

**T.C
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**BAZI GERİLİMLİ HALKALI ALLENLERİN VCD VE NMR
SPEKTRUMLARININ HESAPSAL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DERYA ATEŞ TEZER

Balıkesir, Ocak-2011

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

BAZI GERİLİMLİ HALKALI ALLENLERİN VCD VE NMR
SPEKTRUMLARININ HESAPSAL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DERYA ATEŞ TEZER

Tez Danışmanı: Doç.Dr. Akın AZİZOĞLU

Sınav Tarihi: 28.01.2011

Jüri Üyeleri: Doç.Dr. Akın AZİZOĞLU (BAÜ-Danışman)

Yrd.Doç.Dr. Onur TURHAN (BAÜ)

Yrd.Doç.Dr. Tayfun UZUNOĞLU (BAÜ)

Enstitü Yönetim Kurulunun tarih sayılı oturumunun
nolu kararı ile Mezun olmuştur.

Balıkesir, Ocak-2011

ÖZET

BAZI GERİLİMLİ HALKALI ALLENLERİN VCD VE NMR SPEKTRUMLARININ HESAPSAL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

Derya ATEŞ TEZER
Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Kimya Anabilim Dalı

(Yüksek Lisans Tezi/Tez Danışmanı: Doç.Dr. Akın AZİZOĞLU)

Balıkesir, 2011

Gerilimli halkalı allenler, son yıllarda organik ve hesapsal kimyacıların oldukça çok ilgisini çekmektedir. Gerilimli halkalı allenlerin sentezi ve yakalanması oldukça zordur. Bu nedenle, halkalı allenler hakkındaki bilgilerimiz yapılan deneysel çalışmaların yanında, son yıllarda gelişmekte olan hesapsal metodların sonuçlarına da dayanmaktadır.

Çalışılacak moleküllerin geometrileri, Gauss View 3.0 adlı bilgisayar programının yardımıyla hazırlanmıştır. Teorik hesaplamalar, GAUSSIAN03W programı kullanılarak yapılmıştır.

İlk aşamada semi empirik, DFT, Ab-initio ve Möller Plesset yöntemleri ile gerilimli ve gerilimsiz allen bileşiklerinin geometrileri ile ilgili hesaplamalar yapıldı. Elde edilen sonuçlar, ilgili literatürlerden alınan deneysel değerler ile karşılaştırılmıştır. Gerilimsiz allen bileşiklerinin bağ uzunluğu ve bağ açılarını hesaplamada RBPW91/6-311+g(d,p) yönteminin deneysel sonuçlara uygunluk içinde olduğu tepsil edilmiştir. Genel olarak, DFT yöntemlerinden BLYP bağ açısı ve uzunluğu hesaplamada oldukça kötü sonuçlar vermiştir.

Daha sonra gerilimli ve gerilimsiz allen bileşikleri ile NMR değerleri DFT, ab-initio yöntemleri kullanılarak hesaplanmıştır. Gerilimli allen bileşiklerinde RMPW1PW91/6-311+G(d,p) yönteminin deneysel değere yakın sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. Gerilimli allen bileşiklerinde ise, sadece 1,2-siklononadien bileşiğinin deneysel değerleri literatürden bulunabilmiştir. Bu bileşik için en uygun olan yöntemin RMPW1PW91/6-311+G(d,p) olduğu görülmüştür. Genel olarak HF/6-31G(d) düzeyinde yapılan NMR hesaplamaları başarısız sonuçlar vermiştir.

Son olarak gerilimli allen bileşiklerinin VCD hesaplamaları RB3LYP/6-311+G(d,p) yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

ANAHTAR SÖZCÜKLER: Allen / Gerilim / Reaktif Ara Ürün / Hesapsal Organik Kimya / DFT / HF / Ab-initio / Semi-empirik metotlar / MP

ABSTRACT

THE VCD AND NMR SPECTRA OF SOME STRAINED CYCLIC ALLENES INVESTIGATED BY COMPUTATIONAL METHODS

Derya ATEŞ TEZER

Balıkesir University, Institute of Science, Department of Chemistry

(M.Sc. Thesis / Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Akın AZİZOĞLU)

Balıkesir-Turkey, 2011

Recently, strained cyclic allenes have been received considerable interest by organic and computational chemists. Their synthesis and trapping is quite difficult. Due to that, our knowledge about the cyclic allenes are based on the results of computational methods developed in recent years besides the experimental studies.

The geometries of studied molecules were prepared by Gauss View 3.0 computer program. The theoretical calculations have been done by using GAUSSIAN03W computer program.

At first step, the geometries of the strained and the unstrained cyclic allenes are calculated with semi empirical, DFT, Ab-Initio and Möller Plesset methods. The results are compared to the experimental data taken from the relevant literature. It's determined that the RBPW91/6-311+g(d,p) method is in good agreement with experimental results, on the subject of computation of the length and the angle of the unstrained cyclic allene. Generally, the BLYP, which is one of the DFT methods, usually gives poor results.

Afterward, the strained and the unstrained allene composites and the NMR rates are calculated using the DFT, Ab-Initio methods. The RMPW1PW91/6-311+G(d,p) method gives proximal rates to the empirical results, on the unstrained cyclic allene. Only the experimental data of the 1,2-siklononadien strained cyclic allene are found in the literature. It's observed that the most convenient method for this composite is RMPW1PW91/6-311+G(d,p). The NMR computations done in the degree "HF/6-31G(d)" usually give poor results.

Finally, the VCD computations of the strained cyclic allene composites are done carried out the RB3LYP/6-311+G(d,p) method.

KEYWORDS: Allene / Strain / Reactive Intermediate / Computational Organic Chemistry / DFT / HF / Ab-initio / Semi-empirical Methods

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SEMBOL LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ	x
TABLO LİSTESİ	xi
ÖNSÖZ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	2
2.1. HESAPSAL KİMYA	2
2.1.1. Hesapsal Kimyanın Tarihçesi	3
2.1.2. Hesapsal Kimyada Kavramlar	5
2.1.3. Hesapsal Kimyada Kullanılan Yöntemler	6
2.1.4. Semi-Empirik Yöntemler	7
2.1.5. PM3 Yöntemi	7
2.1.6. MNDO Yöntemi	8
2.1.7. Ab İnitio Yöntemleri	8
2.1.8. HF Yöntemi	9
2.1.9. Möller Plesset Düzensizlik Teorisi (MP2)	10
2.1.10. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT veya DFT)	11
2.1.11. Temel Setler	13

2.2. NMR	15
2.2.1. Kimyasal Kayma	16
2.2.2 Spin Spin Etkileşimi	19
2.2.3. ¹³ C-NMR Spektroskopisinde Kimyasal Kayma	19
2.3 VCD	20
2.3.1. VCD'nin Gelişimi	21
2.3.2. VCD Spektrumunun Uygulamaları	21
2.4. ALLENLER	22
2.4.1 Gerilimli Halkalı Allenler	24
2.4.2. Bisiklik Allenler	27
3. ARAÇLAR ve YÖNTEMLER	29
3.1. Kullanılan Bilgisayar Programları	29
3.1.1. GAUSSIAN 03W	29
3.1.2. Gauss View 3.0	30
3.2. Kullanılan Bilgisayar Donanımları	31
4. TARTIŞMA ve SONUÇ	32
4.1. Gerilimsiz Allenlerin Geometrik Yapılarına ait Deneysel Verilerin Teorik Verilerle Karşılaştırılması	33
4.1.1. 1,2-Propadien Bileşiğinin Bağ Uzunluğu ve Bağ Açılı Üzerine Çalışma	34
4.1.2. 1-Kloro-1,2-Propadien Bileşiğinin Bağ Uzunluğu ve Bağ Açılı Üzerine Çalışma	36
4.1.3. 1,1-Difloro-1,2-Propadien Bileşiğinin Bağ Uzunluğu ve Bağ Açılı Üzerine Çalışma	38

4.1.4. 1,3-Difloro-1,2-Propadien Bileşiminin Bağ Uzunluğu ve Bağ Açılımları Üzerine Çalışma	41
4.1.5. 1,2-Bütadien Bileşiminin Bağ Uzunluğu ve Bağ Açılımları Üzerine Çalışma	43
4.1.6. 3-Metil-1,2-Bütadien Bileşiminin Bağ Uzunluğu ve Bağ Açılımları Üzerine Çalışma	46
4.1.7. 3-Metoksi-1,2-Propadien Bileşiminin Bağ Uzunluğu ve Bağ Açılımları Üzerine Çalışma	50
4.1.8. 3-Metilsülfür-1,2-Propadien Bileşiminin Bağ Uzunluğu ve Bağ Açılımları Üzerine Çalışma	54
4.1.9. Gerilimsiz Allenlerin Bağ Uzunluklarının Hesaplanmasında Kullanılan Teorik Yöntemlerin Genel Değerlendirmesi	58
4.1.10. Gerilimsiz Allenlerin Bağ Açılımlarının Hesaplanmasında Kullanılan Teorik Yöntemlerin Genel Değerlendirmesi	62
4.2. Halkalı Allenlerin Teorik Yöntemlerle Elde Edilen Bağ açısı ve Dihedral Açısının Değerleri	66
4.2.1. 1,2-Siklobütadien, 1,2-Siklopentadien ve 1,2-Sikloheksadien Bileşiklerinin Bağ açısı ve Dihedral Açısı Değerleri.	67
4.2.2. 1,2-Sikloheptadien, 1,2-Siklooktadien ve 1,2-Siklononadien Bileşiklerinin Bağ açısı ve Dihedral Açısı Değerleri	69
4.3. Gerilimsiz Allenlerin NMR Verilerinin Teorik Verilere Karşılaştırılması	71
4.3.1. 1,2-Propadien Bileşiminin NMR Kimyasal Kayma Değerleri Üzerine Çalışma	72
4.3.2. 1-Bromo-1,2-Propadien Bileşiminin NMR Kimyasal Kayma Değerleri Üzerine Çalışma	73
4.3.3. 1,1-Difloro-1,2-Propadien Bileşiminin NMR Kimyasal Kayma Değerleri Üzerine Çalışma	75

4.3.4. 1,3-Difloro-1,2-Propadien Bileşiminin NMR Kimyasal Kayma Değerleri Üzerine Çalışma	76
4.3.5. 1,2-Bütadien Bileşiminin NMR Kimyasal Kayma Değerleri Üzerine Çalışma	78
4.3.6. 3-Metil-1,2-Bütadien Bileşiminin NMR Kimyasal Kayma Değerleri Üzerine Çalışma	79
4.3.7. 3-Metoksi-1,2-Propadien Bileşiminin NMR Kimyasal Kayma Değerleri Üzerine Çalışma	81
4.3.8. 3-Metilsülfür-1,2-Propadien Bileşiminin NMR Kimyasal Kayma Değerleri Üzerine Çalışma	82
4.3.9. Çalışılan Bileşiklerin NMR Kimyasal Kayma Hesaplamalarının Deneysel Değerler ile Karşılaştırılması	83
4.4. Halkalı Allenlerin NMR Değerleri Üzerine Çalışma	86
4.4.1. 1,2-Siklobütadien Bileşiminin NMR Kimyasal Kayma Değerleri Üzerine Çalışma	87
4.4.2. 1,2-Siklopentadien Bileşiminin NMR Kimyasal Kayma Değerleri Üzerine Çalışma	88
4.4.3. 1,2-Sikloheksadien Bileşiminin NMR Kimyasal Kayma Değerleri Üzerine Çalışma	89
4.4.4. 1,2-Sikloheptadien Bileşiminin NMR Kimyasal Kayma Değerleri Üzerine Çalışma	91
4.4.5. 1,2-Siklooktadien Bileşiminin NMR Kimyasal Kayma Değerleri Üzerine Çalışma	92
4.4.6. 1,2-Siklononadien Bileşiminin Kimyasal Kayma Değerleri Üzerine Çalışma	93
4.5. Gerilimsiz Allenlerin Farklı Teorik Yöntemler Kullanılarak VCD Hesaplamalarının Karşılaştırılması	96

4.5.1. 1,3-Difloro-1,2-Propadien Bileşiminin VCD Hesaplamaları Üzerine Çalışma	97
4.5.2. 1-Kloro-3-Floro-1,2-Propadien Bileşiminin VCD Hesaplamaları Üzerine Çalışma	99
4.5.3. 1-Bromo-3-Floro-1,2-Propadien Bileşiminin VCD Hesaplamaları Üzerine Çalışma	101
4.6. Gerilimli Allenlerin B3LYP/6-311+g(d,p) Yöntemi Kullanılarak Yapılan VCD Hesaplamaları	103
KAYNAKLAR	105

SEMBOL LİSTESİ

Sembol	Tanımı
HF	: Hartree-Fock
MO	: Moleküler orbital
B3LYP	: Becke 3 parameter functional and Lee, Yang, Parr correlation functional
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density functional theory)
PM3	: Parametric method number 3
MNDO	: Modified neglect of diatomic overlap
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry)
¹³ C-NMR	: Karbon 13 Nükleer Manyetik Rezonans
¹ H-NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans
BLYP	: Becke Lee Yang Parr
VCD	: Vibrational Circular Dicroizm
MP	: Möller Plesset perturbation theory
TMS	: Tetra metil Silan
MM	: Moleküler mekanik
QM	: Kuantum Mekaniği
% O.S.	: Ortalama yüzde sapma
AM1	: Austin model 1
SCF	: Self Consistent Field

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 1.1	Dienlerin sınıflandırılmaları	1
Şekil 2.1	δ Ölçeği ve τ Ölçeğinin Gösterimi	18
Şekil 2.2	Genel bir Allen Yapısı	22
Şekil 2.3	Optikçe Aktif bir Allenin Enantiyomerik Şekilleri	22
Şekil 2.4	Allenin π -bağı	23
Şekil 2.5	DFT/B3LYP/6-311+G(d,p) Metodu ile Geometrik ve Enerji Değerleri Hesaplanan Halkalı Allenler	25
Şekil 2.6	Halkalı Allenler için Twist, Torsiyonal ve Deformasyon Açılıarı	26
Şekil 4.1	Çalışılan Lineer Allenlerin Yapıları	33
Şekil 4.2	Çalışılan Gerilimli Allenlerin Yapıları	66
Şekil 4.3	Gerilimli Allen Moleküllerinin B3LYP/6-311+G(d,p) Yöntemiyle Optimize Edilmiş Geometrileri	70
Şekil 4.4	Teorik NMR Değerleri ile Hesaplanan Lineer Allen Yapıları.	71
Şekil 4.5	Çalışılan Halkalı Allen Bileşikleri	86
Şekil 4.6	Gerilimli Allen Moleküllerinin ^{13}C -NMR Spektrumları	95
Şekil 4.7	VCD ile Çalışılan Lineer Allenlerin Yapıları	96
Şekil 4.8	Gerilimli Allenlerin B3LYP/6-311+G(d,p) yöntemi Kullanılarak Yapılan VCD Spektrumları	104

TABLO LİSTESİ

Tablo No	Tablo Adı	Sayfa No
Tablo 2.1	DFT/B3LYP/6-311+G(d,p) metodu ile hesaplanan halkalı allenlerin geometrik ve enerji değerleri.	25
Tablo 4.1	1,2-Propadien bileşiğinin semi-empirik, DFT ve ab-initio metotlarıyla hesaplanmış bağ uzunluğu ve bağ açıları değerleri ve bunların deneysel değerlerden sapmaları.	34
Tablo 4. 2	1-Kloro-1,2-propadien bileşiğinin semi-empirik, DFT ve ab-initio metotlarıyla hesaplanmış bağ uzunluğu ve bağ açıları değerleri ve bunların deneysel değerlerden sapmaları.	36
Tablo 4. 3	1,1-Difloro-1,2-propadien bileşiğinin semi-empirik, DFT ve ab-initio metotlarıyla hesaplanmış bağ uzunluğu değerleri ve bunların deneysel değerlerden sapmaları.	38
Tablo 4. 4	1,3-Difloro-1,2-propadien bileşiğinin semi-empirik, DFT ve ab-initio metotlarıyla hesaplanmış bağ uzunluğu ve bağ açıları değerleri ve bunların deneysel değerlerden sapmaları.	41
Tablo 4. 5	1,2-bütadien bileşiğinin semi-empirik, DFT ve ab-initio metotlarıyla hesaplanmış bağ uzunluğu değerleri ve bunların deneysel değerlerden sapmaları.	43
Tablo 4. 6	3-Metil-1,2-bütadien bileşiğinin semi-empirik, DFT ve ab-initio metotlarıyla hesaplanmış bağ uzunluğu değerleri ve bunların deneysel değerlerden sapmaları.	46
Tablo 4. 7	3-Metoksi-1,2-propadien bileşiğinin Semi-empirik, DFT ve ab-initio metotlarıyla hesaplanmış bağ uzunluğu değerleri ve bunların deneysel değerlerden sapmaları.	50
Tablo 4. 8	3-Metilsülfür-1,2-propadien bileşiğinin semi-empirik, DFT ve ab-initio metotlarıyla hesaplanmış bağ uzunluğu değerleri ve bunların deneysel değerlerden sapmaları.	54
Tablo 4. 9	Teorik yöntemlerin 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ve 8 nolu allen bileşiklerinin C(1)=C(2) bağ uzunluğunu hesaplamadaki standart sapmaları ve bunların genel ortalamaları.	58

