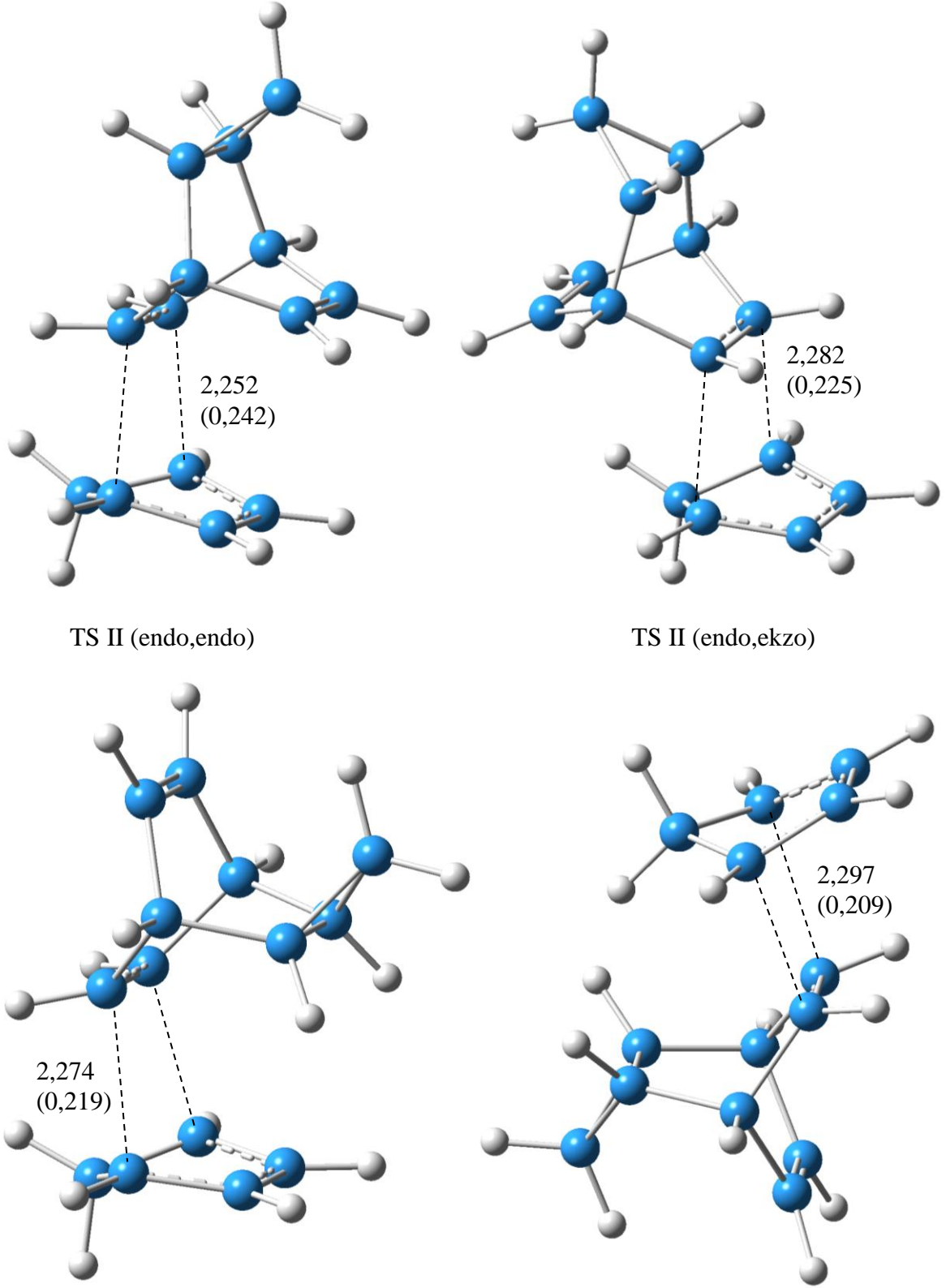


TS I (ekzo,endo)



TS I (ekzo,ekzo)

“Şekil 62.’nin Devamı”



Şekil 62. Geçiş hallerinin optimize edilmiş geometrileri (B3LYP/6-31+G(d,p)), bağ uzunlukları (Å) ve bağ mertebeleri (parantez içindekiler)

Homobarrelen ile siklopentadienin katılma reaksiyonu sonucu oluşan geçiş hallerinin bağ uzunlukları ve bağ mertebeleri incelendiğinde TS I geçiş hallerinden TS I(endo,endo) geçiş halinin bağ uzunluğunun (2,236 Å) en kısa ve bağ mertebesinin (0,265) en büyük olduğu, TS II geçiş hallerinden ise TS II(endo,endo) geçiş halinin bağ uzunluğunun (2,252 Å) en kısa ve bağ mertebesinin (0,242) en büyük olduğu teoerik hesaplamalarla bulunmuştur (Şekil 62).

Geçiş hallerinin kinetik parametreleri onların kararlılıklarını açıklamak için önemlidir. Bu katılma reaksiyonunun kinetik parametreleri de B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla hesaplanarak kararlılıkları araştırılmıştır.

Tablo 31. Homobarrelen ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonunun geçiş hallerinin kinetik parametreleri (aktivasyon enerjisi, entalpi, entropi, serbest Gibbs enerjisi) (B3LYP/6-31+G(d,p))

Geçiş Hali	ΔE^* (kcal/mol)	ΔH^* (kcal/mol)	ΔS^* (cal/mol.K)	ΔG^* (kcal/mol)	ΔE^* Benzen (kcal/mol)	ΔE^* Etanol (kcal/mol)
TS I endo,endo	26,831	32,414	-47,078	41,972	28,844	29,834
TS I endo, ekzo	29,323	34,877	-46,117	44,149	31,418	32,483
TS I ekzo, endo	42,826	48,625	-45,487	57,709	44,699	45,561
TS I ekzo, ekzo	47,814	53,089	-45,262	62,106	49,683	50,509
TS II endo,endo	26,489	31,996	-46,360	41,340	28,565	29,637
TS II endo,ekzo	29,062	34,574	-45,936	43,792	31,186	32,294
TS II ekzo,endo	29,743	35,409	-47,407	45,066	31,715	32,702
TS II ekzo,ekzo	32,489	38,136	-45,837	47,324	34,353	35,317

Katılma reaksiyonu sonucu oluşan geçiş hallerinin teorik olarak hesaplanmış kinetik parametrelerine göre en az aktivasyon enerjisine sırasıyla TS II (endo,endo) geçiş hali (26,489 kcal/mol) ve TS I (endo,endo) geçiş halinin (26,831) sahip olduğu belirlenmiştir. Diğer kinetik parametrelere göre ve sıvı ortamdaki aktivasyon enerjisine göre kıyaslama yapıldığında en kararlı geçiş hallerinin sırasıyla TS II (endo,endo) ve TS I (endo,endo) geçiş halleri olduğu teorik hesaplamalarla belirlenmiştir (Tablo 31).

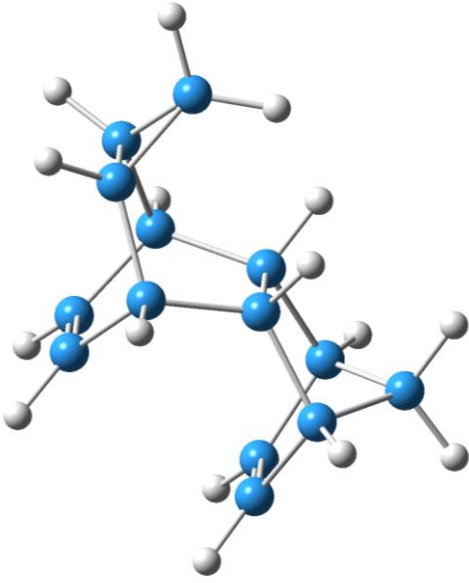
Homobarrelen ile siklopentadien molekülünün her bir katılma reaksiyonunun PES’de minimuma karşılık gelen reaksiyon ürünleri belirlenerek B3LYP/6-31+G(d,p) metodu ile optimize edilmiştir (Şekil 63) ve bu metoddaki optimize geometrileri kullanılarak onların single point enerjileri B3LYP/6-311++G(d,p) ve CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) metodlarıyla hesaplanmıştır.

Tablo 32. Ürünlerin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri

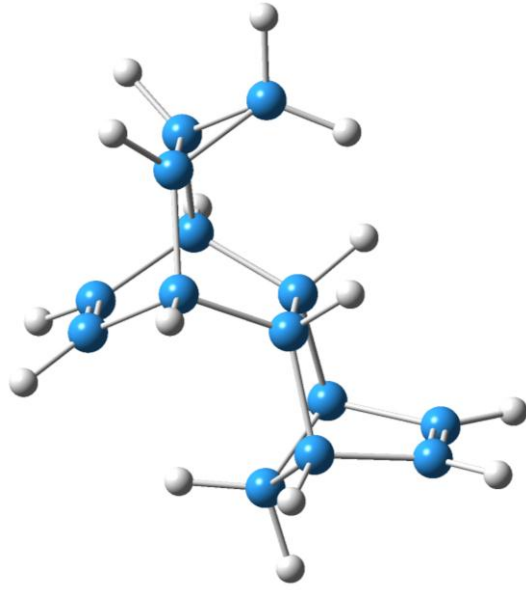
Ürünler	Nispi Enerjiler (kcal/mol)			
	B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p)	^a CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p)	^b CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p)
Ürün I (endo,endo)	5,174	5,283	5,170	5,084
Ürün I (endo,ekzo)	2,886	2,939	2,880	2,770
Ürün I (ekzo,endo)	21,414	21,525	21,425	21,371
Ürün I (ekzo,ekzo)	22,050	22,037	21,929	21,874
Ürün II (endo,endo)	1,908	1,936	1,967	1,990
Ürün II (endo,ekzo)	0	0	0	0
Ürün II (ekzo,endo)	3,145	3,245	3,265	3,319
Ürün II (ekzo,ekzo)	1,508	1,513	1,410	1,364

(^aCPCM-B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) benzen ortamında, ^bCPCM-B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) etanol ortamında)

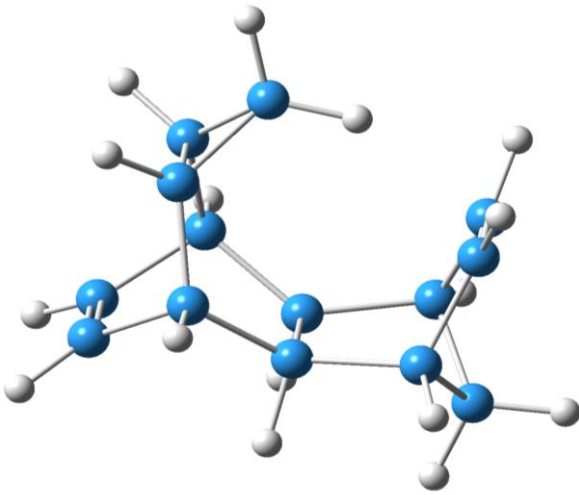
Bu tabloda katılma reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerin nispi enerjileri verilmiştir ve termodinamik olarak en kararlı ürünün Ürün II (endo,ekzo) ürünün olduğu belirlenmiştir. Fakat bu katılma reaksiyonu kinetik kontrol altında gerçekleştiğinden dolayı termodinamik ürün olan Ürün II (endo,ekzo) ürünü oluşmamaktadır.