Tablo No	Tablo Adı	Sayfa No
Tablo 4.10	Teorik yöntemlerin 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ve 8 nolu allen bileşiklerinin HCH bağ açısını hesaplamadaki standart sapmaları ve bunların genel ortalamaları.	62
Tablo 4.11	1,2-siklobütadien, 1,2-siklopentadien ve 1,2-sikloheksadien bileşiklerinin semi-empirik, ab-initio ve DFT yöntemleri kullanılarak bağ açısı ve dihedral açısının hesaplama değerleri.	67
Tablo 4.12	1,2-sikloheptadien, 1,2-siklooktadien ve 1,2-siklononadien bileşiklerinin semi-empirik, ab-initio ve DFT yöntemleri kullanılarak bağ açısı ve dihedral açısının hesaplama değerleri.	69
Tablo 4.13	1,2-Propadien bileşiğinin, DFT ve ab-initio metotları ile hesaplanan ¹³ C-NMR ve ¹ H-NMR kimyasal kayma verileri ve bunların deneysel değerlerden sapmaları.	72
Tablo 4.14	1-Bromo-1,2-propadien bileşiğinin, DFT ve ab-initio metotları ile hesaplanan ¹³ C-NMR kimyasal kayma verileri ve bunların deneysel değerlerden sapmaları.	73
Tablo 4.15	1,1-Difloro-1,2-propadien bileşiğinin, DFT ve ab-initio metotları ile hesaplanan ¹³ C-NMR kimyasal kayma verileri ve bunların deneysel değerlerden sapmaları.	75
Tablo 4.16	1,3-Difloro-1,2-propadien bileşiğinin, DFT ve ab-initio metotları ile hesaplanan ¹³ C-NMR kimyasal kayma verileri ve bunların deneysel değerlerden sapmaları.	76
Tablo 4.17	1,2-Bütadien bileşiğinin, DFT ve ab-initio metotları ile hesaplanan ¹³ C-NMR ve H-NMR kimyasal kayma verileri ve bunların deneysel değerlerden sapmaları.	78
Tablo 4.18	3-Metil-1,2-bütadien bileşiğinin, DFT ve ab-initio metotları ile hesaplanan ¹³ C-NMR ve H-NMR kimyasal kayma verileri ve bunların deneysel değerlerden sapmaları.	79
Tablo 4.19	3-Metoksi-1,2-propadien bileşiğinin, DFT ve ab-initio metotları ile hesaplanan ¹³ C-NMR hesapsal verileri ve bunların deneysel değerlerden sapmaları.	81
Tablo 4.20	3-Metilsülfür-1,2-propadien bileşiğinin, DFT ve ab-initio metotları ile hesaplanan ¹³ C-NMR kimyasal kayma verileri ve bunların deneysel değerlerden sapmaları.	82

Tablo No	Tablo Adı	Sayfa No
Tablo 4.21	DFT ve ab-initio metotları ile hesaplanan bileşiklerin C atomunun ^{13}C -NMR kimyasal kayma sonuçlarının deneysel değerden sapmalarının karşılaştırılması.	83
Tablo 4.22	1,2-Siklobütadien bileşiğinin, DFT ve ab-initio metotları ile hesaplanan ^{13}C - NMR kimyasal kayma değerleri.	87
Tablo 4.23	1,2-Siklopentadien bileşiğinin, DFT ve ab-initio metotları ile hesaplanan ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri.	88
Tablo 4.24	1,2-Sikloheksadien bileşiğinin, DFT ve ab-initio metotları ile hesaplanan ^{13}C - NMR kimyasal kayma değerleri.	89
Tablo 4.25	1,2-Sikloheptadien bileşiğinin, DFT ve ab-initio metotları ile hesaplanan ^{13}C - NMR kimyasal kayma değerleri.	91
Tablo 4.26	1,2-Siklooktadien bileşiğinin, DFT ve ab-initio metotları ile hesaplanan ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri.	92
Tablo 4.27	DFT ve ab-initio metotları ile hesaplanan 1,2-siklononadien bileşiğinin ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri ve bunların deneysel değerlerden sapmaları.	93
Tablo 4.28	1,3-Difloro-1,2-propadien bileşiğinin frekans hesaplamaları, frekansın deneysel değerden sapmaları, IR yoğunluğu ile VCD hesaplamaları.	97
Tablo 4.29	1-Kloro-3-Floro-1,2-Propadien bileşiğinin frekans hesaplamaları, frekansın deneysel değerden sapmaları, IR yoğunluğu ile VCD hesaplamaları.	99
Tablo 4.30	1-Bromo-3-Floro-1,2-Propadien bileşiğinin frekans hesaplamaları, frekansın deneysel değerden sapmaları, IR yoğunluğu ile VCD hesaplamaları.	101
Tablo 4.31	Halkalı allen bileşiklerinin B3LYP/6-311+G(d,p) yöntemi kullanılarak frekans, IR yoğunluk ve VCD hesaplamaları.	103

ÖNSÖZ

Bu çalışma süresince, bilgi, destek ve ilgilerini benden esirgemeyen ayrıca sabrından dolayı Sayın Doç.Dr.Akın AZIZOĞLU hocama teşekkürlerimi borç bilirim.

Balıkesir Üniversitesinde ders aşamasında bana yardımcı olan tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Aynı zamanda bana her konuda destek olan eşim Engin TEZER'e ve yoğunluk yüzünden zaman zaman ilgilenemediğim kızım Deniz TEZER'e sevgilerimi sunuyorum. Kızımın bakımında bana yardımcı olan annem Ayşe ATEŞ'e ve babam Halil ATEŞ'e çok teşekkür ederim.

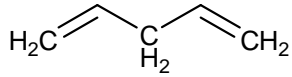
Halen çalışmalarına devam eden arkadaşlarıma başarılar dilerim.

Ocak, 2011

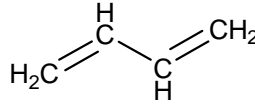
Derya ATEŞ TEZER

1. GİRİŞ

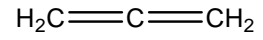
Allenler organik kimyada doymamış hidrokarbonlar sınıfındadırlar. Doymamış dienler üç ana gruba ayrılabilirler. Bunlar izole dienler, konjuge dienler ve kümüle dienlerdir.



İzole dienler



Konjuge dienler



Kümüle dienler

Şekil 1.1 Dienlerin sınıflandırılmaları

Tek bir karbon atomunun komşu karbon atomlarına ikili bağlar ile bağlı olan ve alkinler gibi karbon atomu sp hibriti içeren bileşiklere “allenler” veya “kümülenler” denilir ve bu tür çift bağlara sahip olanlara “kümüle çift bağlar” adını alır. Bunlar izole dienlere göre daha kararlı ve diğer sıradan alkenlere göre daha fazla reaktif olabilirler. İzole ve konjuge dienler, yalnız kapalı kimyasal formül bakımından birbirlerine benzerler.

Gerilimli halkalı allenler, son yıllarda organik ve hesapsal kimyacıların oldukça fazla ilgisini çekmektedir. Gerilimli halkalı allenlerin sentezi ve yakalanması oldukça zordur. Bu nedenle, halkalı allenler hakkındaki bilgilerimiz yapılan deneysel çalışmaların yanında, son yıllarda gelişmekte olan hesapsal metotların sonuçlarına da dayanmaktadır.

Çalışılacak tüm moleküllerin geometrileri, Gauss View 3.0 adlı bilgisayar programının yardımıyla hazırlanmıştır. Teorik hesaplamalar, GAUSSIAN03W programı kullanılarak yapılmıştır. Hesaplama sonuçları, literatürdeki deneysel değerler ile karşılaştırılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. HESAPSAL KİMYA

Hesapsal kimya, kimyasal sorunların çözümünde, bilgisayarların yardımcı olarak kullanıldığı kimyanın bir dalıdır. Hesapsal kimyada yapılar, moleküller ve katı özelliklerini hesaplayabilmek için, etkili bilgisayar programları kullanılır. Bu sonuçlar, genellikle kimya deneyleri ile elde edilen bilgileri tamamlar. Bazı durumlarda şimdiye kadar gözden kaçmış kimyasal olaylar bile tahmin edilebilir. Bu durum genellikle yeni ilaç yapımı ve malzemelerin tasarımında kullanılır. Hesaplanabilen özelliklerin örnek yapısı şunlardır, kesin relative atomları, beklenen pozisyonları ve etkileşim enerjisi, elektronik charge dağıtımları, dipole ve yüksek multipole moment, titreşimsel frekansları, reaktivite veya diğer spektroskopik miktarda ve etki kesiti ile diğer parçacıklar gibi [1].

Yöntemler, statik ve dinamik konum arasında karşılaştırılır. Her durumda, bilgisayarın kullanımı ve diğer araçlarla (örneğin, bellek ve disk alanı) çalışma sistemi hızlı bir şekilde artar. Çalışılan sistemler tek bir molekül, molekül grupları veya katılar olabilir. Hesapsal kimya metotları yüksek hassaslıkta, çok yaklaşık derecede sonuç veren metotlardır. Fakat bu metotlar sadece küçük sistemler için uygun bulunmaktadır [2].

Bu bilim dalı yardımıyla, kimya ve özellikle organik kimya ile ilgili problemler çözülmeye çalışılır. Konunun temeli, üç ana noktadan oluşmaktadır.

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

Birinci noktada belirtilen husus, hesapsal 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, bilgisayar ve program kullanabilme yeteneğinin iyi olması gerekmektedir.

Üçüncü noktada, yapılan hesap sonuçlarının yorumlanabilmesi için, konu hakkında iyi bir bilgiye sahip olunması gerekliliği vurgulanmaktadır [3].

2.1.1. Hesapsal Kimyanın Tarihçesi

1927 tarihinde kuantum mekaniğinin hesapsal kimya ile ilgili ilk teori kısmını Walter Heitler ve Fritz London oluşturmuştur. Hesapsal kuantum kimyasının gelişimi sırasında yazılmış kitaplar şunlardır: Linus Pauling ve E. Bright Wilson'ın 1935 yılında *Introduction to Quantum Mechanics-With Applications to Chemistry*, Eyring Walter ve Kimball'ın 1944'de *Quantum Chemistry*, Heitler'in 1945 yılında *Elementary Wave Mechanics-With Applications to Quantum Chemistry* ve daha sonra Coulson'ın 1952 yılında *textbook Valence*, bu kitaplar kimyacılar için temel referans olmuştur.

1940 yıllarında etkili olarak bilgisayar teknolojisinin gelişimiyle, karmaşık atom sistemleri için ayrıntılı dalga denklemlerinin çözümleri gerçekleştirilebilir olmaya başlamıştır. 1950'li yılların başlarında, ilk yarı-deneysel atomik yörünge hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Teorik kimyacılar, dijital bilgisayarların ilk geniş kullanıcıları olmuştur. İngiltere'de dijital bilgisayarların ayrıntılı şekilde kullanımı Smith ve Sutcliffe tarafından gerçekleştirilmiştir [4].

Ab initio Hartree-Fock hesaplamaları ilk olarak diatomik moleküllerde bir temel Slater orbitaller seti kullanarak, 1956 yılında M.I.T. üniversitesinde gerçekleştirildi.

Diatomik moleküller için sistematik çalışmalar minimum temel set ve büyük temel set kullanılarak Ransil ve Nesbet tarafından 1960 yılında yayınlandı [5].

İlk poliatomik hesaplamalar Gaussian orbitaller kullanılarak 1950 yıllarında gerçekleştirilmiştir. İlk konfügirasyon etkileşim hesaplamaları Cambridge'de 1950 yıllarında Boys ve grubu tarafından Gaussian orbitalleri kullanarak EDSAC adlı bilgisayarda gerçekleştirilmiştir. 1971 yılında, ab-initio hesaplamaları bibliyografyası yayınlandı. Bu yayında büyük molekül olan naftalin ve azulende yer almıştır [6].

1970'li yılların başında, ATMOL, Gauss, IBMOL ve POLYAYTOM gibi etkili ab initio bilgisayar programları, kullanılmaya başlandı. Bu dört programdan, sadece Gaussian geliştirilmiştir. Bu program günümüzde de, yaygın olarak kullanılmaktadır. Diğer programlar ise, etkinliğini kaybetmiştir. Aynı zamanda, MM2 gibi moleküler mekanik metotları, Norman Allinger tarafından geliştirilmiştir [7].

“Hesapsal kimya” terimi ilk olarak 1970’li yıllarda *Computers and Their Role in the Physical Sciences* kitabında Sidney Fernbach ve Abraham Haskell Taub tarafından öne sürülmüştür. 1970’li yıllarda, hesapsal kimyada kullanılan yöntemler yeni ortaya çıkan bir bilim dalının bir parçası olarak görülmeye başlanmıştır. *The Journal of Computational Chemistry* dergisi ilk olarak, 1980 yılında yayınlanmaya başlamıştır. [8-9].

2.1.2. Hesapsal Kimyada Kavramlar

Teorik kimya terimi, kimyanın matematiksel bir açıklaması olarak kullanılabilir. Fakat hesapsal kimya bilgisayar ile birlikte matematiksel yöntemlerin birlikte kullanılması ile oluşmuştur. Hesapsal kimyacılar bazı gelişmelerle, tam relativistik Dirac denklemi çözümünde ilerlemeler kaydetmiş olmalarına rağmen, genellikle non-relativistik Schrödinger denklemini çözmek için girişimde bulunurlar [10].

İlke olarak, Schrödinger denklemi ile zamana bağlı veya zamandan bağımsız formunun ikisini de çözmek mümkündür. Fakat pratikte, bu çok küçük sistemler dışında mümkün değildir.

Hesapsal kimyada mevcut algoritmaların moleküllerin özelliklerinin düzenli hesaplaması yapılır. 40 kadar elektron bulunan moleküllerin özelliklerini hesaplamak mümkündür. Hesaplanan enerjiler için hatalar birkaç kJ/mol'den daha az olabilir. (Molekül geometrilerinde bağ uzunlukları ve açıları, birkaç pikometre ve derece hata ile hesaplanabilir.) Çok elektron içeren büyük moleküllerin hesapsal işlemi yaklaşık sonuç verecek şekilde gerçekleştirilir [11].

Büyük moleküllerde, yaklaşık sonuçlar veren yarı-deneysel yöntemlerle de çalışılabilir. Hatta büyük moleküller klasik mekanik yöntemleriyle irdelenebilir. Bu yöntemler moleküler mekanik olarak adlandırılır. Büyük komplekslerin küçük parçaları ile kuantum mekaniği (QM) ve geri kalan kısım ile ise, moleküler mekanik (MM) yöntemleri ilgilenir.

Teorik Kimyada kimyacılar, fizikçiler ve algoritma geliştirici matematikçiler bilgisayar programları ile atomik ve moleküler özellikleri, aynı zamanda kimyasal reaksiyonlar için reaksiyon yollarını tahmin ederler. Hesapsal kimyacılar ise, mevcut bilgisayar programları ile özel kimyasal sorulara cevap bulabilmek için, teorik yöntemleri uygularlar.

Hesapsal kimyanın teorik kimyadan farklı iki yönü şudur:

- Hesapsal çalışmalar, spektroskopik piklerin kaynağı gibi deneysel verileri anlamlandırmaya yardımcı olmak için veya laboratuvar sentezinde başlangıç noktası bulmak için yapılabilir.
- Bilgisayar hesaplamaları bugüne kadar tamamen bilinmeyen molekülleri tahmin etmek için veya deneysel yollarla reaksiyon mekanizmaları keşfetmek için kullanılabilir [11].

2.1.3. Hesapsal Kimyada Kullanılan Yöntemler

Tek bir molekül formülü, moleküler izomerlerin göstergesi olabilir. Her izomer enerji yüzeyinde yerel minimum enerji adı verilen ve toplam enerjiden gelen koordinatların bir fonksiyonu olarak oluşturulur. Minimum lokal enerji bütün yer değiştirme enerji artışına yol gösteren sabit bir noktadır. Minimum lokal enerji, küresel minimum ve en kararlı izomere benzeyen olarak adlandırılır. Her iki yönde toplam enerjide düşüşe sebep olan belirli bir koordinat değişimi varsa, sabit nokta geçiş yapısıdır ve koordinat, reaksiyon koordinatıdır. Bu sabit noktaları belirleyici durum geometri optimizasyonu olarak adlandırılır.

Geometri optimizasyonu ile moleküler yapının tespiti, atomik koordinatları mevcut olan enerjinin birinci türevinin hesaplanması için kullanılan etkili yöntemlerden sonra sıradan olmuştur. Eğer harmonik hareket tahmin edilecekse, titreşim frekansının ilgili ikinci türevlerinin değerlendirilmesi gerekmektedir. Frekanslar, ikinci türevleri içeren Hessian matrisi öz değerler ile ilgilidir. Eğer öz değerlerin tümü pozitifse, frekanslar doğrudur ve sabit noktası yerel minimumdur. Eğer öz değerlerden biri negatifse, sabit nokta geçiş yapısıdır. Birden fazla öz değer negatif ise, sabit nokta daha karmaşıktır ve genellikle daha az etkilidir.

Toplam enerji, Schrödinger denkleminin zamana bağlı yaklaşık çözümleridir ve genellikle relativistik koşullar içermeden belirlenir. Elektronik ve nükleer hareketleri ayırmasını sağlar. Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılarak yapılır.

Böylece Schrödinger denkleminin basitleştirilmesi yapılır. Yoğunluk fonksiyonel yöntemi ve yarı-deneysel yöntemlerinin başlıca içeriği değişkendir. Çok büyük sistemler için, göreceli toplam enerji moleküler mekanik yöntemleri kullanılarak karşılaştırılabilir [12].

2.1.4. Semiempirik (Yarıdeneysel) Metotlar

Semiempirik metotlar, HF hesaplamalarını basitleştirmek için deneysel verilerden türetilen parametreleri hesaplamalarda kullanır. Basitleştirme çeşitli basamaklardan oluşabilir.

1. Hamilton'un basitleştirmesi
2. Bazı integralleri değerlendirerek
3. Dalga fonksiyonun basitleştirilmesi

Semiempirik yöntemler hesaplamalarda kuantum fiziğini kullanır. Bu metotlarda deneysel değerlerden, empirik parametreler türetilirken, parametreler için deneysel veya ab-initio metotlarından veri almak gerekir. Bu metotlar, çoğunlukla orta boyuttaki sistemler için kullanılır (yüzlerce atom içeren moleküller). Bu bölümün devamında hesaplamalarda kullandığımız semi-empirik yöntemler kısaca açıklanmıştır [13].

2.1.5. PM3

PM3, NDDO yaklaşımına dayanır ve AM1 metodunun tekrar parametrize olmuş şeklidir. PM3 yöntemi, sadece parametrelerin değerleri bakımından AM1 yönteminden farklıdır.

PM3 parametreleri, daha çok sayıda ve daha çeşitli deneysel değişkenleri, hesaplanan moleküler özellikler ile karşılaştırılarak elde edilir. Tipik olarak, PM3 yönteminde bağlar arası olmayan etkileşimler, AM1 yönteminden daha az iticidir. PM3 yöntemi, aslında organik moleküller için kullanılır, fakat bir çok sayıda element grupları için de parametreleştirilmiştir [14].

2.1.6. MNDO

MNDO metodu, iyonlaşma enerjisi, dipol moment, elektron affinitesi, oluşum ısıları, molekül geometrileri ve diğer özellikler için geniş alanlarda kullanılmıştır. Bu metot ile sterik olarak kalabalık olan (oldukça kararsız), dört üyeli halka (oldukça kararlı), hidrojen bağları (hemen hemen olmayan), hipervalent bileşikleri (oldukça kararsız) ile ilgili problemlere çözümler aranabilir. Bununla birlikte, bu metot nitrobenzen için hatalı olarak nitro gruplarını düzlem dışı olarak görür ve peroksit bağını oldukça kısa (0,17Å) hesaplar.

Genel olarak, AM1 metodu, MNDO metodundan daha fazla geliştirilmiş olmasına rağmen, MNDO metodu fosfor bileşikleri gibi bazı bileşiklerin yapıları için daha doğru sonuçlar verir [15].

2.1.7. Ab-initio yöntemleri:

Hesapsal kimyanın kullanıldığı programlar, değişik kuantum kimyası metotlarına dayanır. Bu metotlar Schrödinger eşitliğini çözer ve moleküler Hamiltonian ile ilişkilidir. Eşitliklerinde herhangi bir deneysel ve yarı deneysel parametreler içermeyen, bu metotlar ab-initio metotları olarak adlandırılır.

En basit ab-initio elektronik yapı hesap tipi Hartree-Fock (HF) şemasıdır. Elektron-elektron bağlantılı olan iticilik hesaba katılmaz. Sadece ortalama etkisi hesaba dahil edilir. Temel setin hacmi arttıkça enerji ve dalga fonksiyonu Hartree-Fock limiti diye anılan limite doğru eğilim gösterir.

Bir çok hesaplama türü Hartree-Fock hesaplamasıyla başlar. Ardından elektron-elektron itişini doğrular. Bu aynı zamanda elektronik korelasyon olarak da tanımlanır [16].

2.1.8. HF

Hesapsal fizikte ve kimyada Hartree-Fock (HF) taban durumundaki dalga fonksiyonunun ve çoklu kuantum sistemlerinin enerjisini hesaplamaya yarayan bir yaklaşıklık metodudur.

Hartree-Fock metodu N elemanlı sistemin dalga fonksiyonunun tam değerinin ya da yaklaşık değerinin, tek bir Slater determinantı ile (parçacıkların fermion olması durumunda) veya N spinli orbitallerin bir kalıcı teki ile (parçacıkların bozon olması durumunda) hesaplanabileceğini varsayar. Değişkenlik prensibini hatırlarsak, N spinli orbitaller için bir dizi N-çiftli denklemler çıkarılabilir. Bu denklemlerin çözümleri Hartree-Fock dalga fonksiyonlarını ve sistem enerjisini verir ki, bunlar gerçek değerlerin yaklaşığıdır. HF metodu tipik uygulama alanını atomların, moleküllerin ve katıların elektronik Schrödinger denklemlerinin çözümünde bulur. Ayrıca nükleer fizikte de, yine geniş bir kullanım alanı vardır [17].

HF metodu, özellikle eski literatürde self consistent field metodu (SCF) olarak bilinir. Sonuçta çıkan doğrusal olmayan denklemin çözümleri, sanki her parçacık diğerleri tarafından yaratılan ortalama alana bağımlıymış gibi davranır. Moleküller için, Hartree Fock başlangıçtan beri bir çok kuantum kimyası metodu için merkezi bir başlangıç noktasıdır.

HF metodunun başlangıcının tarihi 1920'li yılların sonu yani Schrödinger denkleminin 1926 yılında çıkarılmasından hemen sonraya rastlar. 1927 yılında Dr. Hartree kendisinin self consistent field (istikrarlı alan metodu) adını verdiği bir prosedürü tanıttı. Bu metod atomlar ve iyonlar için yaklaşık dalga fonksiyonlarını ve enerjileri hesaplıyordu. Hartree'ye daha önceki 1920'li yılların başında Bohr'un atom modelinde baş kuantum sayısı "n" li enerji durumu, $E = -1/n^2$ alan atomik birimlerde verilir.

Hartree empirik parametrelerden kaçınmaya ve çok elemanlı zamandan bağımsız Schrödinger denklemini temel fizik prensipleri ile çözmeye çalıştı. Onun ilk önerdiği çözüm metodu, Hartree metodu olarak kabul gördü. Buna rağmen onun zamanındaki bilim adamları Hartree metodunun arkasındaki fiziksel sebebi anlayamadılar. Bir çok kişiye bu metot empirik elementler içeren ve çok elemanlı Schrödinger denkleminin çözümü ile bağlantısız göründü. Yine de, 1930 yılında Slater ve V.A Fock bağımsız olarak gösterdi ki, Hartree metodu dalga fonksiyonların antisimetri yasasına uymuyordu. Hartree metodu, iki elektronun aynı kuantum durumunda olmasını yasaklayan Pauli dışlanma prensibini eski formülasyonunda kullandı. Buna rağmen, kuantum istatistiğe göre bu temel olarak eksik görünmüştür. 1935 yılında Hartree metodu hesaplamalar için, daha kullanışlı olacak şekilde yeniden formülize edilmiştir. 1950'li yıllarda var olan bilgisayar kaynaklarının sağlayabileceğinden fazlasını gerektiriyordu [18].

2.1.9. Möller-Plesset Düzensizlik Teorisi (MP2)

Möller-Plesset düzensizlik teorisi (MP), hesapsal kimya alanında HF ab-initio yöntemlerinden sonra ortaya konan birkaç kuantum kimya metotlarından birisidir. Bu teori Rayleigh-Schrödinger düzensizlik (RS-PT) aracılığıyla elektron korelasyonunun eklemesi sonucu oluşan, HF metodunun geliştirilmiş şeklidir. Genellikle ikinci (MP2), üçüncü (MP3) ve dördüncü (MP4) olarak sıralanır. Ana fikri, 1934 yılında Cristian Möller ve Milton S.Plesset tarafından ortaya atılmıştır [19].

MP2, MP3 ve MP4 Möller Plesset hesaplamaları, daha küçük sistemleri hesaplamada kullanılan standart hesaplama düzeyleridir ve birçok hesapsal kimya programında bulunmaktadır. Daha yüksek MP hesaplamaları, genellikle MP5 bazı kodlarda mümkündür. Bununla birlikte, bilgisayarın zamanını çok almasından dolayı bilim adamları tarafından nadiren kullanılır [20].

MP düzensizlik teorisinin sistematik çalışmaları yüksek sıralamada yakınsak teorisinin gerekli olmadığını göstermiştir. Yakınlık yavaş, hızlı, titreşimli, düzenli, yüksek değişken ve basitçe var olmayan bütün kimyasal sistemlere veya temel setlere bağlıdır. İlâveten çeşitli MP3 ve MP4 seviyesinde hesaplanan önemli moleküler özellikler, küçük moleküllerde bile MP2'ye eş olanlarından daha iyi değildir [21].

2.1.10. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT veya DFT)

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi, DFT, çok atomlu sistemlerinin elektronik yapısını (özellikle temel durum), özellikle atomlar, moleküller ve yoğun madde fiziğini incelemek için fizik ve kimyada kullanılan bir kuantum mekaniği teorisidir. Bu teori ile birçok elektron sistemlerinin özellikleri fonksiyonlar kullanılarak belirlenebilir; örneğin diğer fonksiyonun fonksiyonu burada bağıl uzamsal elektron yoğunluğunun fonksiyonu gibi. Bundan dolayı yoğunluk fonksiyonel teorisinin adı, elektron yoğunluğunun fonksiyonunun kullanılmasından gelmektedir. DFT yoğun madde fiziği, hesapsal fizik ve hesapsal organikte geçerli olan çok yönlü ve en popüler metotlar arasındadır [22].

DFT 1970'li yıllarda katı hal fiziğinde yapılan hesaplamalar için oldukça popülerdi. Birçok durumda katı hal sistemleri için, DFT hesaplamaları deneysel değerlerle oldukça uyumlu sonuçlar vermektedir. Ayrıca, hesapsal maliyetleri Hartree-Fock teorisi ve diğer teoriler gibi karışık çok elektronlu dalga fonksiyonlarına dayanan geleneksel yollarla karşılaştırıldığında, oldukça düşüktür.

Bununla birlikte, DFT 1990 yıllarına kadar kuantum kimyasal hesaplamalarda, değişim ve korelasyon etkileşimleri için daha iyi bir model kullanılabildi kadar tam olarak dikkate alınmamıştır. Günümüzde ise, DFT katı hal fiziği ve kimyadaki elektronik yapı hesaplamaları için en önemli metottur [23].

DFT yönteminde gelişmeler olmasına rağmen, hala yoğunluk fonksiyoneli teorisini kullanırken karşılaşılan bazı güçlükler vardır; özellikle van der Waals kuvvetlerinde (dispersiyon-dağılma), yük transfer uyarılması, geçiş durumu, küresel potansiyel enerji yüzeyleri ve diğer bazı güçlü bağıntılı sistemler ve yarı iletkenlerdeki band açıklığının hesaplanması gibi durumlarda. Dispersiyon tarafından oluşturulan (ör: soy gaz atomlarının etkileşimi) veya dispersiyonun diğer etkiler ile önemli şekilde yarıştığı sistemlerin (ör:biyomoleküller) işleyişi için (en azından tek başına kullanıldığında) dispersiyonun zayıf işleyişi, DFT yöntemini uygun olmayan hale getirir. Günümüzün önemli bir bilimsel konusu, fonksiyoneli değiştirerek veya ek terimler dahil ederek bu problemin üstesinden gelecek şekilde düzenlenen yeni DFT metotlarının gelişimidir [24].

Her ne kadar yoğunluk fonksiyoneli teorisi Thomas Fermi modelinin kavramsal kökenine sahip olsa da, DFT iki Hohenberg- Kohn teoremi (H-K) ile kesin bir teorik temel eklemiştir. Orijinal H-K teoremi bunları kapsayacak şekilde genellenmiş olmasına rağmen, sadece bir manyetik alan yokluğundaki dejenere olmayan temel hal içindir.

Birinci H-K teoremi birçok elektronlu sistemin temel hal özelliğini sadece 3 uzaylı koordinata dayanan elektron yoğunluğu ile eşsiz bir şekilde belirlenebileceğini göstermiştir. $3N$ uzaysal koordinatlı N elektronlu çok atomlu problemini elektron yoğunluğu fonksiyoneli kullanarak, 3 uzaylı koordinatlara indirgemesine ön hazırlık yapar. Bu teoremin zamana bağlı bilgiyi zamana bağlı yoğunluk fonksiyoneli teorisi (TDDFT, Time- Depent Density Functional Theory) geliştirmek için kapsamı genişletilebilir. Bu durum uyarılmış hallerin açıklanmasında da kullanılabilir [25].

İkinci H-K teoremi, sistem için bir enerji fonksiyonu tanımlar ve doğru temel hal elektron yoğunluğunun bu enerji fonksiyonunu minimize ettiğini kanıtlar. Kohn-Sham, DFT iskeleti içinde statik yüzeysel potansiyel içindeki etkileşen elektronların birbirini etkileyen çok atomlu yapı sorununu kolay işlenebilir bir problem haline indirgemıştır [26].

Etkili potansiyel yüzeysel potansiyel ve elektronlar arasındaki Coulomb etkileşiminin etkisini örneğin; korelasyon ve değişim etkileşimlerini içerir. Son iki etkileşimin modellenmesi, Kohn-Sham DFT ile zorluk haline gelir. En basit olarak, kararlı bir elektron gazı için korelasyon enerjisine uyumundan Thomas-Fermi modelinden elde edilebilen, kararlı bir elektron gazı için tam enerji değişimine dayanan lokal yoğunluk yaklaşımıdır (LDA, Local-Density Approximation). Etkileşimde olmayan sistemleri, orbitallerin bir Slater determinantı olarak ifade edildiği dalga fonksiyonu olarak çözmek nispeten daha kolaydır. Ayrıca, böyle sistemlerin kinetik enerji fonksiyonu tamamen bilinmektedir [27].

Kohn-Sham DFT yönteminden (KS-DFT) daha az popüler olan fakat orijinal H-K teoreminin özümüyle tartışmasız daha yakın ilişkide olan bir diğer yaklaşım serbest-orbital yoğunluk fonksiyonel teorisi (OFDFT, Orbital-Free Density Functional Theory) [28].

Fizikçiler arasında, muhtemelen en yaygın kullanılan fonksiyon gözden geçirilen Perdew-Burke-Ernzerhof'un değişim modelidir (serbest parametre olmadan serbest gaz elektronunun gradyan parametrizasyonunun direkt genellenmesi), ancak bu gaz fazı moleküler hesaplamaları için kalorimetrik olarak yeteri kadar doğru değildir. Kimyacılar arasında popüler bir fonksiyon BLYP olarak bilinir (Becke'nin değişim ve Lee, Yang ve Parr'ın korelasyon kısmı) [29].

2.1.11. Temel Setler

Temel setler atomik orbitaller için tanımlanmıştır. Fakat molekülleri oluşturan atomların atomik orbitallerinde büyüklük şekil ve yük bakımından önemli değişiklikler olur. Bu da özel tanımlamaları gerektirir. Bunun için temel sete polarize ve difüz fonksiyonlar eklenerek genişletilmiş temel set oluşturulur. Geliştirilmiş temel setler molekülün yüksek dereceden orbitallerini hesaba katarak, moleküler yük dağılımındaki, komşu atomların etkileşmesinden kaynaklanan şekil ve boyut değişikliklerini tanımlar [30].

1951 yılında Roothan Hartree Fock orbitallerinin, bilinen bazı fonksiyon kümelerinin lineer kombinasyonları şeklinde yazılabileceğini ortaya koydu. Bunun üzerine, şu ana kadar iki önemli temel küme geliştirilmiştir.

1- Slater tipi orbital (STO)

2- Gaussian tipi orbital (GTO)

GTO ile integraller daha hızlı hesaplanabildiği için, bu tip fonksiyonlar günümüzde daha popüler olarak kullanılmaktadır. Bunlarla ilgili, 4 seviye temel küme geliştirilmiştir ve aşağıda kısaca belirtilmiştir.

a) Minimal Temel Set; STO ve GTO fonksiyonlarının karışımı ile elde edilmiştir. (STO-nG) : STO-3G, STO-4G gibi.

b) Split-Valence Temel Set; GTO fonksiyonlarının kullanılması ile elde edilmiştir. 4-21G, 6-31G gibi.

c) Polarizasyon Fonksiyonları; Polarizasyon temel kümeleri ile elde edilmiştir. 6-31G*, 6-31G** gibi.

d) Difüze Fonksiyonları; Geniş s ve p orbital fonksiyonlarının tanımlanması ile elde edilmiştir. 6-31+G*, 6-31+G** gibi.

Atomlar birbirine yaklaştığında diğer çekirdeklerin etkisiyle elektronik yoğunluk bozulur. Yük dağılımının yeniden yapılanması kutuplanma etkisine sebep olur. Bunu giderebilmek için eklenen temel fonksiyonlara polarize fonksiyonlar denir.

Uyarılmış ve iyonik moleküllerde elektron yoğunluğu molekülün temel durumuna göre daha dağınıktır. Bu durumu matematiksel olarak modellemek için dağınık fonksiyonlar (difüze) kullanılır. Temel setlere eklenen bu fonksiyonlara difüze fonksiyonları denir [30].

2.2. NMR

Atomu oluşturan yüklü taneciklerden elektronlar, kendi etraflarında dönerler yani bir “spin” hareketi yaparlar. Atom çekirdeklerinin çoğu da “spin” hareketi yapar. Atom çekirdeklerinde proton ve nötron sayıları çift sayılı ise (^4He , ^{12}C , ^{16}O gibi) bu çekirdeklerin net spini yoktur. Çekirdekteki nötron ve proton sayıları tek sayılı ise yani nötron ve proton sayılarının toplamı çift sayılı ise çekirdeğin net spini tam sayıdır. Çekirdekteki nötron veya proton sayısı tek sayılı ise spini yarımlı değer alır.

Kendi eksenini etrafında dönen yüklü bir parçacık, dairesel bir elektrik alanı oluşturur ve bu akım bir manyetik alan yaratır. Spin hareketi yapan yüklü bir tanecik, küçük bir mıknatıs gibi davranır ve dolayısıyla dıştan uygulanan bir manyetik alandan etkilenir. Manyetik alan içinde tutulan yüklü bir taneciğin oluşturduğu manyetik dipol, bu alan içinde Larmor dönmesi hareketini yapar.

Manyetik alan etkisinde olan ve spin hareketi yapan ve net spini olan çekirdek $h\nu$ enerjisine sahip bir ışığa ile etkileşirse, bu ışığın frekansı Larmor hareketinin frekansına eşit olduğu zaman rezonans koşulu sağlanmış olur ve ışık absorplanır. Manyetik alan içinde tutulan bir çekirdeğin elektromanyetik ışığı önemli ölçüde absorplaması için, örnek içerisindeki bolluğu çok olmalı ve büyük bir manyetik moment değerine sahip olmalıdır. Bu iki özelliği bir arada taşıyan çekirdekler ^1H , ^{19}F , ^{31}P 'dur. Uygun bir radyo dalgası fotonu ile etkileştiğinde proton manyetik rezonansa gireceğinden ^1H -NMR yöntemiyle bir örnekte hidrojen atomu olup olmadığını anlamak ve varsa ne kadar hidrojen atomu olduğunu ölçmek mümkündür. Farklı kimyasal çevreye sahip çekirdeklerin uygulanan radyo dalgası fotonu ile farklı manyetik alanlarda rezonansa girmesine “kimyasal kayma” denir. Kimyasal kayma değerlerini birbirleri ile karşılaştırabilmek ve tablo haline getirebilmek için incelenen örneklerle beraber bir karşılaştırma maddesinin de kullanılması gerekir [31].