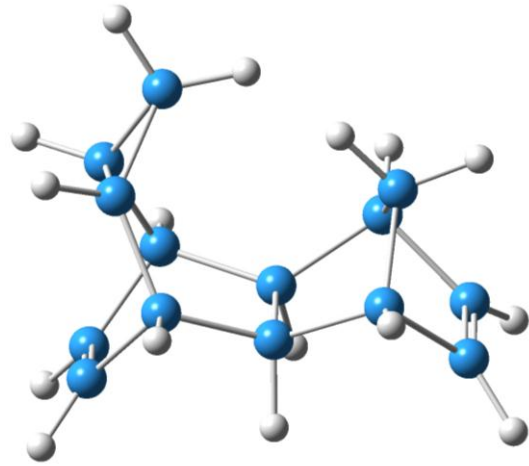
Ürün I (endo endo)



Ürün I (endo ekzo)

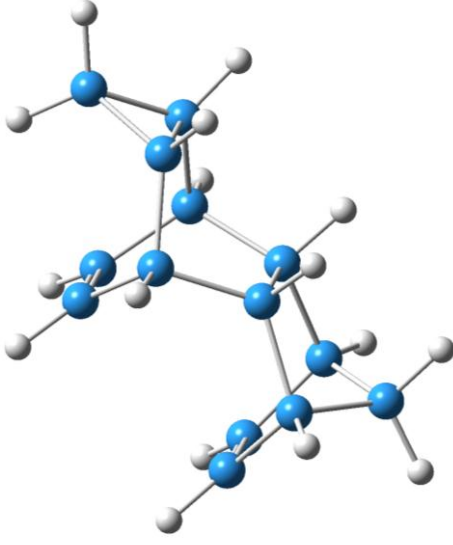


Ürün I (ekzo endo)

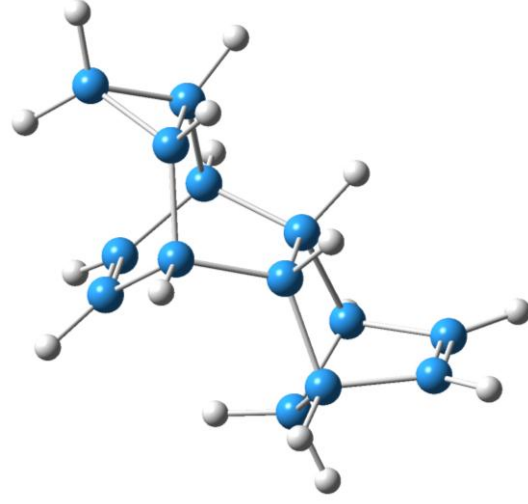


Ürün I (ekzo ekzo)

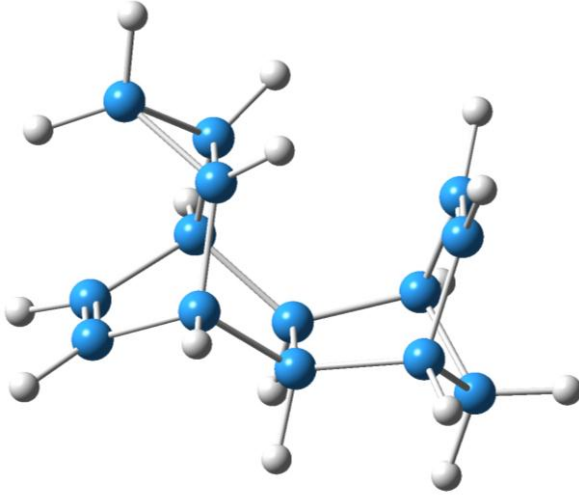
“Şekil 63.’ün Devamı”



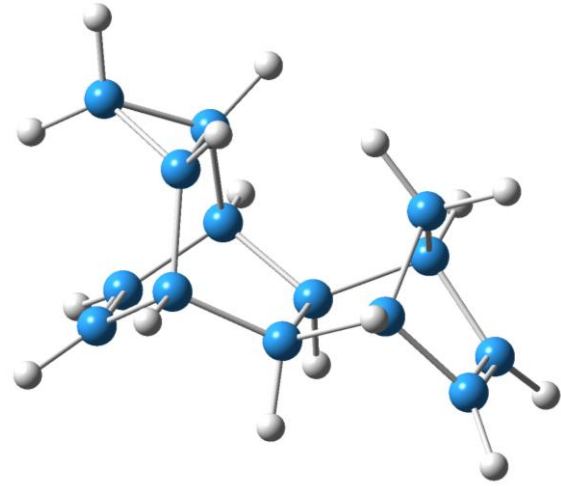
Ürün II (endo endo)



Ürün II (endo ekzo)



Ürün II (ekzo endo)



Ürün II (ekzo ekzo)

Şekil 63. Ürünlerin optimize edilmiş geometrileri (B3LYP/6-31+G(d,p))

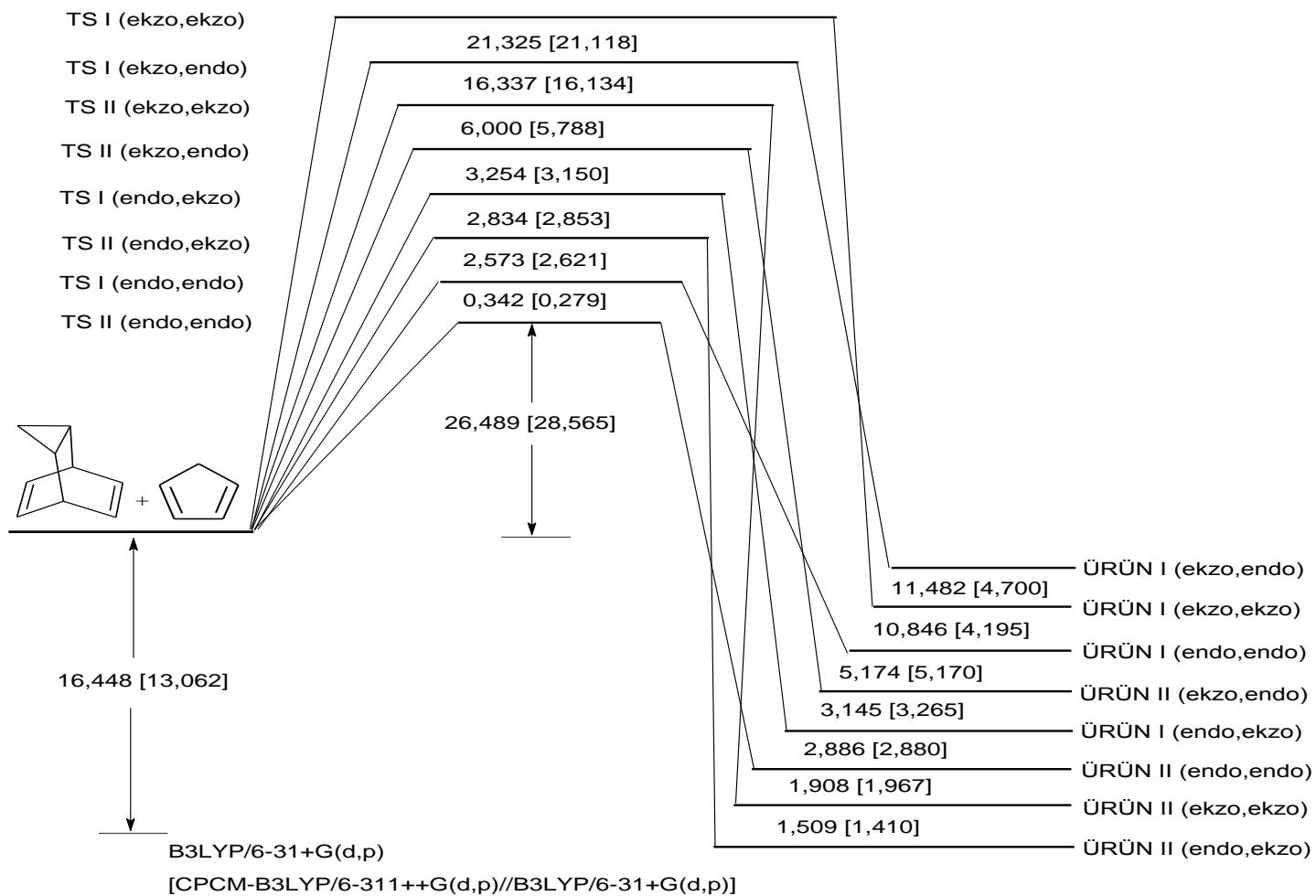
Homobarrelen ile siklopentadienin katılma reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerin termodinamik parametreleri de B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla hesaplanarak onların kararlılıkları tartışılmıştır.

Tablo 33. Homobarrelen ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonunun ürünlerinin termodinamik parametreleri (reaksiyon enerjisi, entalpi, entropi, serbest Gibbs enerjisi) (B3LYP/6-31+G(d,p))

Ürünler	ΔE (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	ΔS (cal/mol.K)	ΔG (kcal/mol)	ΔE_{Benzen} (kcal/mol)	ΔE_{Etanol} (kcal/mol)
Ürün I endo,endo	-11,274	-2,962	-51,781	7,999	-7,892	-6,641
Ürün I endo, ekzo	-13,562	-5,089	-51,930	5,915	-10,182	-8,955
Ürün I ekzo, endo	4,966	12,377	-54,082	24,024	8,363	9,646
Ürün I ekzo, ekzo	5,602	14,089	-50,439	24,649	8,867	10,149
Ürün II endo,endo	-14,540	-6,228	-51,548	4,662	-11,095	-9,735
Ürün II endo, ekzo	-16,448	-8,077	-51,407	2,772	-13,062	-11,725
Ürün II ekzo, endo	-13,303	-4,841	-52,167	6,236	-9,797	-8,406
Ürün II ekzo, ekzo	-14,939	-6,410	-51,942	4,598	-11,652	-10,361

Bu tabloda katılma reaksiyonunun ürünlerinin termodinamik parametreleri verilmiştir ve bu parametrelere göre termodinamik olarak en kararlı ürünün Ürün II(endo, ekzo) ürünü olduğu belirlenmiştir. Benzen ve etanol ortamında yapılan hesaplamalara göre de yine aynı şekilde termodinamik olarak en kararlı ürün Ürün II (endo, ekzo) olmalıdır fakat reaksiyonun kinetik kontrollü gerçekleşmesinden dolayı bu ürün olmamaktadır.