2.2.1. Kimyasal Kayma

Her bir çekirdek için ayrı bir rezonans frekansının kullanılması gereklidir. Bu yüzden NMR spektrometreleri bir veya birkaç çekirdeğin incelenmesi için tasarlanmıştır. Kimyada karşılaşılan maddelerin çok büyük bir kısmında hidrojen atomu bulunduğundan yöntemin önce protonlar için incelenmesi uygun olur. Protonun 1/2 olan spin değeri nedeniyle manyetik alan içinde tutulduğunda iki spin enerji düzeyi oluşur. Uygun bir radyo dalgası fotonu ile etkileştiğinde proton manyetik rezonansa gireceğinden, NMR yöntemiyle bir örnekte hidrojen atomu olup olmadığını anlamak ve varsa ne kadar hidrojen atomu olduğunu ölçmek mümkündür. Ancak, yöntemin gücü bu kadarla kısıtlı değildir. Buraya kadar çekirdeklerin manyetik rezonansları tartışılırken, bunların atomlarda elektronlarla beraber olduğu düşünülmemiştir.

Bu elektronların etkisinde olmayan yalın bir çekirdeğin maruz kaldığı dış manyetik alan değeri ile elektron bulutuyla sarılı bir çekirdeğin hissettiği dış manyetik alan değeri farklıdır. Çekirdeği saran elektron bulutunun dıştan uygulanan manyetik alan içindeki hareketi sonucu bir manyetik alan oluşur ve bu alan dış manyetik alana ters yönde olup dıştan uygulanan alanın etkisini azaltır. Bu nedenle, elektronlarla sarılı bir çekirdeğin belli bir radyo dalga fotonu ile rezonansa girebilmesi için dıştan uygulanan alan değerini biraz daha arttırmak gereklidir. Elektronların bu etkisine “perdeleme etkisi” denir. Elektronların çekirdeği dış, manyetik alana karşı ne kadar perdeleyeceği, o çekirdeğin maruz kaldığı elektron yoğunluğuna bağlıdır ve σ ile gösterilen perdeleme sabiti ile verilir:

Atom manyetik alana maruz kaldığında elektronları uygulanan manyetik alan yönünde veya ters yönde hareket eder, çekirdek ise manyetik alana zıt yönelir.

- $H_o - \sigma H_o = H_o(1 - \sigma) = H$
- Eşitliğine göre dıştan uygulanan H_o manyetik alan şiddetinin σ kadar olan bir kesri, elektron perdelemesi nedeniyle çekirdek tarafından hissedilmemektedir.

Oksijen atomu karbon atomuna göre daha elektronegatif olduğu için C-H bağındaki hidrojen atomunun çekirdeği, O-H bağındaki hidrojen atomu çekirdeğine göre daha fazla bir elektron yoğunluğunun etkisinde kalır. Bu nedenle σ^{C-H} değeri, σ^{O-H} değerinden daha büyük olur. C-H protonunun, belli bir frekanstaki radyo dalgası fotonu ile rezonansa girmesi için O-H protonuna göre daha fazla bir manyetik alan uygulanmalıdır. Böylece, manyetik alan taraması sırasında CH₃OH gibi bir molekülde O-H ve C-H türü protonlar farklı alan değerlerinde NMR pikleri oluştururlar. Ayrıca CH₃OH molekülünde üç tane C-H türü ve bir tane O-H türü proton olduğundan, elde edilecek C-H NMR piki, O-H NMR pikine oranla üç kat daha şiddetli olarak gözlenir.

- Farklı kimyasal çevreye sahip çekirdeklerin uygulanan radyo dalgası fotonu ile farklı manyetik alanlarda rezonansa girmesine “kimyasal kayma” adı verilir. Kimyasal kaymanın hangi ölçüde ortaya çıkacağını, molekülde bulunan π elektronlarının manyetik alan varlığında yaptığı hareketler sonucu oluşan manyetik alanın yönünü de etkiler.

Kimyasal kayma, bir protonun rezonans frekansı ile standartın rezonans frekansı arasındaki fark olarak tanımlanır. Bu fark NMR cihazının alan şiddetine göre değişecektir. Değişim alan şiddeti ile doğru orantılı olacaktır. Yani manyetik alan gücü ne kadar fazla ise, bu fark o oranda artacaktır. Bu fark, cihazın çalıştığı sabit frekansa bölünür ve bu değer 10^6 ile çarpılırsa tüm cihazlar için geçerli olan, değişmeyen sabit kimyasal kayma formülü ortaya çıkar.

$$\sigma = (\nu_{\text{num}} - \nu_{\text{stan}}) \times 10^6 / \nu_{\text{cihaz}}$$

σ : Kimyasal kayma

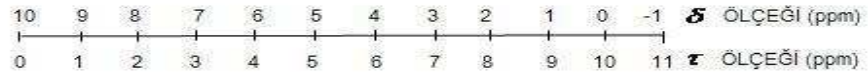
ν_{num} : Numunenin rezonans frekansı

ν_{stan} : Standartın rezonans frekansı

ν_{cihaz} : Cihazın çalıştığı frekans

Atom manyetik alana maruz kaldığında elektronları uygulanan manyetik alan yönünde veya ters yönde hareket eder, çekirdek ise manyetik alana zıt yönlendir.

Sulu olmayan çözeltilerde kullanılan karşılaştırma maddesi tetrametil silandır [TMS, Si(CH₃)₄]. Bu madde, örnek çözeltisine %5 oranında eklenir. Sulu çözeltilerde karşılaştırma maddesi olarak 2,2-dimetil-2-silapentan-5-sülfonik asit sodyum tuzu kullanılır. TMS'nin proton rezonansına ait pikin kimyasal kayma değeri sıfır kabul edilir ve öteki piklerin kimyasal kayma değerleri TMS'ninkine göre verilir. Bu tür kimyasal ölçüğe δ ölçüğü adı verilir. Bir başka ölçük olan τ ölçüğünde TMS'nin kimyasal kayma değeri 10 olarak alınır.



$$\delta \text{ (ppm)} = \frac{\text{TMS ye göre ölçülen kimyasal kayma (Hz)}}{\text{Spektrometrede kullanılan radyodalga frekansı (Hz)}} \times 10^6$$

Şekil 2.1 δ Ölçüğü ve τ Ölçüğünün Gösterimi

NMR spektrumları, daha çok saf haldeki bileşiklerin nitel analizinde ve yapılarının belirlenmesinde kullanılır. ¹H-NMR için, 20-50 mg ağırlığında örnek 0,5 mL çözücüde çözülerek 15 cm uzunluğunda ve 0,5 cm çapında bir tüp içinde manyetik alana yerleştirilir. Nitel analizde kimyasal kayma değerleri tablolardaki değerlerle karşılaştırılır. NMR spektroskopisi ile nicel analiz de gerçekleştirilebilir. Ancak bu amaçla kullanılırken yöntemin duyarlılığı çok azdır [32].

2.2.2. Spin-spin Etkileşmesi

Çekirdeklerin spin enerji düzeyleri bu çekirdeklere komşu ve spini olan başka çekirdekler tarafından değişikliğe uğratılır. Manyetik ve kimyasal çevre yönünden eşdeğer çekirdekler birbirinin NMR hatlarını etkilemez.

Spin-spin etkileşmesi sonucu belli bir çekirdeğin NMR hattı, I spin değerine sahip n tane komşu (en fazla 3 bağ uzaklıktaki) çekirdek tarafından $(2nI + 1)$ kısma yarılır ve bu hat yarılmaya "spin-spin yarılmaya" denir. OH bağındaki H çekirdeği hareketli olduğu için komşu çekirdeklerden etkilenmez. İki komşu eşdeğer H arasında kalan H ler, komşu H sayılarının toplamının 1 fazlasına yarılır. Komşu H ler eşdeğer değilse komşu H sayısı toplamının 2 katına yarılır. Bu spin-spin yarılmalarının miktarı, J ile gösterilen ve birimi Hz olan "spin-spin yarıma sabiti" ile belirlenir. Buradaki n değeri proton spinini etkileyen eşdeğer ve $I = 1/2$ spinine sahip çekirdeklerin sayısıdır [33].

2.2.3. ^{13}C -NMR Spektroskopisinde Kimyasal Kayma

Karbon-13 NMR spektroskopisi organik moleküldeki karbonlar hakkında yapısal bilgi verir. Doğada karbon atomlarının % 98,9'u spini olmayan çekirdekler içeren ^{12}C izotopudur. Karbon-13 karbon atomlarının % 1,1'ini oluşturur. Aynı zamanda, bir ^{13}C çekirdeğinin paralelden antiparalele geçişi düşük enerji geçiştir. Sonuç olarak ^{13}C -NMR spektrumları ancak çok duyarlı spektrometreler ile elde edilir.

^{13}C çekirdeklerinin düşük bollukta oluşu, alet tasarımına karmaşıklık getirirken, ^1H spektrumları ile karşılaştırılınca, ^{13}C -NMR spekturumlarının karmaşıklığı azalır. Moleküldeki komşu ^{13}C çekirdeklerinin birbirlerinin sinyallerini yarabilmelerine karşın, birbirlerini bulma şansları oldukça düşüktür. Bu nedenle ^{13}C -NMR spektrumlarında ^{13}C - ^{13}C yarıma örnekleri hiç gözlenmez.

^{13}C -NMR spektrumlarının ^{13}C - ^1H spin-spin yarılmaları gösterenler ve göstermeyenler olmak üzere iki çeşidi vardır. Bu iki çeşit spektrum sıklıkla birbiri ile bağlantılı olarak kullanılır. Her iki çeşit spektrumda TMS standart olarak kullanılır ve kimyasal kaymalar TMS pikine göre düşük alanda ölçülür.

^{13}C -NMR'daki kimyasal kaymalar ^1H -NMR'da gözlenenenden daha büyüktür. Karbon-13 soğurması TMS'den düşük alanda 0-200 ppm aralığında gözlenir [34].

2.3. VCD

VCD (Vibrational Circular Dichroism) moleküler spektroskopisi alanında büyük bir yeniliktir. VCD ile düzenli hesaplamalar ve ölçümler yapılabilir. Aynı zamanda optikçe aktif moleküllerin yapıları hakkında yeni bilgiler elde edilebilir. VCD, enantiyomer karışımların saflığını araştırılabilir ve kiral ilaçların sentetik üretiminde kullanılabilir. VCD spektrumu sağ ve sol (R-S) elektromanyetik ışığa ile ilgili olarak farklı titreşim spektrumları verir. VCD aletinin uygulama alanı titreşim spektroskopisi içeren zengin yapılar ile sterokimyasal açıdan doğal optik aktivitesi bulunan yapılar içerir [35].

VCD cihazının temelini, infrared spektrumu oluşturur ve moleküler yapılar ile ilgili bilgi edinmek için birlikte kullanılır. Kirallık, moleküler yapının önemli bir bölümüdür. Son yıllarda ilaç ürünlerinin gelişimi, özellikle tek enantiyomer molekül üzerine yoğunlaşmıştır. Bu enantiyomer moleküller, ilaçtaki aktif maddelerdir. Böyle kiral ilaçlar için analitik metot gelişimi oldukça zordur. Çünkü bu analitik metot reaksiyona girenler ve ürünlerin rasemizasyonunu izleyebilecek kapasitede olmalıdır [36].

VCD spektroskopisinin iki önemli yönü, kesin konfügirasyonun ve enantiyomerik saflığın tayinidir. Son zamanlarda kiral molekülün sentezindeki işlemlerin izlenebilmesi için, VCD önemli bir başarı göstermiştir ve halen bu konudaki gelişmeler devam etmektedir [37].

2.3.1. VCD'nin Gelişimi

İlk VCD ölçümleri 1970'li yılların başında gerçekleştirildi. VCD nin varlığı doğal bir fenomen olarak sergilendi. Bu fenomen, kiral moleküllerin detaylı yapısı hakkında bilgi edinmek için ilerleyen yıllarda kullanılabilir. Ticari olarak kabul edilmesi, yaklaşık 20 yıl aldı. 1997 de Biotools şirketi, VCD spektrometresini ilk kez edindi. Dolayısıyla kiral IR spektrumu sadece akademik olarak değil, hem de endüstriyel alanda VCD spektroskopisinin geniş tabanlı kullanımının yolunu açmıştır [38].

2.3.2. VCD Spektrumunun Uygulamaları

VCD spektrumun doğru ve kaliteli ölçümü, öncelikle IR spektrumun ölçümüyle başlar. IR spektrumun ölçümü iyi bir spektral kalitede olmasa bile, ona karşılık gelen VCD spektrumun ölçülme şansı az da olsa vardır.

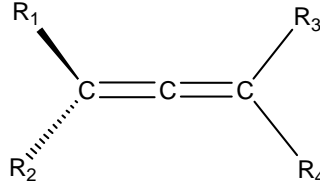
VCD çok geniş bir çeşitlilikle stereo yapısal analizlerde kullanılabilir ve üç alt gruba bölünebilir. Birincisi şekilsel analizdir. Spektrumu elde etmekte esas hedef seçilen biyolojik moleküller, proteinler, nükleik asitler ve şekerleri içeren çözeltiler ile çalışılmıştır. Bununla birlikte, VCD kullanılarak moleküllerin yapılarının incelenmesi araştırma aracı olarak kullanılmaktadır. Bu molekül yapılarının konfigürasyonu iyi bilinmektedir.

Diğer iki kullanım alanı daha pratiktir ve kimyasal ecza endüstrileri tarafından artan bir ilgiyle öne çıkmıştır. Çünkü tıptaki uygulamalarda kullanılması düşünülen kiral moleküllerin, kesin konfigürasyonu önemlidir. Üretilmiş örneklerin optik saflığını belirlemek için, VCD önemli kullanım potansiyeline sahiptir [39].

VCD yapısal sorunlar içeren amino asitler, peptitler, polipeptitler, proteinler, karbonhidratlar, ilaçla ilgili moleküller, doğal ürünler, nükleik asitler ve kiral moleküller ile ilgilenen organik ve inorganik kimyacılar tarafından kullanılır. VCD' nin en yaygın uygulanma nedeni, yapılara açıklık getirmesidir [40].

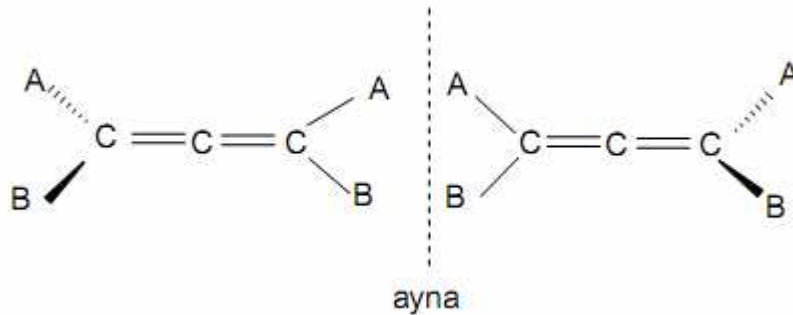
2.4. ALLENLER

Allenler, kümüle çift bağ ihtiva eden genelde, üç karbon atomunun $sp^2-sp-sp^2$ hibritleşmesine maruz kaldığı bileşiklerdir. Molekülde herhangi bir çiral (kiral) karbon atomunun bulunması moleküle, optikçe aktiflik kazandırır.



Şekil 2.2 Genel bir allen yapısı

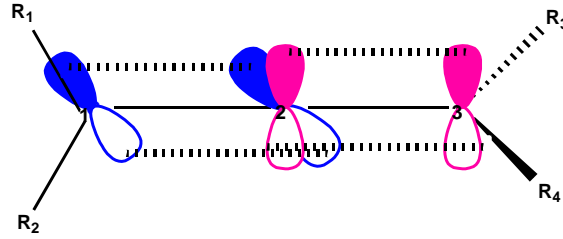
Allenler ise, kiral karbon atomları bulunmadığı halde optikçe aktiflik gösteren bileşiklerden birisi olarak bilinirler. Allen molekülünde kümüle iki çift bağdaki, π bağ düzlemleri birbirine diktir. π bağlarının bu geometrisi uç karbonlara bağlı grupların birbirine dik düzlemlerde yer almalarına neden olur. Bundan dolayı, uç karbonlarında farklı sübstitüentler bulunursa, allenler kirallık kazanır. Allenlerin fotokimyası ve spektroskopisi de oldukça ilginçtir [41-42].



Şekil 2.3 Optikçe aktif bir allenin enantiyomerik şekilleri

Allenler kümüle dien sisteminin oluşturduğu uzamış tetrahedronun kiral özellik göstermesi ve diğer C-C çift bağlarına göre daha reaktif olmaları nedeniyle kimyacıların her zaman ilgisini çekmektedir.

Allenler ideal olarak ortogonal substituent çiftleriyle doğrusal bir geometriye sahiptirler. Dokuz ve daha fazla karbon atomu içeren siklik allenler, göreceli olarak gerilimsizdir. Bununla beraber halka küçüldükçe düzlemsel olan allen, iki çift bağdaki π bağı enerjisi artan gerilim enerjisini dengeleyemeyene dek bükülecektir. Ayrıca halka gerilimi, ortogonal ligandları düzlemsel yapıya doğru zorlayacaktır. Elektronik yapıları allenleri bir hayli kararsız ara ürünler haline getirir. Bu nedenle, temel sorulardan bir tanesi halka büyüklüğünün π bağı rotasyon bariyerine etkisinin ne olduğudur.



Şekil 2.4 Allenin π -bağı

Allenlerin bağ uzunlukları, diğer olefinlerin bağ uzunluklarından daha kısadır. Örneğin, etilenin π bağı uzunluğu 1,33 Å iken, allenlerin π bağı uzunlukları 1,309 ile 1,312 Å arasındadır. Bunun sebebi, merkez karbon atomunun sp hibriti yapmasından ve s karakter hibritinin miktarının lineer allende geometri de en fazla olmasıdır. Allenlerin bu özellikleri ^{13}C -NMR spektrumlarını etkiler [43].

^{13}C -NMR spektrumu, allenlerdeki C_2 merkez karbon atomunun 201-220 ppm de rezonans verdiğini gösterirken, olefinik karbonların çift bağ yapmış karbon atomları 120-140 ppm de rezonans verdiğini göstermektedir [44].

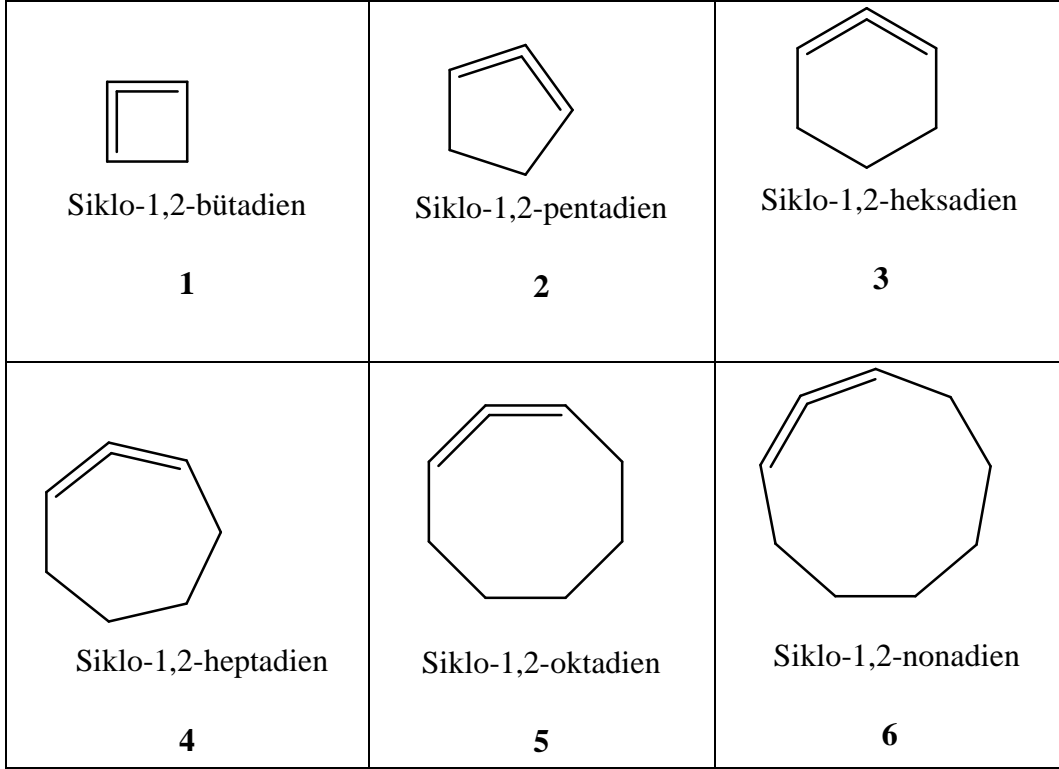
2.4.1. Gerilimli Halkalı Allenler

Allenlerin dengede oldukları geometri lineerdir. Dolayısıyla allenler bu durumda doğal olarak gerilimli değildirler. Gerilim, ideal geometriden sapma anlamına gelmektedir. Bu, genelde, sp^2 ve sp hibritleri içeren karbon atomları için geçerli değildir. Fakat allenlerin elektronik yapıları ve kararlı ara ürün oluşturabilmeleri, onların reaktivitesinin yüksek olmasına ve kolayca dimerize olmasına yol açmaktadır.

Sikloalkenler ve sikloalkinlerde olduğu gibi, allenlerin de $n=6$ 'dan, $n=1$ 'e kadar gittikçe oluşacak açı deformasyonundan dolayı sahip oldukları gerilim artmaktadır. Ancak siklik allenlerdeki gerilimin kaynağı yalnız açı deformasyonuna bağlı değildir. Siklik allenlerdeki halkalaşma, ortogonal olan süstitüentleri, planar yapıya geçmeye zorlar ve torsiyonal (bükülme) gerilimi oluşturur. Bükülmede π ve π^* orbitallerinin dejenerasyonundan dolayı çifte bağ zayıflar. Böylece siklik allenlerde π bağının sağlamlığı oldukça önem arz eder.

Önceleri semiempirik (MNDO, INDO vb.) ve ab-initio moleküler orbital hesaplamalarını kullanarak, allenlerin gerek geometrik yapıları, gerekse enerjileri hakkında bir çok çalışma yapılmıştır [45].

Elde edilen hesapsal sonuçlarla, deneysel olarak incelenmesi mümkün olmayan gerilimli halkalı allen molekülleri hakkında pek çok yararlı bilgi edinilmiştir. Hesapsal metotların ve bilgisayar sistemlerinin daha kullanılabilir duruma getirilmesiyle, halkalı allenler hakkında bilimsel çeşitli araştırma yapılabilme fırsatı ortaya çıkmaktadır [46].



Şekil 2.5 DFT/B3LYP/6-311+G(d,p) Metodu ile Geometrik ve Enerji Değerleri Hesaplanan Halkalı Allenler

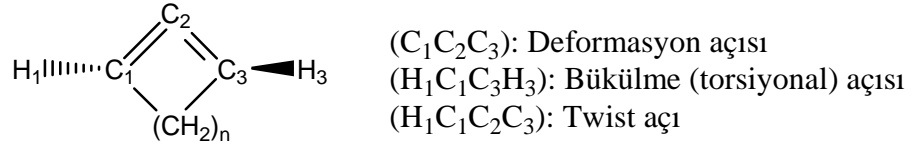
Son yıllarda yapılmış bir çalışmada halkalı allen moleküllerinde ki, gerilim enerjisi hesaplanmıştır. DFT/B3LYP/6-311+G(d,p) metodu kullanılarak elde edilmiş değerler Tablo 2.5’de verilmiştir [47].

Tablo 2.1 DFT/B3LYP/6-311+G(d,p) metodu ile hesaplanan halkalı allenlerin geometrik ve enerji değerleri

Yapı	Deformasyon Açısı (°)*	Twist Açısı (°)*	Gerilim enerjisi (kcal/mol)
1	97.9	180	65
2	114.2	164.6	51
3	133.3	142.2	32
4	149.3	138.1	14
5	161.5	128.3	5
6	169.3	125.3	2

*Deformasyon açısı C₁-C₂-C₃ arasındaki açı, twist açısı ise, H-C₁-C₂-C₃ arasındaki açıdır.

Tablo 2.1 incelendiğinde, deformasyon açısı azaldıkça ve twist açısı arttıkça halkalı allen yapısındaki gerilim enerjisi artmaktadır. 1,2-siklononadien en düşük enerjili gerilimli halkalı allen olmasına rağmen, 1,2-siklobütadien en yüksek enerjili halkalı allendir.



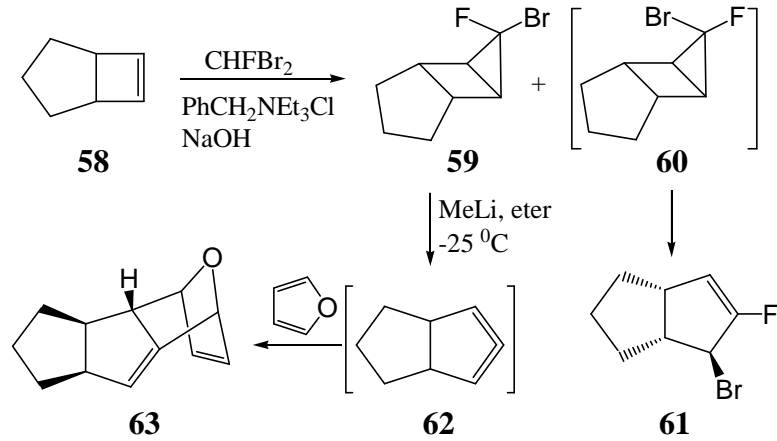
Şekil 2.6 Halkalı Allenler için Twist, Torsiyonal ve Deformasyon açıları

Halkalı allenlerdeki, deformasyon ve torsiyonal açılarının azalması, allenleri kararsız ve reaktif ara ürünler yapmıştır. Bu özelliklerinde dolayı, gerilimli halkalı allenlerin sentezi ve yakalanması, son 20-30 yıldır daha da ilgi çekici hale gelmiştir [48,49]. Sentezlerinin yanı sıra bu bileşikler pek çok teorik araştırmanın da, temel konusu olmuştur [50,51]. 4 üyeli halkalı allen molekülü günümüzde hala sentezlenememiştir. 5 üyeli halkalı allenin bisiklik hali olan yapısı ise ilk defa Balcı ve grubu tarafından 2003 yılında sentezlenmiştir.

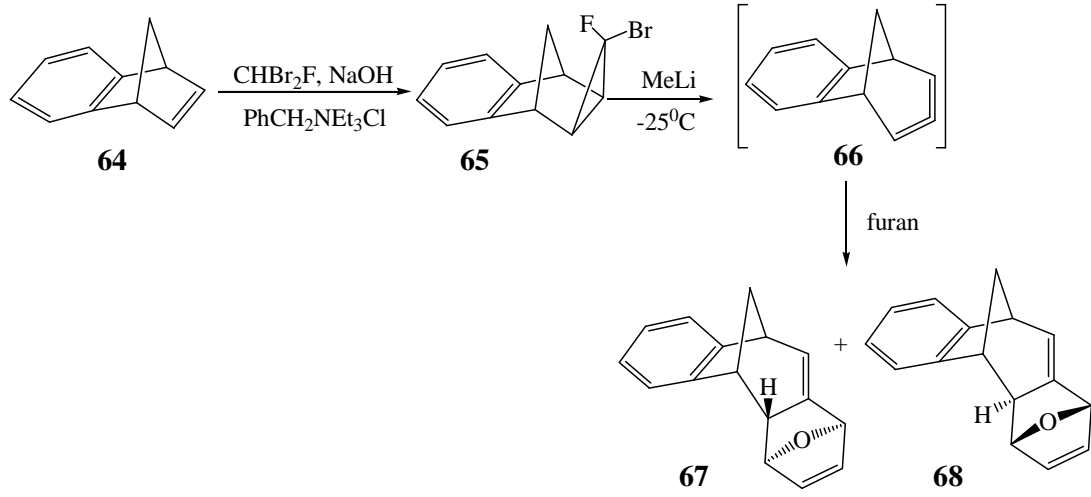
2.4.2. Bisiklik Allenler

Son zamanlarda, Balcı ve grubu, *gem*-bromoflorosiklopropan türevine (**59**), Doering-Moore-Skatebol metodunu uygulamış ve ilk olarak beş üyeli halkalı allen türevini (**62**) oluşturmayı başarmışlardır. Çalışmalarında bisiklo[3.2.0]hept-6-ene (**58**) bileşiğini bromoflorokarben ile uygun çözücü ve uygun baz kullanılarak öncelikle 3-bromo-3-florotrisiklo[3.3.0.0^{2,4}]oktan (**59**) bileşiği oluşturulmuştur [52].

Halka açılması yoluyla, **62** nolu ürünü 1:5 oranında elde etmişlerdir. *Gem*-halo bileşiği (**59**), metillityum ile **62** nolu halkalı beş üyeli allen ara ürününü oluşturmuş ve bu beş üyeli halkalı allen furan ile yakalanarak **63** nolu katılma ürününü izole edebilmişlerdir.



Ayrıca, Balcı ve Ozen yaptıkları bir çalışmada, **66** nolu bisiklik allen ara ürününü başarılı bir şekilde sentezlemişlerdir. Bu ürünün varlığı, **67** ve **68** nolu furan [2+4] katılma ürünlerinin izolasyonu ile kanıtlanmıştır [53].



3. ARAÇLAR ve YÖNTEMLER

Bazı gerilimsiz allen ve gerilimli halkalı allen moleküllerinin titreşim frekansları ve özellikleri, değişik teorik hesaplama yöntemleri kullanılarak oluşturulmuştur. Bu amaçla, aşağıdaki bilgisayar programları ve bilgisayar donanımlarından faydalanılmıştır.

3.1. Kullanılan Bilgisayar Programları

Bu çalışmada, Gauss View 3.0 ve GAUSSIAN03W bilgisayar programları kullanılmıştır. Gauss View 3.0 adlı bilgisayar programının yardımıyla, çalışılan moleküllerin geometrileri hazırlanmıştır. GAUSSIAN03W programı yardımıyla da, ilgili teorik hesaplamalar gerçekleştirilmiştir.

3.1.1. GAUSSIAN 03W

Gaussian 03, kimyagerler, kimya mühendisleri, biyokimyacılar, fizikçiler ve diğer dünya çapında bilim adamları tarafından kullanılan elektronik yapı programları serisinin en son sürümüdür. Kuantum mekaniğinin temel yasalarından başlayarak, Gaussian 03, moleküler yapılar, titreşim frekansları ve moleküllerin moleküler özellikleri ve kimyasal reaksiyon ortamlarının enerjilerini tahmin eder. Gauss 03 modelleri, deneysel olarak gözlenmesi zor ve imkânsız olan bileşiklere uygulanabilir (ör: reaktif ara ürünler ve geçiş yapıları).

Gaussian 03 günümüzde mevcut olan en gelişmiş modelleme imkanlarını sağlar. Birçok yeni özellik, çalışılabilen sistemler ve problem aralığını genişleten açılımları içerir. En basit bilgisayar donanımını kullanarak Gaussian 03 programında, daha geniş sistemleri ve daha karmaşık problemleri modelleyebilirsiniz [54].

3.1.2. Gauss View 3.0

Gauss View, Gaussian'a uyumlu ve Gaussian'ın ortaya çıkardığı dosyaların, grafiksel olarak sınınamaya yardımcı olması için hazırlanmış bir kullanıcı arayüzüdür. GaussView kullanıcıya üç yönden fayda sağlar.

İlk olarak, gelişmiş görsel olanaklarıyla, Gauss View, sadece mouse kullanarak çok geniş modüllerle çizim yapmaya, ardından yönlendirmeye ve küçük parçacıklara yakınlaştırmaya yardımcı olur.

İkincisi, pek çok Gaussian türünde hesaplamaları yapmayı kolaylaştırır. Hem rutin işlemleri, hem de ONIOM, OST2 OST3 geçiş yapısı optimizasyonlarını, CASSCF hesaplamalarını, sınır koşulları (PBC) hesaplamalarını ve daha pek çoklarının hazırlamayı kolaylaştırır. Ayrıca eğer Gaussian programı bilgisayarınızda yüklenmiş ise, Gauss View programını hesaplamalara ulaşmak için de kullanabilirsiniz.

Son olarak, Gauss View, pek çok grafiksel teknik kullanarak, pek çok Gaussian hesaplamalarının sonuçlarını analiz etmenize yarar. Görüntülenebilen Gaussian sonuçları aşağıdaki gibidir;

- Optimize edilmiş moleküler yapılar
- Moleküler yörüngeler
- Elektrostatik potansiyel yüzeyler
- Manyetik nitelik yüzeyleri
- Atomik dozlar
- Titre sıklığına yanıt veren normal modların animasyonu
- IR, Raman, NMR, VCD ve diğer spektrumlar
- Geometri optimizasyonların canlandırması, potansiyel enerji yüzeyleri taraması [55].

3.2. Kullanılan Bilgisayar Donanımları

Intel (R) Pentium (R) M processor 1,60 GHz 1,59 GHz 1,23 GB RAM özelliklerine sahip laptop bilgisayarla çalışılan bileşiklerin şekilleri çizilip, hesaplanacak yapılar oluşturulmuştur. Intel (R) Core (TM) 2CP3 2,13GHz, 2,13GHz 2,00 GB RAM sabit diske sahip bir masaüstü bilgisayar ise, hesaplamalarda kullanılmıştır.

4. TARTIŞMA ve SONUÇ

Daha önceki bölümlerde, pek çok çeşit teorik hesaplama metodu olduğundan bahsedilmişti. Öncelikle, bu teorik hesaplama metotlarından, çalışmamız için en uygun olanı tespit edilmeye çalışıldı. Bu amaçla, bağ açılarını, bağ uzunluklarını, dihedral açıları NMR ve VCD değerleri teorik yöntemler kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar, deneysel verilerle karşılaştırılarak, uygun hesapsal yöntem seçilmiştir.

Deneysel yollarla elde edilmiş yapı değerleri (bağ açısı ve bağ uzunluğu gibi), deneysel değeri ifade etmektedir. Her bir teorik metodun hesapladığı değer ise, hesapsal değer olarak ifade edilmiş ve tüm değerler deneysel değerler ile karşılaştırarak her bir metodun yüzde sapma değeri veya hata değeri hesaplanmıştır. Bunun için kullanılan matematiksel formül aşağıda verilmiştir.

$$\% Sapma = \left[\frac{\text{Hesapsal değer} - \text{Deneysel değer}}{\text{Deneysel değer}} \right] \cdot 100$$

Bu uygulama bir örnek üzerinde anlatılacak olursa; 1,2-Propadien bileşiği için C=C bağ uzunluğu DFT/B3LYP/6-311+g(d,p) yöntemi ile 1.302 Å olarak bulundu. DFT/B3LYP/6-311+g(d,p) yöntemi ile hesaplanmış olan bu değer, deneysel olarak bulunmuş ve literatürden alınan değer kullanılarak % Sapma değeri elde edilmiştir.

$$\% Sapma = \frac{(1.302 - 1.308)}{1.308} \cdot 100 = -0,459$$

DFT/B3LYP/6-311+g(d,p) yönteminin, deneysel değerden sapması % -0,459 olarak bulunmuştur. Buradaki eksi işareti, bulduğumuz hesapsal sonucun, deneysel değerden düşük olduğunu ifade etmektedir. Eğer pozitif bulunursa, hesaplama sonucunda elde edilen değer, deneysel veriden yüksek olduğu anlamına gelmektedir.

Bu şekilde teorik metotlarla hesaplanan tüm değerler için, yüzde sapma hesaplanmıştır. Her bir metoda ait tüm bağ uzunlukları ve bağ açıları için hesaplanan yüzde sapmaların aritmetik ortalaması alınmıştır. Hesapsal metotları değerlendirilmesi esnasında, elde edilen ortalama yüzde sapma değerleri (%O.S.) değerleri kullanılacaktır. Örneğin, HF/6-311+G(d,p) metodunun % O.S. değerini bulmak için şöyle bir yol izlenmiştir (Tablo 4.1.).