Sonuç olarak bu katılma reaksiyonunun teorik olarak araştırılması sonucu; homobarrelen molekülünün HOMO orbitali ile siklopentadien molekülünün LUMO orbitallerinin karşılıklı etkileştiği, teorik olarak hesaplanmış kinetik ve termodinamik parametrelerin değerlerine göre reaksiyonun kinetik kontrol altında gerçekleşmesinden dolayı Ürün II (endo,endo) ve Ürün I(endo,endo) ürünlerinin oluşması gerektiği bulunmuştur(Şekil 64). Teorik hesaplamalarla elde edilen sonuçların deneysel sonuçlarla karşılaştırılması yapıldığında da sonuçların birbiriyle örtüştüğü gözlemlenmiştir.

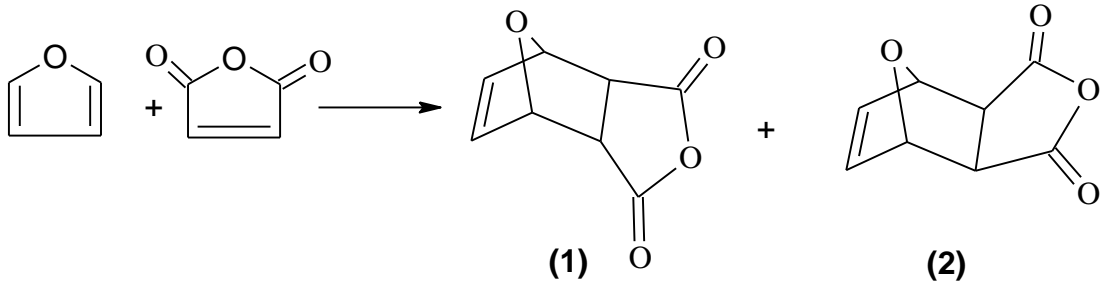


Şekil 64. Homobarrelen ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonunun potansiyel enerji profili (kcal/mol) (CPCM-B3LYP/6-31+G(d,p) benzen ortamında)

2.8. Heterosiklik Moleküllerin Katılma Reaksiyonunun Kuantum Metodları Yardımıyla İncelenmesi

2.8.1. Furan ile Maleikanhidritin Katılma Reaksiyonunun Kuantum Metodları Yardımıyla İncelenmesi

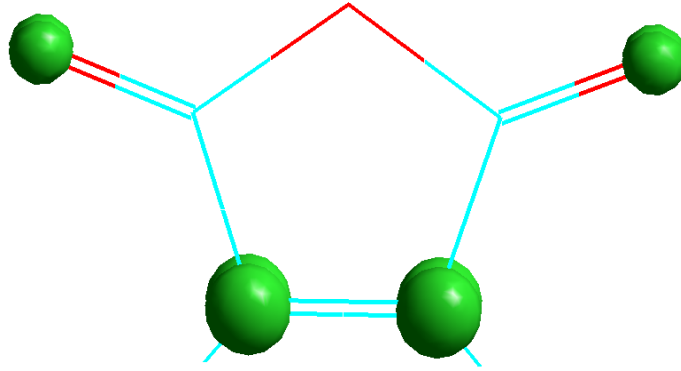
Furan ile maleikanhidritin Diels-Alder reaksiyonu sonucu teorik olarak iki ürün oluşması mümkündür (Şekil 65). Fakat deneysel olarak ekzo sentezlenebilmiştir[85]. Bundan dolayı reaksiyonun neden bu şekilde gerçekleştiği ve ekzo ürünün oluştuğunun açıklanması ve endo ürününün neden oluşmadığının yorumlanması oldukça önem taşımaktadır. Ayrıca reaksiyonun potansiyel enerji yüzeyi hesaplanması da reaksiyonun stereokimyasal özelliklerinin belirlenmesi için geçiş hallerinin geometrik ve elektron yapılarının kuantum kimyasal metodlarla araştırılması ve onların kararlılıklarının değerlendirilmesi de önemlidir.



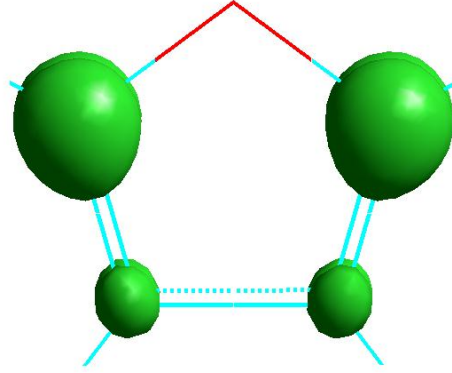
Şekil 65. Maleikanhidrit ile furanın Diels-Alder reaksiyonu

Maleikanhidrit ile furanın katılma reaksiyonunun mekanizmasını ve stereokimyasını açıklamak için maleikanhidrit molekülünün geometrisi B3LYP/6-31+G(d,p) ve B3LYP/6-31+G(d,p) metodlarıyla optimize edilmiş ve molekülün geometrik ve elektron yapısı incelenmiştir (Bölüm 5.1.3).

Maleikanhidrit ile furan moleküllerinin HOMO ve LUMO orbitallerinin karşılıklı etkileşimin ne tür olacağı da B3LYP/6-31+G(d,p) ve B3LYP/6-31+G(d,p) metodlarıyla araştırılmıştır ve bu karşılıklı etkileşimin maleikanhidrit molekülünün LUMO orbitali ile siklopentadien molekülünün HOMO orbitalleri arasında gerçekleştiği belirlenmiştir.



Şekil 66. Maleikanhidrit molekülünün LUMO orbitalinin 3 boyutlu diyagramı (B3LYP/6-31+G(d,p))



Şekil 67. Furan molekülünün HOMO orbitalinin 3 boyutlu diyagramı (B3LYP/6-31+G(d,p))

Orbital etkileşimine göre moleküllerin HOMO ve LUMO orbitallerinin etkileşimi incelenmiştir ve maleikanhidrit orbitalinin LUMO orbitali (Şekil 66) ile furan molekülünün HOMO orbitalinin (Şekil 67) karşılıklı etkileşeceği belirlenmiştir. B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla yapılan hesaplamalarla elde edilen sonuçlara göre maleik anhidrit molekülünün orbital enerjileri ($E_{\text{HOMO}}=-0,314\text{eV}$ ve $E_{\text{LUMO}}=-0,133\text{eV}$) ve furan molekülünün orbital enerjileri ($E_{\text{HOMO}}=-0,237\text{eV}$ ve $E_{\text{LUMO}}=-0,004\text{eV}$) hesaplanmıştır. Bu iki molekülün orbitallerinin karşılıklı etkileşiminde $E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$ enerji farkı incelendiğinde maleikanhidrit molekülünün LUMO orbitali ile furan molekülünün HOMO orbitalinin etkileşmesinde meydana gelen $E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$ enerji farkının $0,104\text{eV}$ olduğu, maleikanhidrit molekülünün LUMO orbitali ile siklopentadien molekülünün HOMO orbitalinin etkileşmesinde meydana gelen $E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$ enerji farkının $0,310\text{eV}$ olduğu hesaplanmıştır. Yani $E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$ enerji farkının düşük olduğu durumdaki karşılıklı

etkileşim daha kuvvetli olacağından dolayı maleikanhidrit molekülünün LUMO orbitali ile furan molekülünün HOMO orbitalleri karşılıklı etkileşirler.

Furan ile maleikanhidrit molekülünün katılma reaksiyonunun mekanizmasının ve stereokimyasının daha iyi anlaşılması ve yorumlanması için reaksiyonun PES'i B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla hesaplanmıştır ve IRC hesaplamalarıyla her bir katılma reaksiyonunun PES'de kritik noktaya karşılık gelen geçiş halinin tam geometrik optimizasyonu aynı metotta yapılarak onların kararlılıkları karşılaştırılmıştır. Ayrıca bu metoddaki geometrik yapıları kullanılarak onların single point enerjileri B3LYP/6-311++G(d,p) ve CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) metodlarıyla hesaplanmıştır.

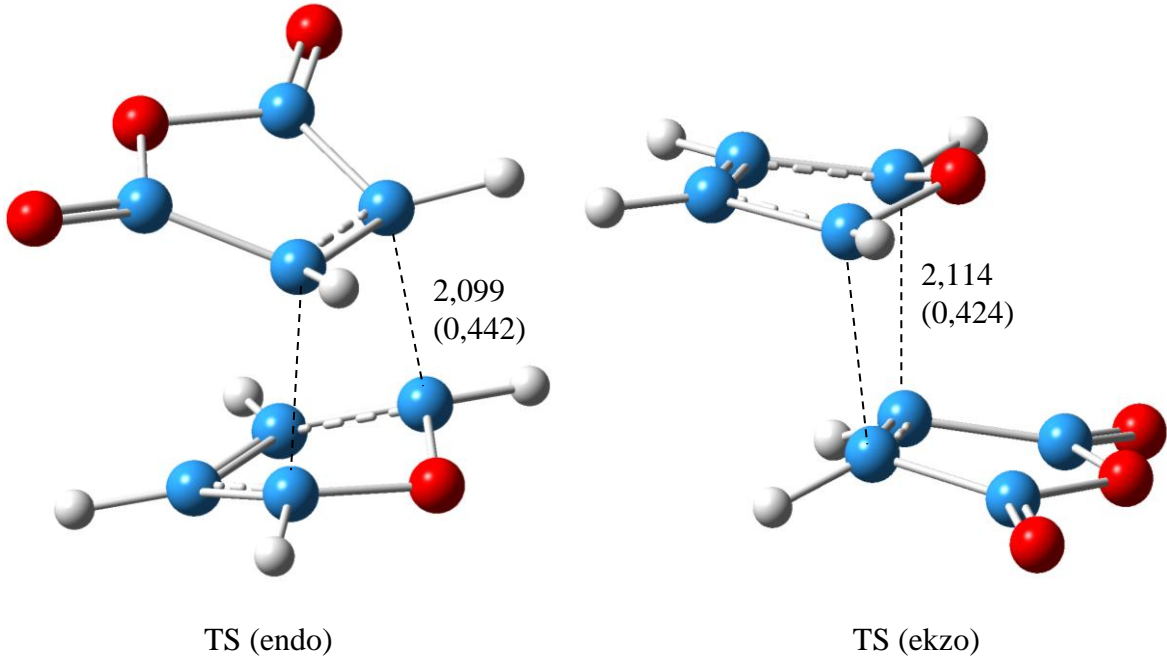
Tablo 34. Geçiş hallerinin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri

Geçiş Halleri	Nispi Enerjiler (kcal/mol)			
	B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p)	^a CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p)	^b CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p)
TS (endo)	0	0	0	0
TS (ekzo)	0,092	0,010	0,375	0,394

(^aCPCM-B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) THF ortamında, ^bCPCM-B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) etanol ortamında)

Bu tabloda katılma reaksiyonu sonucu oluşan geçiş hallerinin 3 farklı metod ile hesaplanmış nispi enerjileri verilmiştir ve en kararlı geçiş halinin endo geçiş halinin olduğu belirlenmiştir.

Maleikanhidrit ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonunun geçiş hallerinin B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla optimize edilmiş geometrilerinin (Şekil 68) bağ uzunlukları ve bağ mertebeleri de hesaplanarak onların kararlılıkları belirlenmiştir. Oluşan her iki geçiş halinin bağ uzunlukları ve bağ mertebeleri karşılaştırıldığında kararlı olan geçiş halinin endo geçiş halinin olduğu belirlenmiştir. Yani endo geçiş halindeki bağ uzunluğunun ekzo geçiş halinden kısa ve endo geçiş halindeki bağ mertebesinin ekzo geçiş halinden büyük olduğundan endo geçiş hali daha karardır.



Şekil 68. Geçiş hallerinin optimize edilmiş geometrileri (B3LYP/6-31+G(d,p)), bağ uzunlukları (Å) ve bağ mertebeleri (parantez içindekiler)

Furan ile maleikanhidrit molekülünün katılma reaksiyonu sonucu oluşan geçiş hallerinin kinetik parametreleri (ΔE^* , ΔH^* , ΔS^* , ΔG^*) hesaplanarak onların kararlılıkları araştırılmıştır.

Tablo 35. Furan ile maleikanhidritin katılma reaksiyonunun geçiş hallerinin kinetik parametreleri (aktivasyon enerjisi (ΔE^*), entalpi (ΔH^*), entropi (ΔS^*), serbest Gibbs enerjisi (ΔG^*)) (B3LYP/6-31+G(d,p))

Geçiş halleri	ΔE^* (kcal/mol)	ΔH^* (kcal/mol)	ΔS^* (cal/mol.K)	ΔG^* (kcal/mol)
TS (endo)	20,298	21,144	-45,757	34,686
TS (ekzo)	22,391	21,993	-45,923	34,787

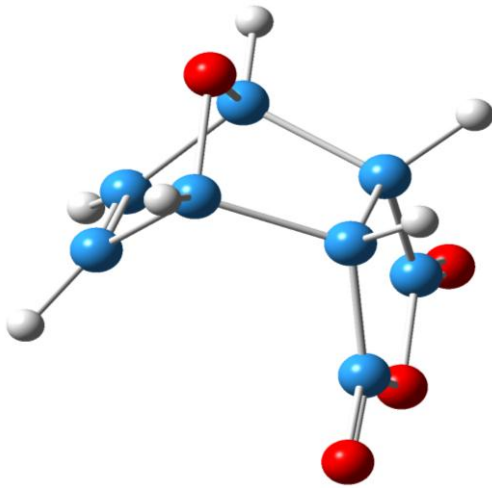
Teorik olarak hesaplanmış kinetik parametrelerin değerlerine göre gaz fazında aktivasyon enerjisi en düşük olan endo geçiş halidir. Dolayısıyla kinetik olarak en kararlı geçiş hali endo geçiş halidir.

Her bir reaksiyonun PES’de minimuma karşılık gelen reaksiyon ürünü belirlenerek katılma reaksiyonu sonucu oluşan ürünler B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla optimize edilmiştir (Şekil 69) ve bu metoddaki optimize edilmiş halleri kullanılarak da onların single point enerjileri B3LYP/6-311++G(d,p) ve CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) metodlarıyla hesaplanarak onların kararlılıkları karşılaştırılmıştır. Tablo 36’da elde edilen hesaplama sonuçlarına göre en kararlı ürünün ekzo ürün olduğu belirlenmiştir.

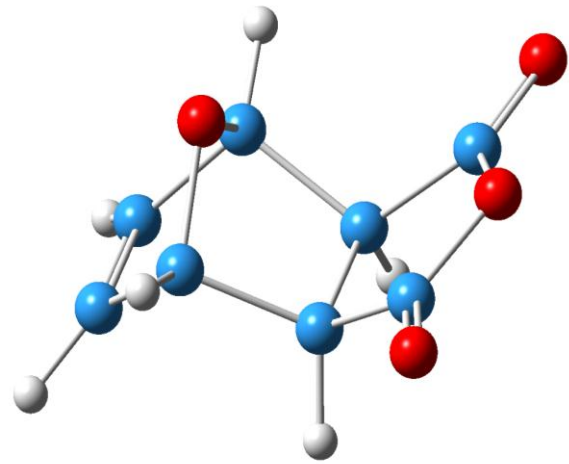
Tablo 36. Ürünlerin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri

Ürünler	Nispi Enerjiler (kcal/mol)			
	B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p)	^a CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p)	^b CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p)
Endo	2,298	2,351	0,772	0,532
Ekzo	0	0	0	0

(^aCPCM-B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) THF ortamında, ^bCPCM-B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) etanol ortamında)



Ürün (endo)



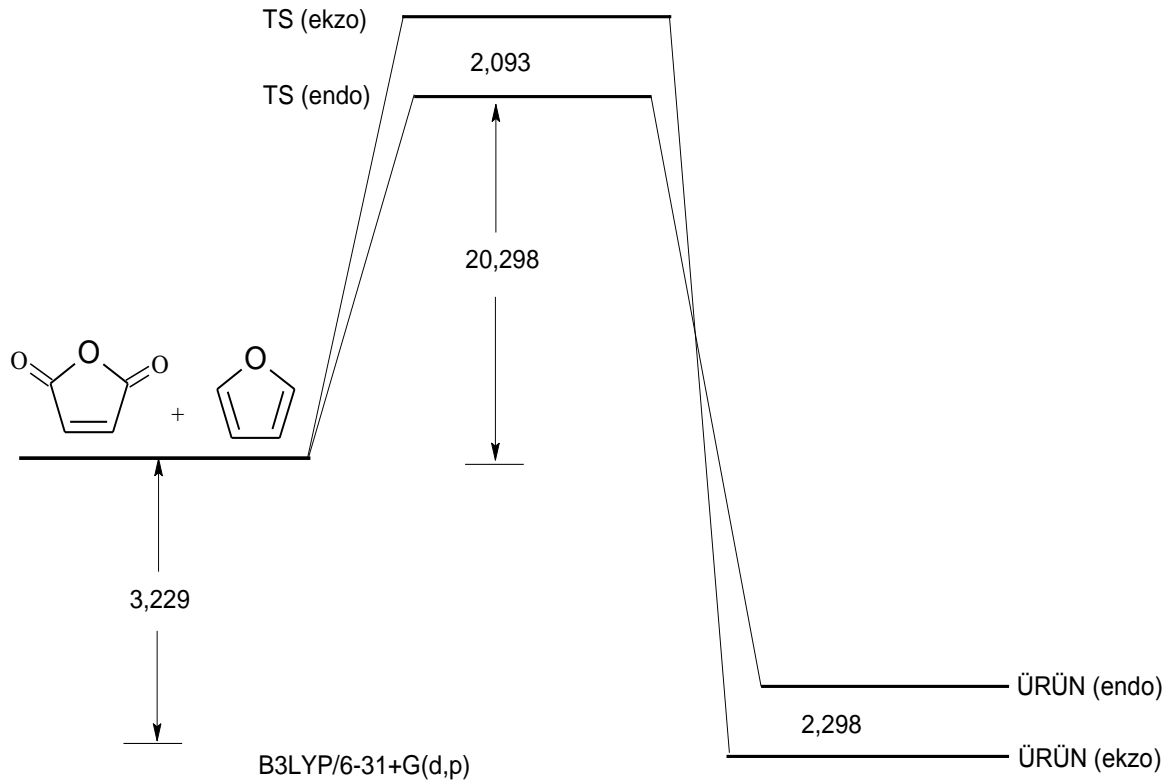
Ürün (ekzo)

Şekil 69. Ürünlerin optimize edilmiş geometrileri (B3LYP/6-31+G(d,p))

Tablo 37. Furan ile maleikanhidritin katılma reaksiyonunun geçiş hallerinin kinetik 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)
Endo	-0,931	-0,684	-49,112	16,233
Ekzo	-3,229	-1,591	-48,952	13,911

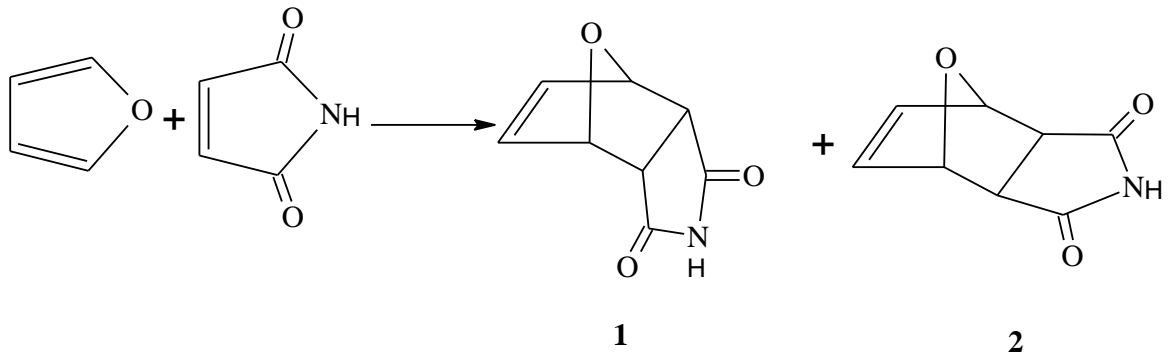
Bu tabloda maleikanhidrit ile furanın katılması sonucu oluşan ürünlerin termodinamik parametreleri verilmiştir. Teorik hesaplamalarla elde edilen sonuçlara göre reaksiyonun kinetik kontrol altında gerçekleştiği belirlenmiştir. Yani termodinamik ve kinetik parametrelere göre oluşması gereken ürünün endo ürün olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak geçiş hallerinin kararlılıkları ile ürünlerin kararlılıkları arasında bir paralellik yoktur (Şekil 70).



Şekil 70. Maleikanhidrit ile furanın Diels-Alder reaksiyonunun potansiyel enerji profili (kcal/mol)

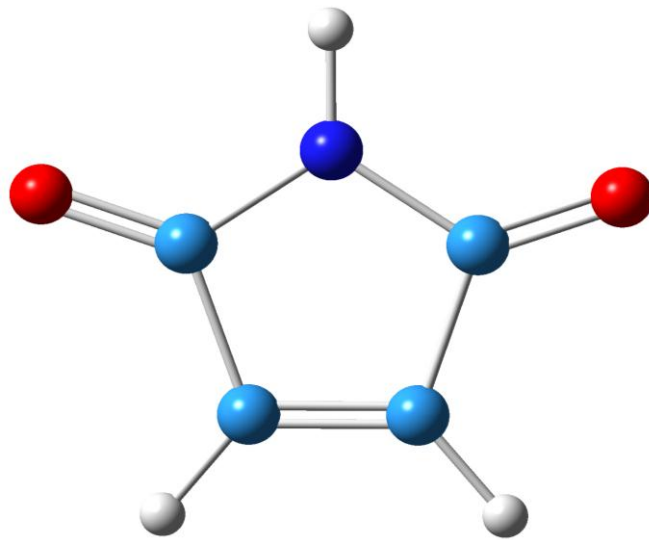
2.8.2. Furan ile Maleimitin Katılma Reaksiyonunun Kuantum Metodları Yardımıyla İncelenmesi

Furan ile maleimitin Diels-Alder reaksiyonu sonucu teorik olarak iki ürün oluşması mümkündür (Şekil 71). Fakat bu ürünlerden deneysel olarak yalnızca **2** stereoisomeri sentazlenebilmiştir[86]. Bu açıdan endo ürünün neden oluşmadığının nedenlerinin açıklanması ve yorumlanması reaksiyonun mekanizması ve stereokimyasını açıklamak için önemlidir. Ayrıca reaksiyonun potansiyel enerji yüzeylerinin(PES) hesaplanması ve stereokimyasal özelliklerinin belirlenmesi açısından geçiş hallerinin de geometrik ve elektron yapılarının kuantum kimyasal metodlarla incelenmesi de önem taşımaktadır.