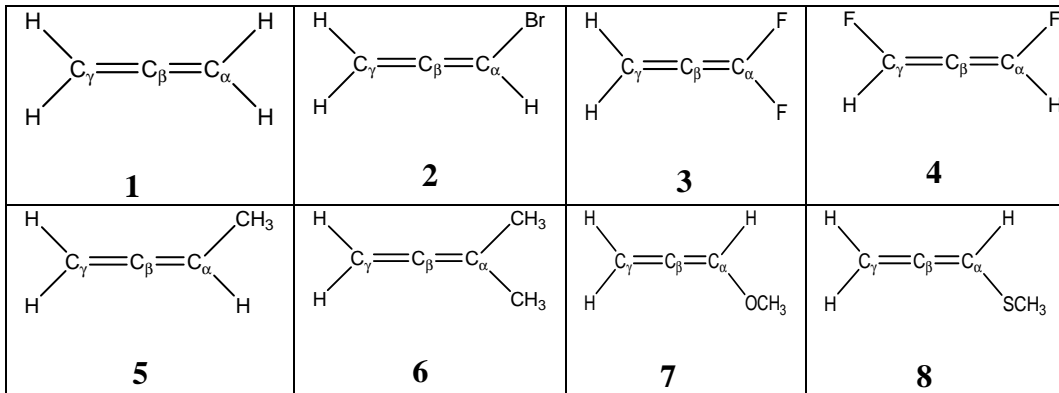
$$\%O.S. = \frac{|-1,0| + |0,0| + |-0,1| + |0,0|}{4} = 0,27$$

Tablo 4.1. incelendiğinde bu değer diğer tüm ortalama yüzde sapma değerlerinden daha düşük olduğu görülmektedir. Böylece, bu metot 1,2-propadien bileşiğinin bağ uzunluğu ve bağ açıları hesaplayabilmek için en uygun metot olarak, HF/6-311+G(d,p) düzeyi tespit edilmiştir.

Diğer tablolara ait, yüzde sapma ve ortalama yüzde sapma değerleri de, yukarıda belirttiğimiz şekilde hesaplanmıştır. Hesapsal metodlar, ortalama yüzde sapma değerinin küçük olmasına bakılarak değerlendirilmiştir.

4.1. Gerilimsiz Allenlerin Geometrik Yapılarına ait Deneysel Verilerin Teorik Verilerle Karşılaştırılması:

Geometrik verileri hesaplanan gerilimsiz allenlerin şekilleri aşağıdaki tabloda gösterilmiştir.



Şekil 4.1 Çalışılan Lineer Allenler

4.1.1. 1,2-Propadien (1) Bileşiminin Bağ Uzunluğu ve Bağ Açılı Üzerine Çalışma

1,2-Propadien bileşiminin farklı teorik yöntemler kullanılarak elde edilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları değerleri Tablo 4.1'de verilmiştir. Deneysel değerler yatay sayılarla belirtilmiş ve ilgili literatürden alınmıştır [56].

Tablo 4.1 1,2-Propadien bileşiminin semi-empirik, DFT ve ab-initio metotlarıyla hesaplanmış bağ uzunluğu ve bağ açıları değerleri ve bunların deneysel değerlerden sapmaları (*koyu ve yatay olarak yazılan sayılar deneysel değerlerdir ve [56] alınmıştır*)

		C=C	%	C-H	%	HCH()	%	HCC	%	% O.S.
Metot	Temel Küme	1,308		1,076		118,25		120,93		
PM3		1,296	-0,9	1,086	0,9	115,39	-2,4	122,31	1,1	1,35
MNDO		1,305	-0,2	1,090	1,3	114,27	-3,4	122,89	1,6	1,63
HF	6-31G(d)	1,296	-0,9	1,076	0,0	117,69	-0,5	121,15	0,2	0,39
BLYP	6-31G(d)	1,316	0,6	1,095	1,8	116,59	-1,4	121,71	0,6	1,11
B3LYP	6-31G(d)	1,307	-0,1	1,088	1,1	116,92	-1,1	121,54	0,5	0,71
B3PW91	6-31G(d)	1,306	-0,2	1,088	1,1	117,11	-1,0	121,45	0,4	0,66
BPW91	6-31G(d)	1,314	0,5	1,095	1,8	116,82	-1,2	121,59	0,5	1,00
B3P86	6-31G(d)	1,305	-0,2	1,087	1,0	117,13	-0,9	121,43	0,4	0,65
MPW1PW91	6-31G(d)	1,305	-0,2	1,086	0,9	117,20	-0,9	121,40	0,4	0,61
MP2	6-31G(d)	1,313	0,4	1,086	0,9	117,24	-0,9	121,38	0,4	0,63
HF	6-31G(d,p)	1,296	-0,9	1,075	-0,1	117,95	-0,3	121,02	0,1	0,34
BLYP	6-31G(d,p)	1,315	0,5	1,094	1,7	116,81	-1,2	121,59	0,5	0,99
B3LYP	6-31G(d,p)	1,306	-0,2	1,087	1,0	117,14	-0,9	121,43	0,4	0,63
B3PW91	6-31G(d,p)	1,306	-0,2	1,087	1,0	117,33	-0,8	121,33	0,3	0,57
BPW91	6-31G(d,p)	1,314	0,5	1,094	1,7	117,04	-1,0	121,48	0,5	0,90
B3P86	6-31G(d,p)	1,305	-0,2	1,087	1,0	117,36	-0,8	121,32	0,3	0,58
MPW1PW91	6-31G(d,p)	1,304	-0,3	1,085	0,8	117,43	-0,7	121,29	0,3	0,53
MP2	6-31G(d,p)	1,312	0,3	1,081	0,5	117,68	-0,5	121,16	0,2	0,36
HF	6-311+G(d,p)	1,295	-1,0	1,076	0,0	118,15	-0,1	120,92	0,0	0,27
BLYP	6-311+G(d,p)	1,303	-0,4	1,092	1,5	117,10	-1,0	121,45	0,4	0,82
B3LYP	6-311+G(d,p)	1,302	-0,5	1,085	0,8	117,40	-0,7	121,30	0,3	0,58
B3PW91	6-311+G(d,p)	1,303	-0,4	1,086	0,9	117,57	-0,6	121,22	0,2	0,53
BPW91	6-311+G(d,p)	1,310	0,2	1,092	1,5	117,80	-0,4	121,17	0,2	0,55
B3P86	6-311+G(d,p)	1,301	-0,5	1,085	0,8	117,60	-0,6	121,20	0,2	0,54
MPW1PW91	6-311+G(d,p)	1,301	-0,5	1,085	0,8	117,66	-0,5	121,27	0,3	0,54
MP2	6-311+G(d,p)	1,314	0,5	1,085	0,8	118,26	0,0	120,87	-0,1	0,34

Kullandığımız farklı teorik yöntemlerin deneysel değerlerden sapmaları, standart sapma olarak ifade edilmiştir ve bunların ortalamaları da ortalama standart sapma (% O.S.) olarak verilmiştir. Tablo 4.1. incelendiğinde, semi-empirik MNDO yönteminin en kötü sonuçları verdiği görülmektedir (% O.S. = 1.63). Bununla birlikte, semi-empirik PM3 yöntemi, MNDO yöntemine göre nispeten daha iyi sonuçlar vermiştir (% O.S. = 1.35). Fakat, genel olarak semi-empirik yöntemlerinin deneysel değerlerden uzak sonuçlar verdiği söylenebilir. Ab-initio HF/6-31G(d) , HF/6-31G(d,p) ve HF/6-311+G(d,p) yöntemleri hemen hemen birbirlerine yakın sonuçlar vermiştir. Özellikle temel setlerdeki polarizasyon ve difüze fonksiyonların artışının, doğru sonuçlar elde etmeye bir etkisinin olduğu gözlenmiştir ve özellikle HF/6-311+G(d,p) yönteminin çalışılan bileşiğin geometrik verilerini doğru şekilde hesapladığı tespit edilmiştir (% O.S. = 0.27). DFT yöntemlerinde ise, MPW1PW91 yöntemi deneysel değerlere en yakın sonuçları vermiştir. Burada da, temel-setlerdeki fonksiyonların artışının doğru sonuçlar elde etmeye bir etkisinin olduğu gözlenmektedir. Bununla birlikte, BLYP ve BPW91 yöntemlerinin çalışılan molekülün geometrik verilerini elde etmede kötü bir performans sergiledikleri söylenebilir. MP2 hesapsal yönteminin ortalama bir performans sergilediği elde edilen % O.S. değerleri incelendiğinde görülmektedir.

4.1.2. 1-Kloro-1,2-Propadien (2) Bileşiminin Bağ Uzunluğu ve Bağ Açılı Üzerine Çalışma

Tablo 4.2’de verilen 1-kloro-1,2-propadien bileşiminin farklı teorik yöntemler kullanılarak elde edilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları değerleri yukarıda değerlendirilmiştir. Bu kısımlardaki deneysel değerler ilgili literatürden alınmıştır [57].

Tablo 4.2 1-Kloro-1,2-propadien bileşiminin semi-empirik, DFT ve ab-initio metotlarıyla hesaplanmış bağ uzunluğu ve bağ açıları değerleri ve bunların deneysel değerlerden sapmaları (*koyu ve yatay olarak yazılan sayılar deneysel değerlerdir ve [57] alınmıştır*)

		C(1)=C(2)	%	C(2)=C(3)	%	C(1)-Cl(4)	%	C(2)C(1) Cl(4)	%	% O.S.
Metot	Temel Küme	1,309		1,309		1,736		122,20		
PM3		1,301	-0,6	1,295	-1,1	1,693	-2,5	120,82	-1,1	1,32
MNDO		1,303	-0,5	1,306	-0,2	1,755	1,1	121,78	-0,3	0,53
HF	6-31G(d)	1,293	-1,2	1,297	-0,9	1,747	0,6	122,63	0,4	0,78
BLYP	6-31G(d)	1,309	-0,0	1,317	0,6	1,785	2,8	122,93	0,6	1,01
B3LYP	6-31G(d)	1,301	-0,6	1,306	-0,2	1,766	1,7	123,03	0,7	0,81
B3PW91	6-31G(d)	1,305	-0,3	1,307	-0,2	1,745	0,5	123,17	0,8	0,44
BPW91	6-31G(d)	1,312	0,2	1,311	-0,2	1,766	1,7	123,23	0,8	0,74
B3P86	6-31G(d)	1,308	-0,1	1,307	-0,2	1,742	0,3	123,10	0,7	0,33
MPW1PW91	6-31G(d)	1,307	-0,2	1,322	1,0	1,742	0,3	123,15	0,8	0,57
MP2	6-31G(d)	1,307	-0,2	1,311	0,2	1,744	0,5	123,01	0,7	0,36
HF	6-31G(d,p)	1,291	-1,5	1,294	-1,5	1,741	0,2	122,94	0,0	0,81
BLYP	6-31G(d,p)	1,311	0,1	1,315	0,1	1,787	2,9	122,92	-0,1	0,77
B3LYP	6-31G(d,p)	1,303	-0,5	1,306	-0,6	1,763	1,5	123,02	0,0	0,67
B3PW91	6-31G(d,p)	1,303	-0,5	1,305	-0,7	1,748	0,6	123,16	0,1	0,50
BPW91	6-31G(d,p)	1,311	0,1	1,314	-0,0	1,765	1,6	123,23	0,2	0,47
B3P86	6-31G(d,p)	1,302	-0,6	1,304	-0,8	1,747	0,6	123,10	0,1	0,51
MPW1PW91	6-31G(d,p)	1,302	-0,6	1,330	1,2	1,743	0,3	123,14	0,1	0,57
MP2	6-31G(d,p)	1,309	-0,1	1,312	-0,2	1,741	0,2	123,00	0,0	0,12
HF	6-311+G(d,p)	1,290	-1,5	1,293	1,2	1,744	0,5	122,73	0,4	0,89
BLYP	6-311+G(d,p)	1,306	-0,2	1,312	0,2	1,788	3,0	122,77	0,5	0,98
B3LYP	6-311+G(d,p)	1,299	-0,8	1,303	-0,5	1,763	1,6	122,88	0,6	0,83
B3PW91	6-311+G(d,p)	1,299	-0,8	1,302	-0,5	1,748	0,7	122,97	0,6	0,65
BPW91	6-311+G(d,p)	1,307	-0,2	1,310	0,1	1,764	1,6	123,06	0,7	0,64
B3P86	6-311+G(d,p)	1,298	-0,8	1,301	-0,6	1,746	0,6	122,90	0,6	0,65
MPW1PW91	6-311+G(d,p)	1,298	-0,8	1,300	-0,7	1,743	0,4	122,95	0,6	0,64
MP2	6-311+G(d,p)	1,310	1,6	1,314	0,4	1,737	0,1	122,99	0,6	0,66

Standart sapma olarak ifade edilen terim, kullandığımız farklı teorik yöntemlerle elde edilen verilerin, deneysel değerlerden sapmaları anlamını taşımaktadır ve bunların ortalamaları da ortalama standart sapma (% O.S.) olarak verilmiştir. Tablo 4.2. incelendiğinde semi-empirik yöntemlerden PM3'ün en kötü sonuçları verdiği görülmektedir (% O.S. = 1.32). Diğer semi-empirik yöntemi olan MNDO yönteminin ortalama sapma değeri (% O.S. = 0.53) PM3 yöntemine göre oldukça iyidir. Ab-initio HF/6-31G(d), HF/6-31G(d,p) ve HF/6-311+G(d,p) yöntemleri birbirine çok yakın sonuçlar vermiştir. (% O.S. = 0.78 ile 0.89 arasındadır.) DFT yöntemlerinden elde edilen sonuçlar ab-initio yöntemlerine oldukça yakındır. Tabloda MP2/6-31G(d,p) yönteminin ortalama sapma değeri 0.12'dir. Bu hesapsal yöntem deneysel değerlere en yakın sonuçları verdiği için, geometrik verileri hesaplamada en iyi yöntemdir. Bağ açılarını hesaplamada HF/6-31G(d,p), BLYP/6-31G(d,p), B3LYP/6-31G(d,p), B3PW91/6-31G(d,p), B3P86/6-31G(d,p), MPW1PW91/6-31G(d,p) ve MP2/6-31G(d,p) yöntemleri deneysel değere en yakın sonuçları vermiştir. Aynı temel setteki hesapsal yöntemlerin hepsinde, bağ açısı hesabı oldukça iyidir.

4.1.3. 1,1-Difloro-1,2-Propadien (3) Bileşiminin Bağ Uzunluğu ve Bağ Açılı Üzerine Çalışma

1,1-Difloro-1,2-propadien bileşiminin farklı teorik yöntemler kullanılarak elde edilmiş bağ uzunluğunun değerleri Tablo 4.3’de verilmiştir. Deneysel değerler yatay sayılarla belirtilmiş ve ilgili literatürden alınmıştır [58].

Tablo 4.3 1,1-difloro-1,2-propadien bileşiminin semi-empirik, DFT ve ab-initio metotlarıyla hesaplanmış bağ uzunluğu değerleri ve bunların deneysel değerlerden sapmaları (*koyu ve yatay olarak yazılan sayılar deneysel değerlerdir ve [58] alınmıştır*)

		C(1)=C(2)	%	C(2)=C(3)	%	C(3)-H(6)	%	C(1)-F(4)	%	% O.S.
Metot	Temel Küme	1,302		1,306		1,086		1,323		
PM3		1,312	0,8	1,293	-1,0	1,087	0,1	1,334	0,8	0,67
MNDO		1,323	1,6	1,301	-0,4	1,091	0,5	1,325	0,2	0,65
HF	6-31G(d)	1,286	-1,2	1,294	-0,9	1,076	-0,9	1,308	-1,1	1,05
BLYP	6-31G(d)	1,311	0,7	1,316	0,8	1,098	1,1	1,349	2,0	1,13
B3LYP	6-31G(d)	1,301	-0,1	1,306	0,0	1,090	0,4	1,332	0,7	0,28
B3PW91	6-31G(d)	1,301	-0,1	1,305	-0,1	1,090	0,4	1,327	0,3	0,21
BPW91	6-31G(d)	1,310	0,6	1,314	0,6	1,097	1,0	1,341	1,4	0,90
B3P86	6-31G(d)	1,300	-0,2	1,304	-0,2	1,089	0,3	1,325	0,2	0,18
MPW1PW91	6-31G(d)	1,299	-0,2	1,303	-0,2	1,088	0,2	1,323	0,0	0,16
MP2	6-31G(d)	1,304	0,2	1,313	0,5	1,087	0,1	1,336	1,0	0,44
HF	6-31G(d,p)	1,286	-1,2	1,294	-0,9	1,076	-0,9	1,307	-1,2	1,07
BLYP	6-31G(d,p)	1,311	0,7	1,315	0,7	1,097	1,0	1,349	2,0	1,09
B3LYP	6-31G(d,p)	1,301	-0,1	1,306	0,0	1,089	0,3	1,332	0,7	0,26
B3PW91	6-31G(d,p)	1,301	-0,1	1,305	-0,1	1,089	0,3	1,327	0,3	0,18
BPW91	6-31G(d,p)	1,311	0,7	1,314	0,6	1,096	0,9	1,341	1,4	0,90
B3P86	6-31G(d,p)	1,300	-0,2	1,304	-0,2	1,088	0,2	1,325	0,2	0,16
MPW1PW91	6-31G(d,p)	1,300	-0,2	1,303	-0,2	1,087	0,1	1,323	0,0	0,12
MP2	6-31G(d,p)	1,305	0,2	1,313	0,5	1,083	-0,3	1,336	1,0	0,51
HF	6-311+G(d,p)	1,283	-1,5	1,293	-1,0	1,077	-0,8	1,302	-1,6	1,22
BLYP	6-311+G(d,p)	1,304	0,2	1,311	0,4	1,094	0,7	1,352	2,2	0,87
B3LYP	6-311+G(d,p)	1,296	-0,5	1,302	-0,3	1,087	0,1	1,333	0,8	0,40
B3PW91	6-311+G(d,p)	1,296	-0,5	1,302	-0,3	1,088	0,2	1,326	0,2	0,29
BPW91	6-311+G(d,p)	1,305	0,2	1,310	0,3	1,095	0,8	1,343	1,5	0,72
B3P86	6-311+G(d,p)	1,295	-0,5	1,301	-0,4	1,087	0,1	1,325	0,2	0,29
MPW1PW91	6-311+G(d,p)	1,295	-0,5	1,300	-0,5	1,086	0,0	1,322	-0,1	0,27
MP2	6-311+G(d,p)	1,304	0,2	1,314	0,6	1,087	0,1	1,327	0,3	0,29

Kullandığımız farklı teorik yöntemlerin deneysel değerlerden sapmaları, standart sapma olarak ifade edilmiştir ve bunların ortalamaları da ortalama standart sapma (% O.S.) olarak verilmiştir.