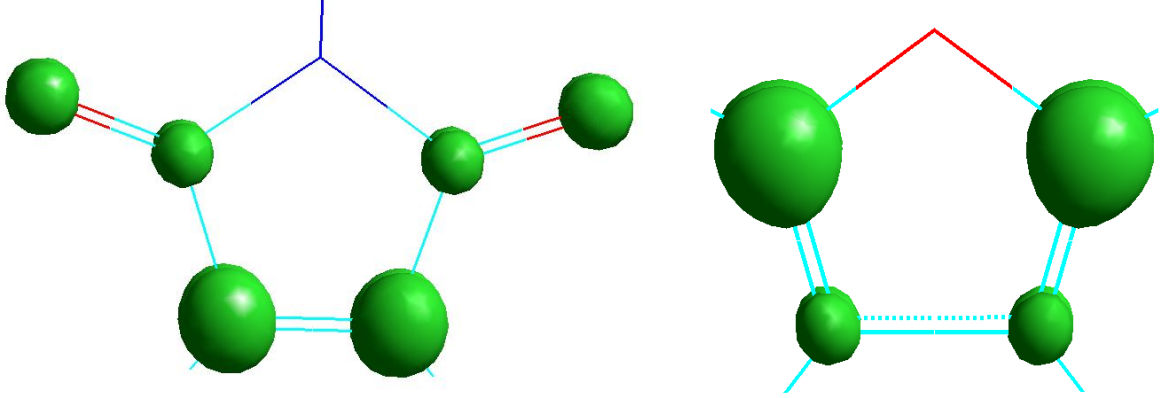
Şekil 71. Furan ile maleimitin Diels-Alder reaksiyonu

Maleimit ile siklopentadienin katılma reaksiyonunun mekanizmasını ve stereokimyasını ayrıntılı bir şekilde açıklamak için maleimitin yapısı B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla optimize edilerek onun geometrik ve elektron yapısı incelenmiştir(Şekil 72).



Şekil 72. Maleimit molekülünün optimize edilmiş geometrik yapısı (B3LYP/6-31+G(d,p))

Maleimit ile furan molekülünün katılma reaksiyonlarında her iki molekülün HOMO ve LUMO orbitallerinin etkileşimi B3LYP/6-31+G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(d,p) metodlarıyla incelenmiştir ve karşılıklı etkileşimin maleimit molekülünün LUMO orbitali ile furan molekülünün HOMO orbitalleri arasında gerçekleştiği belirlenmiştir.



Şekil 73. Maleimit molekülünün LUMO orbitalinin (solda) ve furan molekülünün HOMO orbitalinin (sağda) 3 boyutlu diyagramı (B3LYP/6-31+G(d,p))

Orbital etkileşimine göre moleküllerin HOMO ve LUMO orbitallerinin etkileşimi incelenmiştir ve maleimit orbitalinin LUMO orbitali (Şekil 73) ile furan molekülünün HOMO orbitalinin (Şekil 73) karşılıklı etkileşeceği belirlenmiştir. B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla yapılan hesaplamalarla elde edilen sonuçlara göre maleimit molekülünün orbital enerjileri ($E_{\text{HOMO}}=-0,291\text{eV}$ ve $E_{\text{LUMO}}=-0,117\text{eV}$) ve furan molekülünün orbital enerjileri ($E_{\text{HOMO}}=-0,237\text{eV}$ ve $E_{\text{LUMO}}=-0,004\text{eV}$) hesaplanmıştır. Bu iki molekülün orbitallerinin karşılıklı etkileşiminde $E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$ enerji farkı incelendiğinde maleimit molekülünün LUMO orbitali ile furan molekülünün HOMO orbitalinin etkileşmesinde meydana gelen $E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$ enerji farkının $0,120\text{eV}$ olduğu, maleimit molekülünün LUMO orbitali ile siklopentadien molekülünün HOMO orbitalinin etkileşmesinde meydana gelen $E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$ enerji farkının $0,287\text{eV}$ olduğu hesaplanmıştır. Yani $E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$ enerji farkının düşük olduğu durumdaki karşılıklı etkileşim daha kuvvetli olacağından dolayı maleimit molekülünün LUMO orbitali ile furan molekülünün HOMO orbitalleri karşılıklı etkileşirler.

Maleimit ile furanın katılma reaksiyonunun mekanizması ve stereokimyasının daha iyi anlaşılması için reaksiyonun PES'i B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla hesaplanmıştır ve IRC hesaplamalarıyla her bir katılma reaksiyonunun PES'de kritik noktaya karşılık gelen

geçiş halinin tam geometrik optimizasyonu aynı metotta yapılarak onların yapısı ve kararlılıkları incelenmiştir. Ayrıca bu metoddaki optimize geometriler kullanılarak onların single point enerjileri B3LYP/6-31+G(d,p) ve CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) metodlarıyla hesaplanmıştır.

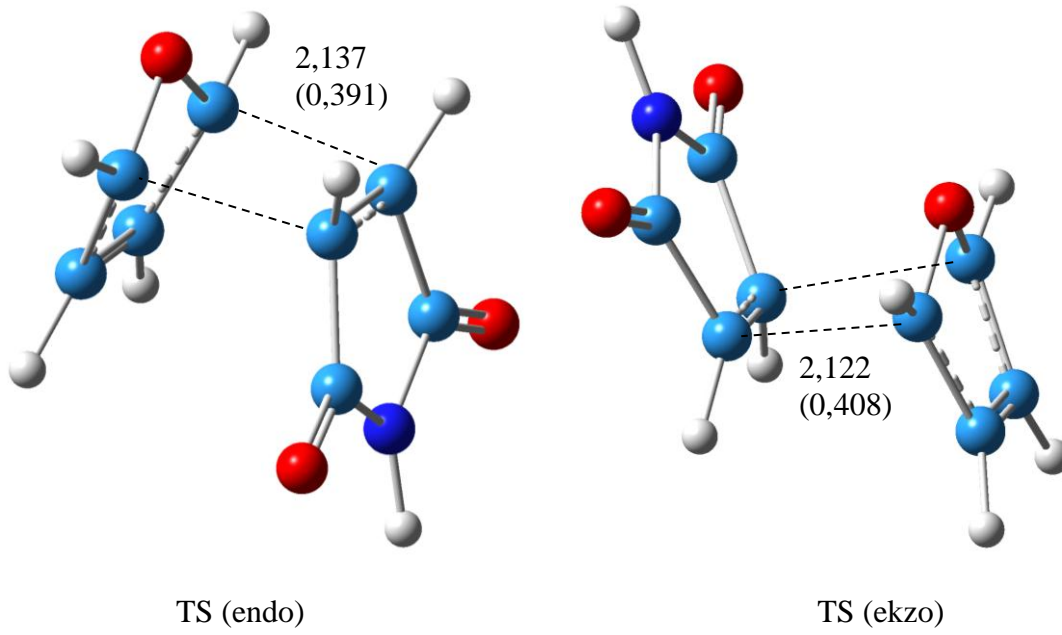
Tablo 38. Geçiş hallerinin DFT metodu ile hesaplanan nispi enerjileri

Geçiş Halleri	Nispi Enerjiler (kcal/mol)			
	B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p)	^a CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p)	^b CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p)
TS (endo)	0,173	0,244	0,059	0,111
TS (ekzo)	0	0	0	0

(^aCPCM-B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) benzen ortamında, ^bCPCM-B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) etanol ortamında)

Bu tabloda katılma reaksiyonu sonucu oluşan geçiş hallerinin 3 farklı metod ile hesaplanmış nispi enerjileri verilmiştir ve en kararlı geçiş halinin ekzo geçiş halinin olduğu belirlenmiştir.

Maleimit ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonunun geçiş hallerinin B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla optimize edilmiş geometrilerinin (Şekil 74) bağ uzunlukları ve bağ mertebeleri de hesaplanarak onların kararlılıkları belirlenmiştir. Oluşan her iki geçiş halinin bağ uzunlukları ve bağ mertebeleri karşılaştırıldığında kararlı olan geçiş halinin ekzo geçiş halinin olduğu belirlenmiştir.



Şekil 74. Geçiş hallerinin optimize edilmiş geometrileri (B3LYP/6-31+G(d,p)), bağ uzunlukları (Å) ve bağ mertebeleri (parantez içindekiler)

Furan ile maleimit molekülünün katılma reaksiyonu sonucu oluşan geçiş hallerinin kinetik parametreleri (ΔE^* , ΔH^* , ΔS^* , ΔG^*) hesaplanarak onların kararlılıkları araştırılmıştır.

Tablo 39. Furan ile maleimitin katılma reaksiyonunun geçiş hallerinin kinetik parametreleri (aktivasyon enerjisi (ΔE^*), entalpi (ΔH^*), entropi (ΔS^*), serbest Gibbs enerjisi (ΔG^*)) (B3LYP/6-31+G(d,p))

Geçiş halleri	ΔE^* (kcal/mol)	ΔH^* (kcal/mol)	ΔS^* (cal/mol.K)	ΔG^* (kcal/mol)
TS (endo)	22,237	21,643	-46,150	35,401
TS (ekzo)	22,083	21,490	-46,097	35,232

Bu tabloda maleimit ile furan molekülünün katılma reaksiyonunun geçiş hallerinin kinetik parametreleri verilmiştir. Teorik hesaplamalarla elde edilen sonuçlara göre en az aktivasyon enerjisine (22,083 kcal/mol) ekzo geçiş halinin sahip olduğu ve dolayısıyla en kararlı geçiş hali de ekzo geçiş halidir.