Tablo incelendiğinde, ab-initio HF/6-31G(d) (% O.S. = 1.05), HF/6-31G(d,p) (% O.S. = 1.07), HF/6-311+g(d,p) (% O.S. = 1.22) yöntemleri oldukça kötü sonuçlar vermiştir. DFT yöntemlerinden de BLYP/6-31G(d) (% O.S. = 1.13), BPW91/6-31G(d) (% O.S. = 0.90), BPW91/6-31G(d,p) (% O.S. = 0.90), BPW91/6-311+G(d,p) (% O.S. = 0.72) kötü sonuçlar elde edilmiştir. Semi-empirik PM3 ve MNDO yöntemlerinde deneysel değere nispeten yaklaşmıştır (% O.S. = 0.67 - % O.S. = 0.65). En düşük ortalama standart sapma değerine sahip MPW1PW91/6-31G(d,p) hesapsal yöntemi deneysel değere, en yakın sonucu vermiştir (% O.S. = 0.12).

Tablo 4.3'ün devamı 1,1-Difloro-1,2-Propadien bileşiğinin semi-empirik, DFT ve ab-initio metotlarıyla hesaplanmış bağ açıları değerleri ve bunların deneysel değerlerden sapmaları (*koyu ve yatay olarak yazılan sayılar deneysel değerlerdir ve [58] alınmıştır*)

		H(6)C(3) H(7)	%	C(2)C(3) H(6)	%	F(4)C(1) F(5)	%	C(2)C(1) F(4)	%	% O.S.
Metot	Temel Küme	117,80		121,10		110,20		124,90		
PM3		115,63	-1,8	122,18	0,9	106,95	-3,0	126,52	1,3	1,75
MNDO		114,31	-3,0	122,84	1,4	109,56	-0,6	125,22	0,3	1,31
HF	6-31G(d)	117,07	-0,6	121,47	0,3	109,91	-0,3	125,04	0,1	0,33
BLYP	6-31G(d)	115,89	-1,6	122,05	0,8	110,24	0,0	124,88	0,0	0,61
B3LYP	6-31G(d)	116,26	-1,3	121,87	0,6	110,19	0,0	124,90	0,0	0,49
B3PW91	6-31G(d)	116,42	-1,2	121,79	0,6	110,30	0,1	124,85	0,0	0,47
BPW91	6-31G(d)	116,08	-1,5	121,96	0,7	110,37	0,2	124,82	-0,1	0,60
B3P86	6-31G(d)	116,45	-1,1	121,78	0,6	110,28	0,1	124,86	0,0	0,45
MPW1PW91	6-31G(d)	116,52	-1,1	121,74	0,5	110,30	0,1	124,85	0,0	0,44
MP2	6-31G(d)	116,66	-1,0	121,67	0,5	110,21	0,0	124,90	0,0	0,36
HF	6-31G(d,p)	117,29	-0,4	121,36	0,2	109,92	-0,3	125,04	0,1	0,25
BLYP	6-31G(d,p)	116,08	-1,5	121,96	0,7	110,25	0,0	124,87	0,0	0,56
B3LYP	6-31G(d,p)	116,47	-1,1	121,77	0,5	110,21	0,0	124,90	0,0	0,42
B3PW91	6-31G(d,p)	116,64	-1,0	121,68	0,5	110,31	0,1	124,84	0,0	0,40
BPW91	6-31G(d,p)	116,28	-1,3	121,86	0,6	110,38	0,2	124,81	-0,1	0,54
B3P86	6-31G(d,p)	116,66	-1,0	121,67	0,5	110,29	0,1	124,86	0,0	0,39
MPW1PW91	6-31G(d,p)	116,74	-0,9	121,63	0,4	110,32	0,1	124,84	0,0	0,37
MP2	6-31G(d,p)	117,03	-0,7	121,49	0,3	110,24	0,0	124,88	0,0	0,26
HF	6-311+G(d,p)	117,48	-0,3	121,26	0,1	109,78	-0,4	125,11	0,2	0,24
BLYP	6-311+G(d,p)	116,47	-1,1	121,77	0,5	109,62	-0,5	125,19	0,2	0,61
B3LYP	6-311+G(d,p)	116,81	-0,8	121,59	0,4	109,62	-0,5	125,15	0,2	0,49
B3PW91	6-311+G(d,p)	116,94	-0,7	121,53	0,4	109,90	-0,3	125,05	0,1	0,37
BPW91	6-311+G(d,p)	116,63	-1,0	121,69	0,5	109,84	-0,3	125,08	0,1	0,49
B3P86	6-311+G(d,p)	116,94	-0,7	121,53	0,4	109,91	-0,3	125,05	0,1	0,37
MPW1PW91	6-311+G(d,p)	117,01	-0,7	121,49	0,3	109,95	-0,2	125,02	0,1	0,33
MP2	6-311+G(d,p)	117,52	-0,2	121,24	0,1	110,14	-0,1	124,93	0,0	0,11

1,1-Difloro-1,2-propadien bileşiğinin farklı teorik yöntemler kullanılarak elde edilmiş bağ açıları değerleri Tablo 4.3'ün devamında verilmiştir. Deneysel değerler yatay sayılarla belirtilmiş ve ilgili literatürden alınmıştır [58]. Kullandığımız farklı teorik yöntemlerin deneysel değerlerden sapmaları, standart sapma olarak ifade edilmiştir ve bunların ortalamaları da ortalama standart sapma (% O.S.) olarak verilmiştir. Tablo incelendiğinde, semi-empirik PM3 ve MNDO düzeylerinde ortalama sapma değerleri oldukça yüksek olduğu görülür (sırasıyla % O.S. = 1.75, % O.S. = 1.31). 1,1-Difloro-1,2-propadien bileşiği için en kötü sonuçları bu iki yöntem vermiştir.

Ab-initio HF/6-31G(d), HF/6-31G(d,p), HF/6-311+G(d,p) seviyesinde sonuçlar birbirine yakındır. HF/6-31G(d) yönteminin % O.S. değeri 0.33, HF/6-31G(d,p) yönteminin % O.S. değeri 0.25, HF/6-311+g(d,p) yönteminin % O.S. değeri 0.24'tür. Görüldüğü gibi temel setteki polarizasyon ve difüze fonksiyonlarının artışı ile sonuçlar deneysel değere yaklaşmıştır. DFT hesapsal yöntemleri yaklaşık olarak aynı ortalama sapmaya sahiptir. 1,1-Difloro-1,2-propadien bileşiğinin bağ açılarını hesaplamak için en uygun MP2/6-311+G(d,p) yöntemidir (% O.S. = 0.11). Deneysel değerlere en yakın sonuçları bu yöntem vermiştir.

4.1.4. 1,3-Difloro-1,2-Propadien (4) Bileşiminin Bağ Uzunluğu ve Bağ Açılımları Üzerine Çalışma

Farklı teorik yöntemler kullanılarak 1,3-difloro-1,2-propadien bileşiği ile ilgili elde edilmiş bağ uzunlukları ve bağ açılımları değerleri Tablo 4.4'de belirtilmiştir. Deneysel değerler yatay sayılarla belirtilmiş ve ilgili literatürden alınmıştır [59].

Tablo 4.4 1,3-Difloro-1,2-propadien bileşiminin semi-empirik, DFT ve ab-initio metotlarıyla hesaplanmış bağ uzunluğu ve bağ açılımları değerleri ve bunların deneysel değerlerden sapmaları (*koyu ve yatay olarak yazılan sayılar deneysel değerlerdir ve [59] alınmıştır*)

		C(1)=C(2)	%	C(1)-F(4)	%	C(2)C(1) H(5)	%	C(2)C(1) F(4)	%	% O.S.
Metot	Temel Küme	1,304		1,335		121,1		124,2		
PM3		1,307	0,2	1,337	0,1	124,70	3,0	122,51	-1,4	1,18
MNDO		1,317	1,0	1,322	-1,0	122,77	1,4	123,10	-0,9	1,06
HF	6-31G(d)	1,291	-1,0	1,327	-0,6	124,71	3,0	122,91	-1,0	1,40
BLYP	6-31G(d)	1,313	0,7	1,368	2,5	125,49	3,6	123,10	-0,9	1,92
B3LYP	6-31G(d)	1,304	0,0	1,35	0,1	125,12	3,3	123,09	-0,9	1,07
B3PW91	6-31G(d)	1,304	0,0	1,345	0,7	124,90	3,1	123,20	-0,8	1,17
BPW91	6-31G(d)	1,313	0,7	1,36	1,9	125,16	3,4	123,24	-0,8	1,67
B3P86	6-31G(d)	1,303	-0,1	1,343	0,6	124,91	3,1	123,17	-0,8	1,16
MPW1PW91	6-31G(d)	1,302	-0,2	1,341	0,4	124,82	3,1	123,18	-0,8	1,13
MP2	6-31G(d)	1,309	0,4	1,357	1,6	125,46	3,6	122,58	-1,3	1,73
HF	6-31G(d,p)	1,291	-1,0	1,327	-0,6	124,55	2,8	122,84	-1,1	1,38
BLYP	6-31G(d,p)	1,313	0,7	1,368	2,5	125,34	3,5	123,04	-0,9	1,90
B3LYP	6-31G(d,p)	1,304	0,0	1,35	1,1	124,96	3,2	123,08	-0,9	1,30
B3PW91	6-31G(d,p)	1,304	0,0	1,344	0,7	124,73	3,0	123,14	-0,9	1,13
BPW91	6-31G(d,p)	1,313	0,7	1,36	1,9	125,03	0,4	123,19	-0,8	0,93
B3P86	6-31G(d,p)	1,303	-0,1	1,343	0,6	124,74	3,0	123,11	-0,9	1,14
MPW1PW91	6-31G(d,p)	1,302	-0,2	1,341	0,4	124,67	2,9	123,10	-0,9	1,11
MP2	6-31G(d,p)	1,309	0,4	1,356	1,6	125,11	3,3	122,66	-1,2	1,63
HF	6-311+G(d,p)	1,289	-1,2	1,322	-1,0	124,59	2,9	122,70	-1,2	1,55
BLYP	6-311+G(d,p)	1,308	0,3	1,376	3,1	126,39	4,4	122,33	-1,5	2,31
B3LYP	6-311+G(d,p)	1,299	-0,4	1,354	1,4	125,70	3,8	122,48	-1,4	1,75
B3PW91	6-311+G(d,p)	1,3	-0,3	1,346	0,8	125,31	3,5	122,65	-1,3	1,47
BPW91	6-311+G(d,p)	1,308	0,3	1,364	2,2	125,83	3,9	125,56	1,1	1,87
B3P86	6-311+G(d,p)	1,299	-0,4	1,345	0,7	125,33	3,5	122,65	-1,2	1,47
MPW1PW91	6-311+G(d,p)	1,298	-0,5	1,342	0,5	125,18	3,4	122,65	-1,2	1,40
MP2	6-311+G(d,p)	1,309	0,4	1,348	1,0	125,29	3,5	122,35	-1,5	1,58

Kullandığımız farklı teorik yöntemlerin deneysel değerlerden sapmaları, standart sapma olarak ifade edilmiştir ve bunların ortalamaları da ortalama standart sapma (% O.S.) olarak verilmiştir. Tablo 4.4 incelendiğinde, DFT BLYP/6-31G(d) (% O.S. = 1.92) , BLYP/6-31G(d,p) (% O.S. = 0.90), BLYP/6-311+G(d,p) (% O.S. = 2.31) yöntemlerinin en kötü sonuçları verdiği görülmektedir. Bu yöntemlerdeki sonuçlar deneysel değerden oldukça uzaktır. Bu yöntemlerde bağ uzunluğu hesaplamada standart sapma değerleri düşük olmasına rağmen, bağ açılarını hesaplamada standart sapma değerleri yüksektir. Yöntemlerin tamamı incelendiğinde bağ uzunluğu ve bağ açılarını ikisinin birden deneysel değere yakın sonuçlar verdiği bir yöntem bulunamamıştır. Bu yüzden bağ uzunluğu ve bağ açıları ayrı ayrı incelenmiştir. Bağ uzunluğu hesaplamada B3LYP/6-31G(d) yönteminin standart sapma değeri (0.0-0.1) arasındadır. Bu nedenle burada en uygun B3LYP/6-31G(d) yöntemidir. Bağ açısını hesaplamada ise, standart sapma değeri 0.4 ile -0.8 arasında olan BPW91/6-31G(d,p) yöntemi deneysel değere en yakın sonuçları vermiştir. Semi-empirik PM3 düzeyi bağ uzunluğunu hesaplamada (standart sapma değerleri: 0.2 ve 0.1 dir.) oldukça iyi bir performans sergilemiştir. Fakat, bağ açısını hesaplamada yetersizdir (standart sapma değerleri: 3.0 ve -1.4 tür).

4.1.5. 1,2-Bütadien (5) Bileşiminin Bağ Uzunluğu ve Bağ Açılı Üzerine Çalışma

1,2-Bütadien bileşiminin farklı teorik yöntemler kullanılarak elde edilmiş bağ uzunluklarının değerleri Tablo 4.5'te gösterilmiştir. Deneysel bağ uzunluğu değerleri ilgili literatürden alınarak, yatay sıralarda koyu yazılar ile belirtilmiştir [60].

Tablo 4.5 1,2-bütadien bileşiminin semi-empirik, DFT ve ab-initio metotlarıyla hesaplanmış bağ uzunluğu değerleri ve bunların deneysel değerlerden sapmaları (*koyu ve yatay olarak yazılan sayılar deneysel değerlerdir ve [60] alınmıştır*)

		C(1)= C(2)	%	C(2)= C(3)	%	C(1)- H(5)	%	C(3)- H(6)	%	C(1)- C(4)	%	C(4)- H(8)	%	% O.S.
Metot	Temel Küme	1,33		1,33		1,07		1,07		1,48		1,09		
PM3		1,30	-2,0	1,30	-2,6	1,10	2,4	1,09	1,5	1,48	0,1	1,10	0,6	1,5
MNDO		1,31	-1,4	1,30	-1,9	1,10	2,4	1,09	1,5	1,50	1,2	1,11	1,7	1,8
HF	6-31G(d)	1,30	-2,6	1,30	-2,6	1,08	0,7	1,08	0,6	1,51	1,9	1,08	-0,7	1,5
BLYP	6-31G(d)	1,32	-1,0	1,32	-1,1	1,10	2,7	1,10	2,4	1,52	2,7	1,10	0,9	1,8
B3LYP	6-31G(d)	1,31	-1,6	1,31	-1,7	1,09	2,0	1,09	1,7	1,51	2,0	1,09	0,3	1,5
B3PW91	6-31G(d)	1,31	-1,7	1,31	-1,7	1,09	2,1	1,09	1,8	1,51	1,7	1,09	0,3	1,5
BPW91	6-31G(d)	1,32	-1,0	1,32	-1,1	1,10	2,7	1,10	2,4	1,51	2,2	1,10	0,8	1,7
B3P86	6-31G(d)	1,31	-1,7	1,31	-1,8	1,09	1,9	1,09	1,7	1,51	2,1	1,10	0,5	1,6
MPW1PW91	6-31G(d)	1,31	-1,7	1,31	-1,9	1,09	1,8	1,09	1,6	1,51	2,0	1,09	0,4	1,6
MP2	6-31G(d)	1,31	-1,5	1,31	-1,5	1,09	1,9	1,08	0,9	1,50	1,4	1,09	0,0	1,2
HF	6-31G(d,p)	1,30	-2,6	1,30	-2,6	1,08	0,8	1,08	0,6	1,51	1,8	1,08	-0,6	1,5
BLYP	6-31G(d,p)	1,32	-0,9	1,32	-1,1	1,10	2,6	1,10	2,3	1,52	2,7	1,10	0,8	1,7
B3LYP	6-31G(d,p)	1,31	-1,7	1,31	-1,7	1,09	2,0	1,09	1,6	1,51	2,0	1,09	0,2	1,5
B3PW91	6-31G(d,p)	1,31	-1,6	1,31	-1,8	1,09	1,9	1,08	0,9	1,51	2,2	1,09	0,4	1,8
BPW91	6-31G(d,p)	1,32	-0,9	1,32	-1,1	1,10	2,6	1,09	2,1	1,53	3,1	1,10	1,1	1,8
B3P86	6-31G(d,p)	1,31	-1,7	1,31	-1,5	1,09	1,8	1,09	1,6	1,51	2,0	1,09	0,4	1,5
MPW1PW91	6-31G(d,p)	1,31	-1,8	1,31	-1,9	1,09	1,8	1,09	1,5	1,50	1,5	1,10	0,6	1,5
MP2	6-31G(d,p)	1,32	-0,8	1,31	-1,5	1,09	1,9	1,09	1,9	1,51	2,0	1,09	0,0	1,3
HF	6-311+G(d,p)	1,30	-2,6	1,30	-2,6	1,08	0,8	1,08	0,6	1,51	1,9	1,08	-0,6	1,5
BLYP	6-311+G(d,p)	1,31	-1,2	1,31	-1,3	1,10	2,4	1,09	2,1	1,52	2,6	1,10	0,6	1,7
B3LYP	6-311+G(d,p)	1,31	-1,9	1,31	-1,9	1,09	1,8	1,09	1,5	1,51	2,0	1,09	0,1	1,5
B3PW91	6-311+G(d,p)	1,31	-1,9	1,34	0,8	1,09	1,9	1,09	1,6	1,50	1,6	1,09	0,1	1,3
BPW91	6-311+G(d,p)	1,32	-1,1	1,31	-1,3	1,10	2,3	1,09	2,2	1,52	2,8	1,09	0,4	1,7
B3P86	6-311+G(d,p)	1,30	-2,0	1,30	-2,0	1,09	1,8	1,09	1,5	1,50	1,4	1,09	0,0	1,5
MPW1PW91	6-311+G(d,p)	1,30	-2,0	1,30	-2,0	1,09	1,7	1,09	1,4	1,50	1,4	1,09	-0,1	1,4
MP2	6-311+G(d,p)	1,31	-1,5	1,31	-1,5	1,09	1,9	1,09	1,9	1,51	2,0	1,09	0,0	1,5

Kullanılan yöntemler ile yapılan hesaplamaların deneysel değerden sapmaları standart sapma olarak ifade edilmiş ve bunların ortalamaları alınarak ortalama sapma değerleri bulunmuştur (% O.S.).