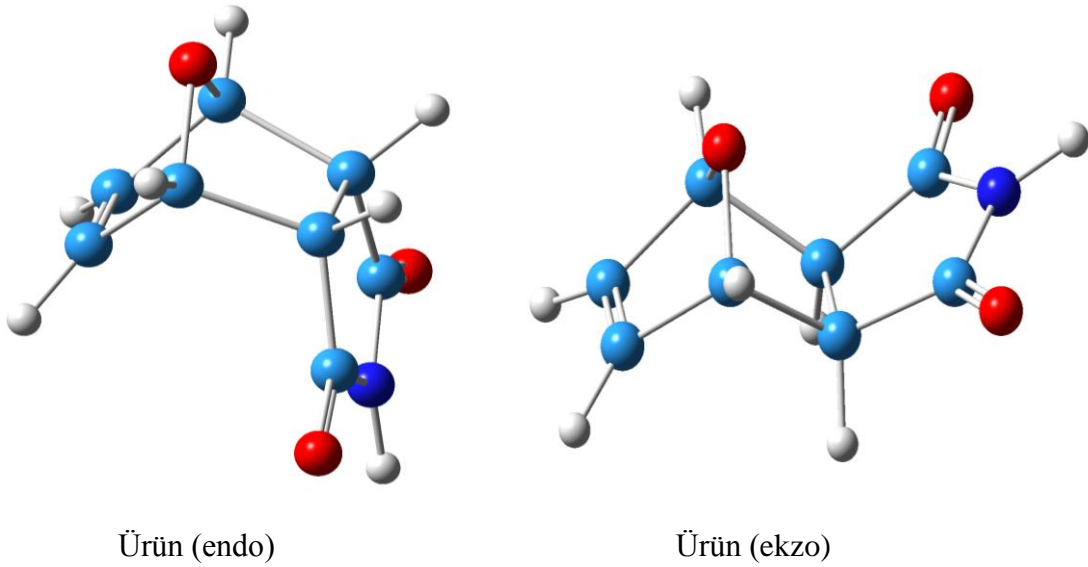
Her bir katılma reaksiyonunun PES’de minimuma karşılık gelen reaksiyon ürünü belirlenerek oluşan katılma ürünleri B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla optimize edilmiştir (Şekil 78) ve bu optimize geometriler kullanılarak da B3LYP/6-311++G(d,p) ve CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) metodlarıyla onların single point enerjileri hesaplanmıştır.

Tablo 40. 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)	^a CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p)	^b CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p) //B3LYP/6-31+G(d,p)
Endo	2,518	2,485	2,589	2,949
Ekzo	0	0	0	0

(^aCPCM-B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) benzen ortamında, ^bCPCM-B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) etanol ortamında)

Teorik olarak hesaplanmış her bir metodun sonuçlarına göre maleimit ile furanın Diels Alder reaksiyonunun ürünlerinden termodinamik olarak en kararlı ürünün ekzo ürün olduğu belirlenmiştir. Aynı şekilde sıvı ortamda da hesaplanmış sonuçlara göre yine ekzo ürünün en kararlı ürün olduğu belirlenmiştir.



Şekil 75. Ürünlerin optimize edilmiş geometrileri (B3LYP/6-31+G(d,p))

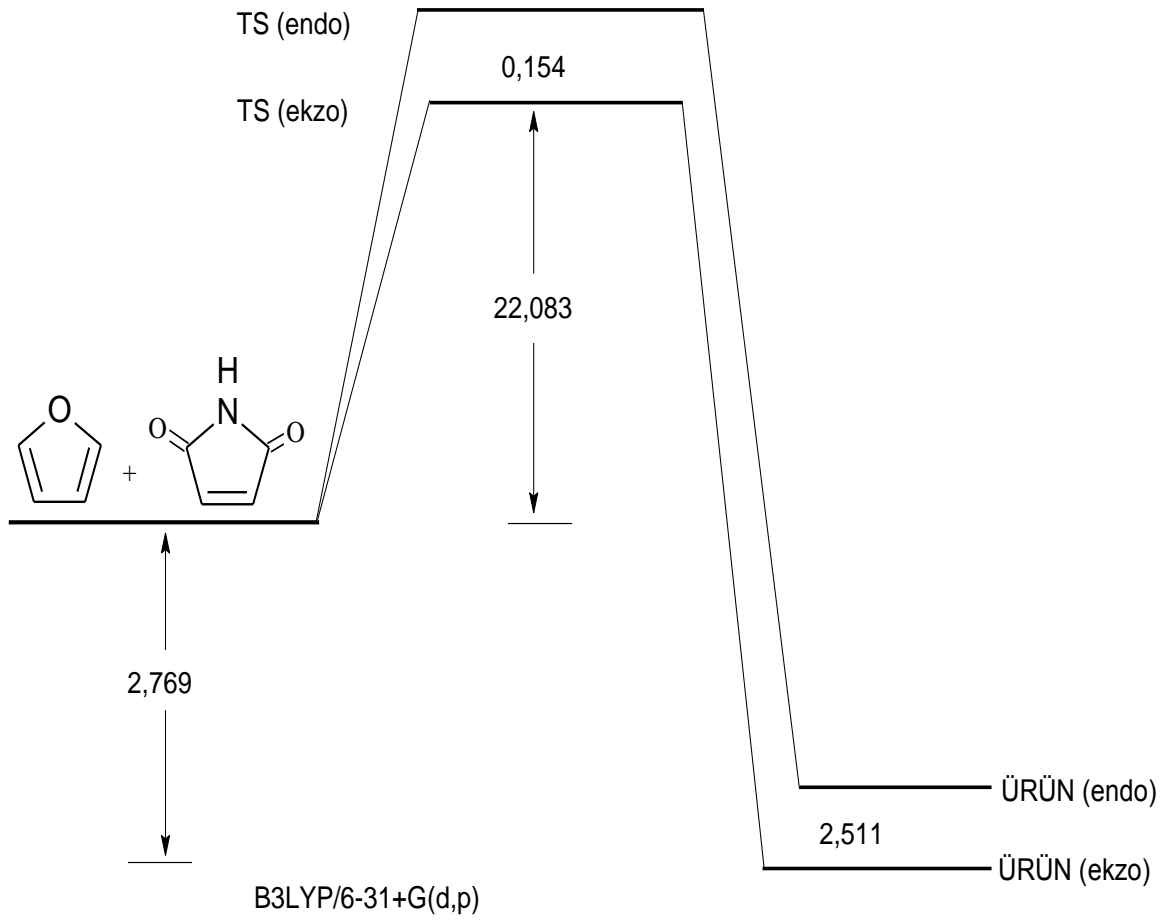
Furan ile maleimitin katılma reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerin termodinamik parametreleri de B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla hesaplanarak onların kararlılıkları incelenmiştir (Tablo 41).

Tablo 41. Furan ile maleimitin katılma 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)
Endo	-0,258	-0,851	-49,859	14,012
Ekzo	-2,769	-3,362	-49,676	11,446

Teorik olarak yapılan hesaplamalara göre maleimit ile furanın Diels-Alder reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerin termodinamik parametreleri Tablo 41’de verilmiştir ve reaksiyon enerjisi en düşük olan ürünün ekzo ürünü (-2,769 kcal/mol) olduğu belirlenmiştir.

Böylece bu katılma reaksiyonunun teorik araştırılması sonucu önemli sonuçlar elde edilmiştir. Reaksiyonun maleimit molekülünün HOMO orbitali ile furan molekülünün LUMO orbitallerinin karşılıklı etkileşmesi ile gerçekleştiği, teorik olarak yapılan hesaplamalara göre ekzo ürününün endo ürününden daha kararlı olduğu ve reaksiyon sonucu ekzo ürünün oluşması gerekmektedir. Ayrıca geçiş hallerinin kararlılıkları ile ürünlerin kararlılıkları arasında paralellik olduğu teorik hesaplamalarla bulunmuştur (Şekil 76). Yani reaksiyon hem termodinamik hem kinetik kontrol altında gerçekleşir. Deneysel olarak elde edilen sonuçlara göre de teorik hesaplamaların sonuçlarının uyumlu olduğu bulunmuştur.



Şekil 76. Maleimit ile furanın Diels-Alder reaksiyonunun potansiyel enerji profili (kcal/mol)

3. SONUÇLAR

1. Bisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dikarboksilik anhidrit ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonu sonucu oluşması mümkün olan geçiş hallerin ve ürünlerin geometrileri DFT/B3LYP metodlarıyla optimize edilerek onların kararlılıkları araştırılmıştır. Ayrıca reaksiyonun mekanizması, stereokimyası ve dienofilin yön seçiciliğini açıklamak için reaktantların piramitleşme parametreleri, elektron ve geometrik yapısı da araştırılmıştır. Elde edilen teorik hesaplamaların sonuçlarına göre reaksiyon merkezinin anhidrit çifte bağdan gerçekleştiği belirlenmiştir. Reaktantların HOMO ve LUMO orbitallerinin enerjileri de DFT/B3LYP metodlarıyla hesaplanarak onların karşılıklı etkileşimlerinin nasıl olacağı araştırılmıştır ve anhidrit molekülünün LUMO orbitali ile siklopentadien molekülünün HOMO orbitallerinin karşılıklı etkileştiği belirlenmiştir. Ayrıca reaksiyonun potansiyel enerji yüzeyi (PES) hesaplanarak geçiş halleri ile ürünler arasında paralellik olup olmadığı kontrol edilmiştir.

2. Bisiklo[2.2.2]okta-2,5-dien-2,3-dikarboksilik anhidrit ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonu sonucu oluşması mümkün olan geçiş halleri ve ürünlerin kararlılıkları hem gaz ortamında hem de sıvı ortamda kuantum kimyasal metodlarla araştırılmıştır. Ayrıca reaksiyonun potansiyel enerji yüzeyi de hesaplanarak reaksiyon ürünlerinden en yüksek oranda alınan syn,ekzo ürününün hem termodinamik hem de kinetik kontrol altında olduğu belirlenmiştir. Reaksiyon termodinamik ve kinetik parametreleri de DFT/B3LYP metoduyla hesaplanarak ürünlerin ve geçiş hallerinin kararlılıkları karşılaştırılmıştır.

3. Maleik anhidrit ile siklopentadien molekülünün katılma reaksiyonun teorik araştırılması sonucu oluşan geçiş hallerinin kararlılıkları karşılaştırıldığında endo geçiş halinin daha kararlı, ürünlerden ise ekzo ürünün daha kararlı olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla reaksiyonun kinetik kontrol altında gerçekleştiği ve anhidrit çifte bağının endo yönünde piramitleştiği belirlenmiştir. CPCM-B3LYP metoduyla yapılan sıvı ortamlardaki hesaplama sonuçlarının, gaz fazında yapılan hesaplama sonuçları ile paralellik gösterdiği belirlenmiştir. Teorik hesaplamalarla elde edilen sıvı ve gaz ortamdaki kinetik ve termodinamik parametrelerin sonuçların da birbiriyle uyumlu olduğu ve ekzo ürününün en kararlı ürün olduğu belirlenmiştir.

4. Siklopentadienin siklopentadien ile katılma reaksiyonu sonucu endo ve ekzo olmak üzere iki ürün oluşması mümkündür. Reaksiyon sonucu oluşan geçiş hallerinin kararlılıkları teorik hesaplamalarla karşılaştırıldığında endo geçiş halinin daha kararlı olduğu, reaksiyon ürününün de endo ürün olduğu literatürdeki deneysel sonuçlardan elde edilmiştir. Endo ürünün daha kararlı olmasının nedeninin Alder kuralından kaynaklandığı belirlenmiştir. Elde edilen teorik sonuçlara göre reaksiyonun kinetik kontrol altında gerçekleştiği ve elde edilen sonuçların da deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu belirlenmiştir.

5. Bisiklo[2.2.2]oktadien ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonu sonucu oluşması muhtemel geçiş hallerinden en kararlı olanı endo,endo geçiş hali olduğu ve reaksiyon sonucu da endo,endo ürününün oluştuğu belirlenmiştir. Dolayısıyla bu katılma reaksiyonunun kinetik kontrol altında gerçekleştiği teorik hesaplamalarla belirlenmiştir. Ayrıca bisiklo[2.2.2]oktadien molekülündeki çift bağların simetrik olduğu ve bu çift bağın ekzo piramitleştiği, siklopentadienin de bisiklo[2.2.2]oktadienin çift bağına endo yönünde katılması gerektiği teorik hesaplamalarla elde edilen sonuçlarla belirlenmiştir.

6. Norbornadien ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonu sonucu oluşan geçiş halleri ve ürünler DFT/B3LYP metoduyla incelenmiştir. Geçiş hallerinden endo,ekzo ve endo,ekzo geçiş hallerinin bağlanma şekillerinden dolayı reaksiyon sonucu aynı ürünü oluşturduğu belirlenmiştir. Deneysel olarak elde edilen ürünler incelendiğinde reaksiyonun kinetik kontrol altında gerçekleştiği belirlenmiştir. Teorik hesaplamalarla elde edilen sonuçların deneysel verilerle uyum halinde olduğu gözlemlenmiştir.

7. Homobarrelen ile siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonunun teorik olarak incelenmesi sonucu elde edilen sonuçlara göre endo,endo ürünlerinin oluştuğu belirlenmiştir. Homobarrelen molekülündeki çift bağların yapısı incelendiğinde bu çift bağların simetrik olmadığı belirlenmiştir. Ayrıca homobarrelenin yapısındaki her iki çift bağın da ekzo yönünde piramitleştiği ve katılmanın endo yönünde olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla endo,endo ürünlerin oluşması gerektiği belirlenmiştir. Ayrıca reaksiyon sonucu oluşan geçiş hallerinin ve ürünlerin yapı ve kararlılıkları incelendiğinde reaksiyonun kinetik kontrol altında gerçekleştiği belirlenmiştir. Teorik hesaplamalarla elde edilen sonuçların da deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.

8. Furan ile maleik anhidritin katılma reaksiyonunun teorik olarak araştırılması sonucu elde edilen sonuçlara göre maleik anhidrit molekülünün LUMO orbitali ile furan molekülünün HOMO orbitallerinin karşılıklı etkileştiği, maleik anhidritin yapısındaki çifte bağın endo yönünde piramitleştiği ve katılmanın çifte bağın ekzo yönünden olduğu belirlenmiştir. Teorik hesaplamalar sonucu da ekzo ürününün oluşması gerektiği belirlenmiştir. Ayrıca geçiş hallerinin kararlılıkları ile ürünlerin kararlılıkları karşılaştırıldığında bir paralellik olmadığı ve reaksiyonun termodinamik kontrol altında gerçekleştiği belirlenmiştir. Teorik olarak elde edilen bu sonuçlar ile deneysel verilerle karşılaştırıldığında da uyumlu olduğu belirlenmiştir.

9. Maleimit ile furan molekülünün Diels-Alder reaksiyonu sonucu oluşması mümkün olan geçiş hallerinin ve ürünlerin geometrileri DFT/B3LYP metodlarıyla optimize edilerek onların kararlılıkları araştırılmıştır. Elde edilen teorik verilere göre geçiş hallerinden ekzo geçiş halinin, ürünlerden de yine aynı şekilde ekzo ürününün kararlı olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla bu katılma reaksiyonu hem termodinamik hem de kinetik kontrol altında gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Ayrıca reaksiyonun termodinamik ve kinetik parametrelerinin incelenmesiyle elde edilen sonuçlara göre de ekzo ürününün oluşması gerektiği belirlenmiştir. Teorik olarak elde edilen bu sonuçların deneysel sonuçlarla karşılaştırıldığında uyum içinde olduğu gözlemlenmiştir.

4. ÖNERİLER

Gergin yapılı moleküllerin Diels-Alder reaksiyonlarının mekanizması ve stereokimyasının teorik olarak araştırılması bu reaksiyonların deneysel sonuçlarının kanıtlanması ve detaylı olarak açıklanması açısından oldukça önemlidir. Bu deneysel sonuçların teorik olarak detaylı bir şekilde açıklanabilmesi için reaktantların, geçiş hallerinin ve ürünlerin yapılarının incelenmesi de reaksiyon yolunun (IRC) belirlenmesi açısından önem taşımaktadır. Çünkü reaksiyon mekanizmasının incelenmesi için reaktantların, geçiş hallerinin ve ürünlerin yapılarının optimizasyonunun yapılması gerekmektedir. Günümüzde geçiş hallerinin deneysel olarak incelenmesi oldukça zor olduğundan dolayı kuantum kimyasal metodlarla onların teorik olarak incelenmesi önem kazanmaktadır. Bu noktada potansiyel enerji yüzeyi (PES) hesaplamaları reaksiyon sisteminin açıklanması açısından birçok bilgi barındırmaktadır. PES hesaplamaları yapılarak bu Diels-Alder reaksiyonlarının reaksiyon yollarının belirlenmesi mümkündür. Bundan dolayıdır ki deneysel çalışmaları tasdik etmek açısından teorik araştırmaların yapılması oldukça önem kazanmaktadır.

Gergin yapılı moleküllerin yapıları ile onların reaksiyon ortamındaki davranışları arasındaki bağıntıların ve yapı-özellik ilişkilerinin belirlenmesi, bu reaksiyonlar hakkındaki düşüncelerin daha da geliştirilmesi için önemlidir. Teorik araştırmaların yapılması söz konusu olan gergin yapılı moleküllerin Diels-Alder reaksiyonlarının mekanizmasının ve deneysel sonuçlarının açıklanmasına önemli katkılar sağlayacağı düşünülmektedir.

5. KAYNAKLAR

1. Hehre W. J., Radom L., Schleyer P. V. R., Pople J. A., *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley-Interscience, New York, 1986.
2. Bye, E., Schweizer, W.B. and Dunitz, J.D., J.Am.Chem.Soc., 104 (1982) 5893.
3. Eyring, H., Lin, S.H., *Basic Chemical Kinetics*, New York, 1980.
4. Melander, L.C.S. ve Saunders, W.H. Jr., *Reaction Rates of Isotopic Molecules*, New York, 1980.
5. Noorizadeh S. ve Maihami H., A theoretical study on the regioselectivity of Diels-Alder reactions using electrophilicity index, Journal of Molecular Structure (Theochem) 763 (2006) 133-144.
6. Paredes E., Brasca R., Kneeteman M. ve M.E. Mancini, A novel application of the Diels-Alder reaction: nitronaphthalenes as normal electron demand dienophiles, Tetrahedron, 63 (2007) 3790-3799.
7. Levine I.N., *Quantum Chemistry*, N.J., 2001.
8. Dantus M., *Femtosecond Transition-State Spectroscopy of Chemical Reactions*, Doktora Tezi, California, 1991.
9. Diels O., Alder K., *Synthesen in der hydroaromatischen Reihe*, Liebigs Ann. Chem.,98 (1928) 460.
10. Sakai S. ve Tomohiro O., Theoretical studies on the substituent effects for concerted and stepwise mechanism of the Diels-Alder reaction between butadiene and ethylene, Journal of Molecular Structure (Theochem), 685 (2004) 89-95.
11. Hershberg E.B. ve Ruhoff J. R., 1-3 Butadiene , Organic Syntheses, 2 (1943) 102.
12. Seebach, D., Maetzke, T. ve Klötzer, B. et al., Pyramidalization and reactivity of trigonal centers. X-ray crystal structure analysis of reagents for aminono acids synthesis,J.Am.Chem.Soc.,113(1991)1781-1786.
13. Ginsburg, D., Tetrahedron, 39 (1983) 2095(Review).
14. Garcia, J.I., Mayoral, J. A. ve Salvatella, L., Acc.Chem.Res., 33 (2000) 658(Review).
15. Hoethausen, M. ve Koch, W., Double-bond geometry in norbornene, sesquinorbornenes and related compounds: A high-level quantum chemical investigation, J. Phys. Chem., 897 (1993) 10021-10027.
16. Salem, L., Intermolecular orbital theory of the interaction between conjugated system 1: General theory, J. Am. Chem. Soc., 90 (1968) 543-552.

17. David, J. Griffiths Introduction to Quantum Mechanics, Prentice-Hall, New York, 1984.
18. <http://www.shodor.org/chemviz/overview/schroeq.html>, 12 Mayıs 2012.
19. Abbasoğlu (Abbasov), R., Gergin Kuruluğu Alkenlere Klor ve Bromun Elektrofilye Birleğume Reaksiyelerinin Mexanizminin ve Stereokimyeyinin Kvant-Kimyeyi, Doktora Habilitat, Bakü Devlet Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Bakü, 2009.
20. Csizmadia, I., Theory and practice of MO calculation of organic molecules, Amsterdam Elsevier, 1976.
21. Gramer, J., Essentials of computational chemistry, Theories and model, England: John Wiley, 2003.
22. Zabalov, M.V. Karlov, S.S. ve Lemenovskii, D.A. A DFT Investigation Alkyene Bromination Reactions, J. Org. Chem., 70 (2005) 9175-9184.
23. J.A. Pople ve R.K. Nesbet, Self-Consistent Orbitals for Radicals, J. Chem. Phys., 22 (1954) 571.
24. Avcı D., Melamin Diborat Molekölünün Moleköl Yapısının ve Titreşim Frekanslarının Teorik Olarak İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniv. Fen Bil. Enst., Sakarya, 2005.
25. Hoethausen, M. ve Koch, W., Double-bond geometry in norbornene, sesquinorbornenes and related compounds: A high-level quantum chemical investigation, J. Phys. Chem., 897 (1993) 10021-10027.
26. Ziegler, T., Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics, Chem. Rev., 91(1991) 651-667.
27. Hohenberg, P. ve Kohn, W., In homogeneous electron gas, Phys. Rev. B, 136 (1964) 864-871.
28. Kohn, W. ve Sham, L.J., Self-consistent equations including exchange and correlation effects, Phys. Rev. A, 140 (1965) 1133-1138.
29. Mueller, M.R., Fundamentals of Quantum Chemistry-Molecular Spectroscopy and Modern Electronic Structure Computations, Kluwer Academic Publishers, Hingham, MA, 265, USA., 2001.
30. van-Leeuwen, R., Kohn-Sham Potentials in Density Functional Theory, 1994.
31. Kurt, M., Bazı Metan (II) Benzimidazol Bileşiklerinin Yapılarının Kırmızıaltı Spektroskopisi Yöntemiyle Araştırılması ve 1,2-bis(4-pyridyl)ethane Molekölünün Titreşim Spektrumunun Teorik Olarak İncelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 106, Ankara, 2003.

32. Bahat, M., Kinazolin Molekülünün Kuvvet Alanının DFT B3LYP/6-31G* Tabanlı SQM Metodu ile Hesabı ve Bazı Hofmann-Tipi Komplekslerin Titreşimsel Spektroskopi ile İncelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2000.
33. Becke, A.D., Density-functional thermochemistry III. The role of exact exchange. Journal of Chemistry Physics, 98 (1993), 5648.
34. Kurosaki, Y., Ab initio molecular orbital study of $C_2H_4+Cl_2 = C_2H_4Cl_2$ reaction, J. Mol. Struct. (Theochem), 503 (2000) 231-240.
35. Kurosaki, Y., Potential energy surface for the $C_2H_4+Cl_2 = C_2H_4Cl + Cl$ reaction: ab initio molecular orbital study, J. Mol. Struct. (Theochem), 545 (2001) 225-232.
36. Pople, J. ve Beveridge, D., Approximate molecular orbital theory. New York: McGraw-Hill, (1970) 214.
37. Schaefer, H., The Electronic Structure of Atoms and Molecules., USA, 1972.
38. Wang, S.C. ve Tantillo, D.J., The Mechanism of Semibullvalene Bromination, Eur. J. Org. Chem., 3 (2006) 738-745.
39. 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.
40. Miertus S. ve Tomasi J., Approximate evaluations of the electrostatic free energy and internal energy changes in solution processes, Chemical Physics, 65,2 (1982) 239-245.
41. Li Hui, Jensen, Jan H., Improving the Efficiency and Convergence of Geometry Optimization with the Polarizable Continuum Model: New Energy Gradients and Molecular Surface Tessellation, J. Comput. Chem., 25,12 (2004) 1449-1462.
42. 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, J. Chem. Phys., 107 (1997) 3032-3041.
43. 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, 5 (1993) 799-805.
44. Barone V. ve Cossi M., Quantum Calculation of Molecular Energies and Energy Gradients in Solution by a Conductor Solvent Model, Journal of Physical Chemistry A, 102,11 (1998) 1995-2001.
45. Chipman D. M., Comparison of Solvent Reaction Field Representations, Theoret. Chem. Acc., 107 (2002) 80-89.

46. Florian J. ve Warshel A., Phosphate Ester Hydrolysis in Aqueous Solution: Associative versus Dissociative Mechanisms, Journal of Physical Chemistry B, 102,4 (1998) 719-734.
47. Florian J., Strajbl M. ve Warshe A., Conformational Flexibility of Phosphate, Phosphonate, and Phosphorothioate Methyl Esters in Aqueous Solution, Journal of the American Chemical Society, 120,31 (1998) 7959-7966.
48. Davidson N., Stastical Mechanics, McGraw-Hill New York, 1962.
49. Green F. J., Majumdar D. ve Leszczynski J., Conformational Studies on Parathion, Int. Jour. of Quantum Chemistry, 106 (2006) 2356-2365.
50. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Montgomery J. A. Jr., 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., 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 03W (Revision B.04), Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
51. Foresman B. J., Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods 2nd Edition, Gaussian, Inc., Pittsburgh, 1996.
52. Florian J., Strajbl M. ve Warshe A., Conformational Flexibility of Phosphate, Phosphonate, and Phosphorothioate Methyl Esters in Aqueous Solution, Journal of the American Chemical Society, 120,31 (1998) 7959-7966.
53. Gunsteren, W. ve Berendsen, H., Computer Simulation of Molecular Dynamics-Methodology, Applications and Perspectives in Chemistry, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 29 (1990) 992-1023.
54. Abbasoğlu, R., Gergin Yapılı Alkenlere Brom ve Klorün Elektrofilik Katılma Reaksiyonlarının Mekanizma ve Stereokimyasının Kuantum Kimyasal Metodlarla İncelenmesi, Profesörlük Tezi, Trabzon-Bakü, 2009.
55. Olah, G., Halonium Ions, New York: Wiley-Interscience, 1975, 190.
56. Bojin, D.M. ve Tantillo, J.D., Nonclassical Carbocations as C-H Hydrogen Bond Donors, J. Phys. Chem. A, 110 (2006) 4810-4816.

57. Cecchi, A., Bartalucci, G. ve Chiappe C., Competing Kinetic Pathways in the Bromine Addition to Allylic Ethers in 1,2-Dichloroethane: Opposite Temperature Effects, Inter. J. Chem. Kinetics, 39 (2007) 197-203.
58. Chiappe, C., Lenoir, D. ve Pomelli, C.S., Influence of alkene structure on the stability, of alkene-Br₂ complexes: Effect of chlorine substitution, Phys. Chem. Chem. Phys., 6 (2004) 3235-3240.
59. Chiappe, C. Pomelli, C. S. ve Lenoir, D., The first intermediates in the bromination of bicyclo[3.3.1]nonylidenebicyclo[3.3.1]nonane, combination of experiments and theoretical results, J.Molecular Modeling, Springer, 12 (2006) 631-639.
60. Herges, R., Papafliopoulos A. ve Hess K., cis-Bromination of Alkynes without Cationic Intermediates, Angew. Chem. Int. Ed., 44 (2005) 1412-1416.
61. Kurosaki, Y., Ab initio molecular orbital study of C₂H₄+Cl₂ = C₂H₄Cl₂ reaction, J. Mol. Struct. (Theochem), 503 (2000) 231-240.
62. Kurosaki, Y., Potential energy surface for the C₂H₄+Cl₂ = C₂H₄Cl + Cl reaction: ab initio molecular orbital study, J. Mol. Struct. (Theochem), 545 (2001) 225-232.
63. Smith, B.W., Nature of the 2-Bicyclo[3.2.1]octanyl and 2-Bicyclo[3.2.2] nonanyl Cations, J. Org. Chem., 66 (2001) 376-380.
64. Teberkidis, V. ve Sigalas, M., Density functional study of potential energy surfaces and relative stabilities of halogenium cations of ethylene and cyclopentenes, Tetrahedron, 58 (2002) 6171-6178.
65. Wang, S.C. ve Tantillo, D.J., The Mechanism of Semibullvalene Bromination, Eur. J. Org. Chem., 3 (2006) 738-745.
66. Werstiuk, N. ve Muchall, M., The structure of the 2-norbornyl cation: The complex and beyond, J. Phys. Chem. A, 104 (2000) 2054-2060.
67. Werstiuk, N. ve Wang, Yi-G., An atoms in molecules and electron localization function computational study on the molecular structure of the 6-tricyclo[3.2.1.0 2,4]octyl cation, J. Phys. Chem. A, 105 (2001) 11515-11523.
68. Margetic, D., Williams, R. V. ve Warren R., Pyramidalized Olefins: A DFT Study of the Homosquinorbornene and Sesquibicyclo[2.2.2]octene, J. Org. Chem. 68 (2003) 9186-9190.
69. Vazquez, S. ve Camps, P., Chemistry of pyramidalized alkenes, Tetrahedron, 61 (2005) 5147-5208.
70. Steinfeld, J., Francisco J. ve Hase, W., Chemical Kinetics and Dynamics, New Jersey: Upper Saddle River, 1999.

71. Mastryukov, V. ve Baggs, J., Pyramidalized alkenes: Theory and experiment, Structural chemistry, 11 (2000) 97-103.
72. Mastryukov, V., Chen, K-H. ve Allinger, L.N., Pyramidalized Cycloalkenes (Cyclohexene, Cycloheptene, and cis-Cyclooctene): An MM4 and ab Initio Study, J. Phys. Chem., 115 (2001) 8562-8566.
73. Maksic, M., Antol, I. ve Margetic, D. et al., Syn-Sesguinorbornenyl carbocations and their boron analogues: An abinitio and DFT study, J. Chem. Soc., Perkin Trans., 2 (2002) 2057-2063.
74. Randan, N., Radon-Row N. ve Caramella, P., Nonplanar alkenes and carbonyls: A molecular distortion which parallels addition stereoselectivity, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 2436-2438.
75. Balci, M., Bourne, S. ve Menzek, A. et al., Synthesis and structure of new systems containing pyramidalized double bonds, J. Chem. Cryst., 25 (1995) 108-116.
76. Can, H., Zahn, D. ve Balci, M. et al., The influence of heteroatoms on the extent of double bond pyramidalization, Eur. J. Org. Chem., (2003) 1111-1117.
77. Morokuma, G., Nonplanarity of Π systems. An ab initio study of norbornene and norbornadiene, Tetrahedron Lett., 21 (1980) 4445-4448.
78. Sauens, R. ve Haris, J., A computational study of tetrahedrene: strained alkene or bicarbene, J. Org. Chem., 66 (2001) 7951-7954.
79. Edman J.R. ve Simmons H.E., Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dikarboksilik anhidrit, J.Org. Chem., 33 (1968) 3808.
80. Seebach, D., Maetzke, T. ve Klötzer, B. et al., Pyramidalization and reactivity of trigonal centers. X-ray crystal structure analysis of reagents for aminono acids synthesis, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 1781-1786.
81. Williams R. V., Todime M. M. R., Enemark P., van der Helm D., Rizvi S. K., Unusual Stereoselectivity in the Diels-Alder Addition of Cyclopentadiene with the Bicyclo[2.2.2]octene Nucleus, J.Org.Chem., 58 (1993) 6740-6744.
82. Stephenson, L.M., Smith, D.E. ve Current, S.P., Endo preference in the Diels Alder cycloaddition of butadiene and maleic anhydride, J.Org.Chem., 47 (1982) 4171-4173.
83. Fox, M.A., Cardona, R. ve Kiwiet, N.J., Steric effects vs. secondary orbital overlap in Diels Alder reactions. MNDO and AM1 studies, J.Org.Chem., 52 (1987) 1469-1474.
84. Stille, J.K. ve Frey, D.A., The Diels-Alder adduct of norbornadien and cyclopentadiene, J. Am. Chem. Soc., 81 (1959) 4273-4275.
85. Woodward, R. B. ve Baer, H., The Reaction of Furan with Maleic Anhydride, J. Am. Chem. Soc., 70 (1948) 1161.

86. Kwart, H. ve Burchuk, I., Isomerism and adduct stability in the Diels-Alder reaction. I. Adducts of furan and maleimide, J. Am. Chem. Soc., 74 (1952) 3094-3097.

ÖZGEÇMİŞ

Abdurrahman ATALAY, 1987 yılında Trabzon'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Trabzon'da tamamladı. 2005-2006 eğitim-öğretim yılında KTÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya lisans eğitimine başladı. 2010 yılında bu bölümden "Kimyager" ünvanını alarak mezun oldu. Aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisansa başladı. İyi derecede İngilizce bilmektedir.