Tablo 4.5 dikkatlice incelendiğinde ab-initio hesapsal yöntemlerinin hepsinde aynı ortalama sapma değerinin elde edildiği görülmektedir (% O.S. = 1.5). Ab-initio yöntemlerinin tümü aynı performansı sergilemektedir. Polarizasyon ve difüze fonksiyonlarının belirgin bir etkisi olmamıştır. Semi-empirik PM3 (% O.S. = 1.5) ve MNDO düzeylerinde (% O.S. = 1.8) ab-initio yöntemlerine yakın sonuçlara ulaşılmıştır. MP2/6-31G(d,p) yönteminin geometrik verileri en doğru şekilde hesapladığı tespit edilmiştir (% O.S. = 1.2). DFT hesapsal yöntemlerinde ise, ortalama bir performans söz konusudur.

Tablo 4.5'in devamı 1,2-Bütadien bileşiğinin semi-empirik, DFT ve ab-initio metotlarıyla hesaplanmış bağ açılarının değerleri ve bunların deneysel değerlerden sapmaları (*koyu ve yatay olarak yazılan sayılar deneysel değerlerdir ve [60] alınmıştır*)

		H(6)C(3) H(7)	%	H(5)C(1) C(4)	%	H(8)C(4) C(9)	%	C(2)C(1) C(4)	%	% O.S.
Metot	Temel Küme	120		120		107		123		
PM3		115,368	-3,9	117,33	-2,2	107,668	0,6	123,051	0,0	2,1
MNDO		114,277	-4,8	115,398	-3,8	107,593	0,6	125,511	2,0	2,7
HF	6-31G(d)	117,407	-2,2	117,176	-2,4	108,392	1,3	124,786	1,5	1,8
BLYP	6-31G(d)	116,255	-3,1	116,378	-3,0	108,353	1,3	125,097	1,7	2,3
B3LYP	6-31G(d)	116,578	-2,9	116,649	-2,8	108,351	1,3	125,017	1,6	2,1
B3PW91	6-31G(d)	116,769	-2,7	116,819	-2,7	108,35	1,3	125,032	1,7	2,0
BPW91	6-31G(d)	116,454	-3,0	116,572	-2,9	108,346	1,3	125,202	1,8	2,2
B3P86	6-31G(d)	116,758	-2,7	117,385	-2,2	107,701	0,7	125,95	2,4	1,8
MPW1PW91	6-31G(d)	116,825	-2,6	117,442	-2,1	107,668	0,6	124,814	1,5	1,7
MP2	6-31G(d)	116,94	-2,6	117,25	-2,3	108,48	1,4	124,11	0,9	1,9
HF	6-31G(d,p)	117,648	-2,0	117,325	-2,2	108,417	1,3	124,751	1,4	1,8
BLYP	6-31G(d,p)	116,458	-3,0	116,538	-2,9	108,335	1,2	125,133	1,7	2,2
B3LYP	6-31G(d,p)	116,792	-2,7	116,8	-2,7	108,355	1,3	125,017	1,6	2,0
B3PW91	6-31G(d,p)	117,018	-2,5	116,424	-3,0	110,091	2,9	126,055	2,5	2,5
BPW91	6-31G(d,p)	117,018	-2,5	116,424	-3,0	110,091	2,9	126,055	2,5	2,5
B3P86	6-31G(d,p)	116,977	-2,5	117,546	-2,0	107,797	0,7	124,966	1,6	1,7
MPW1PW91	6-31G(d,p)	117,124	-2,4	117,12	-2,4	108,384	0,3	124,93	1,6	1,9
MP2	6-31G(d,p)	117,38	-2,2	117,51	-2,1	108,47	1,4	124,03	0,8	1,7
HF	6-311+G(d,p)	117,831	-1,8	117,422	-2,1	108,534	1,4	124,857	1,5	1,7
BLYP	6-311+G(d,p)	116,73	-2,7	116,598	-2,8	108,406	1,3	125,282	1,9	2,1
B3LYP	6-311+G(d,p)	117,069	-2,4	116,912	-2,6	108,404	1,3	125,107	1,7	2,0
B3PW91	6-311+G(d,p)	117,257	-2,3	117,17	-2,4	108,391	1,3	125,087	1,7	1,8
BPW91	6-311+G(d,p)	116,905	-2,6	117,235	-2,3	108,115	1,0	124,258	1,0	1,9
B3P86	6-311+G(d,p)	117,29	-2,3	117,235	-2,3	108,411	1,3	124,976	1,6	1,8
MPW1PW91	6-311+G(d,p)	117,364	-2,2	117,278	-2,3	108,382	1,3	125,032	1,7	1,8
MP2	6-311+G(d,p)	117,3	-2,3	117,42	-2,2	108,54	1,4	124,86	1,5	1,8

Tablo 4.5'in devamında 1,2-bütadien bileşiği için farklı teorik yöntemler kullanılarak bağ açılarının hesaplamaları verilmiştir. Yatay sıralarda koyu yazılar ile yazılanlar literatürden alınmış deneysel değerlerdir [60]. Kullanılan yöntemler ile yapılan hesaplama sonuçlarının, deneysel değerden sapmaları standart sapma olarak hesaplanmıştır. Daha sonra, standart sapmaların ortalamaları alınarak ortalama standart sapma değerleri hesaplanmıştır (% O.S.). Tablo ayrıntılı olarak incelendiğinde, semi-empirik PM3 ve MNDO yöntemlerinin oldukça kötü sonuçlar verdiği görülmektedir (% O.S. = 2.1-2.7). Ab-initio HF/6-31G(d), HF/6-31G(d,p), HF/6-311+G(d,p), seviyelerinde hesaplanan ortalama sapma değerleri birbirine oldukça yakındır. Hesaplama en kötü sonucu DFT, BPW91/6-31G(d,p) düzeyi vermiştir (% O.S. = 2.5). DFT yöntemlerinde ise, ortalama sapma değerleri birbirine oldukça yakın bulunmuştur (% O.S. = 1.7 ile 2.3 arasındadır). MP2 hesapsal yöntemlerinin hepsinde ortalama sapma değerleri 1.8 ile 1.9 arasında bulunmuştur. Bu nedenle, MP2 yöntemlerinin hesaplamalarda aynı performansı gösterdiğini söyleyebiliriz.

4.1.6. 3-Metil-1,2-Bütadien (6) Bileşiminin Bağ Uzunluğu ve Bağ Açılımları Üzerine Çalışma

3-Metil-1,2-bütadien bileşiminin semi-empirik, ab-initio ve DFT yöntemleri kullanılarak bağ uzunlukları hesaplanmış sonuçlar Tablo 4.6'da gösterilmiştir. Yatay sıralarda belirtilenler literatürden alınan deneysel değerlerdir [61].

Tablo 4.6 3-Metil-1,2-bütadien bileşiminin semi-empirik, DFT ve ab-initio metotlarıyla hesaplanmış bağ uzunluğu değerleri ve bunların deneysel değerlerden sapmaları (*koyu ve yatay olarak yazılan sayılar deneysel değerlerdir ve [61] alınmıştır*)

		C(1)=C(2)	%	C(2)=C(3)	%	C(3)-H(6)	%	C(4)-H(8)	%	C(4)-H(9)	%	C(1)-C(4)	%	% O.S.
Metot	Temel Küme	1,380		1,308		1,067		1,091		1,088		1,514		
PM3		1,308	-5,2	1,294	-1,1	1,086	1,8	1,098	0,6	1,096	0,7	1,487	-1,8	1,87
MNDO		1,317	-4,6	1,305	-0,2	1,090	2,2	1,101	0,9	1,108	1,8	1,509	-0,3	1,67
HF	6-31G(d)	1,298	-5,9	1,297	-0,8	1,076	0,8	1,082	-0,8	1,087	-0,1	1,512	-0,1	1,45
BLYP	6-31G(d)	1,321	-4,3	1,316	0,6	1,097	2,8	1,106	1,4	1,100	1,1	1,525	0,7	1,82
B3LYP	6-31G(d)	1,311	-5,0	1,308	0,0	1,089	2,1	1,098	0,6	1,093	0,5	1,515	0,1	1,37
B3PW91	6-31G(d)	1,311	-5,0	1,307	-0,1	1,089	2,1	1,098	0,6	1,093	0,5	1,510	-0,3	1,42
BPW91	6-31G(d)	1,320	-4,3	1,315	0,5	1,096	2,7	1,105	1,3	1,099	1,0	1,518	0,3	1,69
B3P86	6-31G(d)	1,310	-5,1	1,306	-0,2	1,089	2,1	1,097	0,5	1,092	0,4	1,507	-0,5	1,44
MPW1PW91	6-31G(d)	1,310	-5,1	1,305	-0,2	1,087	1,9	1,097	0,5	1,091	0,3	1,507	-0,5	1,41
MP2	6-31G(d)	1,316	-4,6	1,314	0,5	1,087	1,9	1,096	0,5	1,092	0,4	1,509	-0,3	1,35
HF	6-31G(d,p)	1,321	-4,3	1,316	0,6	1,096	2,7	1,105	1,3	1,098	0,9	1,525	0,7	1,76
BLYP	6-31G(d,p)	1,321	-4,3	1,316	0,6	1,096	2,7	1,104	1,2	1,098	0,9	1,525	0,7	1,74
B3LYP	6-31G(d,p)	1,311	-5,0	1,307	-0,1	1,088	2,0	1,097	0,5	1,091	0,3	1,514	0,0	1,31
B3PW91	6-31G(d,p)	1,312	-4,9	1,307	-0,1	1,088	2,0	1,097	0,5	1,091	0,3	1,509	-0,3	1,35
BPW91	6-31G(d,p)	1,320	-4,3	1,315	0,5	1,095	2,6	1,104	1,2	1,098	0,9	1,517	0,2	1,64
B3P86	6-31G(d,p)	1,310	-5,1	1,306	-0,2	1,088	2,0	1,096	0,5	1,091	0,3	1,516	0,1	1,34
MPW1PW91	6-31G(d,p)	1,310	-5,1	1,305	-0,2	1,086	1,8	1,095	0,4	1,090	0,2	1,507	-0,5	1,35
MP2	6-31G(d,p)	1,316	-4,6	1,314	0,5	1,082	1,4	1,091	0,0	1,087	-0,1	1,507	-0,5	1,18
HF	6-311+G(d,p)	1,297	-6,0	1,298	-0,8	1,076	0,8	1,087	-0,4	1,082	-0,6	1,511	-0,2	1,46
BLYP	6-311+G(d,p)	1,316	-4,6	1,314	0,5	1,094	2,5	1,102	1,0	1,096	0,7	1,524	0,7	1,67
B3LYP	6-311+G(d,p)	1,307	-5,3	1,305	-0,2	1,086	1,8	1,095	0,4	1,090	0,2	1,513	-0,1	1,32
B3PW91	6-311+G(d,p)	1,307	-5,3	1,305	-0,2	1,087	1,9	1,096	0,5	1,090	0,2	1,507	-0,5	1,42
BPW91	6-311+G(d,p)	1,316	-4,6	1,312	0,3	1,094	2,5	1,102	1,0	1,096	0,7	1,516	0,1	1,56
B3P86	6-311+G(d,p)	1,306	-5,4	1,303	-0,4	1,086	1,8	1,095	0,4	1,090	0,2	1,505	-0,6	1,45
MPW1PW91	6-311+G(d,p)	1,310	-5,1	1,310	0,2	1,092	2,3	1,070	-1,9	1,070	-1,7	1,540	1,7	2,14
MP2	6-311+G(d,p)	1,316	-4,6	1,316	0,6	1,087	1,9	1,096	0,5	1,091	0,3	1,511	-0,2	1,34

Kullanılan teorik yöntemlerle hesaplanan bağ uzunlukları sonuçlarının deneysel değerden farkı standart sapma olarak belirtilmiştir. Standart sapmaların ortalaması alınarak ortalama standart sapma değerleri hesaplanmıştır (% O.S.) Semi-empirik PM3 (% O.S. = 1.87) ve MNDO (% O.S. = 1.67) yöntemleri için, tablonun tamamına bakıldığında ortalama bir performans sergilediği gözlenmektedir. Bağ uzunluğu hesaplamada deneysel değere en yakın sonucu MP2/6-31G(d,p) düzeyi vermiştir (% O.S. = 1.18). Diğer MP2 yöntemlerinde de, sonuçlar deneysel değere diğer yöntemlere göre nispeten daha yakındır (% O.S. = 1.34-1.35). DFT yöntemlerinden B3LYP/6-31G(d,p) ve B3LYP/6-311+G(d,p) yöntemlerinde, MP2 yöntemlerine yakın sonuçlar elde edilmiştir (% O.S. = 1.31-1.32). Diğer DFT hesapsal yöntemlerinin deneysel sonuca yaklaşık sonuçlar verdiği söylenemez. Özellikle MPW1PW91/6-311+G(d,p) seviyesinde en kötü sonuca ulaşılmıştır (% O.S. = 2.14). Ab-initio yöntemleriyle elde edilen ortalama sapma değerleri, DFT düzeyinde hesaplamalarla elde edilenlerden farklı olmadığı gözlenmiştir.

Tablo 4.6'nın devamı 3-Metil-1,2-bütadien bileşiğinin semi-empirik, DFT ve ab-initio metotlarıyla hesaplanmış bağ açıları ve bunların deneysel değerlerden sapmaları (*koyu ve yatay olarak yazılan sayılar deneysel değerlerdir ve [61] alınmıştır*)

Metot	Temel Küme	H(6)C(3) H(7)	%	C(4)C(1) C(5)	%	C(1)C(4) H(8)	%	C(1)C(4) H(9)	%	% O.S.
		118,20		116,40		110,80		111,10		
PM3		115,33	-2,4	116,93	0,5	110,51	-0,3	112,47	1,2	1,1
MNDO		114,28	-3,3	117,58	1,0	110,86	0,1	112,17	1,0	1,3
HF	6-31G(d)	117,17	-0,9	116,72	0,3	110,51	-0,3	111,62	0,5	0,5
BLYP	6-31G(d)	116,02	-1,8	116,58	0,2	110,72	-0,1	111,79	0,6	0,7
B3LYP	6-31G(d)	116,35	-1,6	116,62	0,2	110,66	-0,1	111,74	0,6	0,6
B3PW91	6-31G(d)	116,53	-1,4	116,74	0,3	110,63	-0,2	111,77	0,6	0,6
BPW91	6-31G(d)	116,23	-1,7	116,74	0,3	110,67	-0,1	111,80	0,6	0,7
B3P86	6-31G(d)	116,55	-1,4	116,69	0,2	110,58	-0,2	111,77	0,6	0,6
MPW1PW91	6-31G(d)	116,63	-1,3	116,73	0,3	110,59	-0,2	111,74	0,6	0,6
MP2	6-31G(d)	116,69	-1,3	116,68	0,2	110,41	-0,4	111,38	0,3	0,5
HF	6-31G(d,p)	117,42	-0,7	116,74	0,3	110,45	-0,3	111,61	0,5	0,4
BLYP	6-31G(d,p)	116,22	-1,7	116,61	0,2	110,68	-0,1	111,78	0,6	0,6
B3LYP	6-31G(d,p)	116,56	-1,4	116,66	0,2	110,62	-0,2	111,75	0,6	0,6
B3PW91	6-31G(d,p)	116,75	-1,2	116,79	0,3	110,60	-0,2	111,76	0,6	0,6
BPW91	6-31G(d,p)	116,43	-1,5	116,78	0,3	110,65	-0,1	111,80	0,6	0,6
B3P86	6-31G(d,p)	116,68	-1,3	117,32	0,8	110,58	-0,2	111,78	0,6	0,7
MPW1PW91	6-31G(d,p)	116,86	-1,1	116,77	0,3	110,57	-0,2	111,73	0,6	0,6
MP2	6-31G(d,p)	117,14	-0,9	116,69	0,3	110,38	-0,4	111,42	0,3	0,5
HF	6-311+G(d,p)	117,53	-0,6	116,75	0,3	110,29	-0,5	111,58	0,4	0,4
BLYP	6-311+G(d,p)	116,48	-1,5	116,51	0,1	110,52	-0,3	111,75	0,6	0,6
B3LYP	6-311+G(d,p)	116,81	-1,2	116,55	0,1	110,48	-0,3	111,73	0,6	0,5
B3PW91	6-311+G(d,p)	116,97	-1,0	116,84	0,4	110,49	-0,3	111,78	0,6	0,6
BPW91	6-311+G(d,p)	116,70	-1,3	116,81	0,4	110,55	-0,2	111,76	0,6	0,6
B3P86	6-311+G(d,p)	117,02	-1,0	116,73	0,3	110,45	-0,3	111,75	0,6	0,5
MPW1PW91	6-311+G(d,p)	117,27	-0,8	117,27	0,7	109,47	-1,2	109,47	-1,5	1,0
MP2	6-311+G(d,p)	117,69	-0,4	116,77	0,3	110,11	-0,6	111,45	0,3	0,4

Tablo 4.6'nın devamında 3-metil-1,2-bütadien bileşiği için farklı teorik yöntemler kullanılarak, elde edilen bağ açıları hesaplama sonuçları yer almaktadır. Tablonun başında bulunan yatay sıralara deneysel değerler yerleştirilmiş ve bu deneysel değerler literatürdeki bilimsel çalışmalardan çıkarılmıştır [61]. Kullanılan yöntemler ile bağ açıları deneysel değerden farkı bulunarak standart sapma değerleri hesaplanmış standart sapmaların ortalamaları alınarak, ortalama sapma değerleri bulunmuştur (% O.S.).

Tablo incelendiğinde sonuçların deneysel değerlere oldukça yakın olduğu görülmektedir. Ab-initio HF/6-31-G(d), HF/6-31-G(d,p) ve HF/6-311+G(d,p) seviyelerinde ortalama sapma değerleri oldukça küçük bulunmuştur (% O.S. = 0.5-0.4). Bu yöntemlerin geometrik verileri hesaplamada oldukça uygun olduğu söylenebilir. MP2 düzeyleri de, ab-initio ile aynı sonuçları vermiştir. 3-Metil-1,2-bütadien bileşiği için bağ açısı hesaplamada deneysel değerden en uzak sonucu veren semi-empirik yöntemleridir. PM3 yönteminin % O.S. değeri 1.1, MNDO yönteminin % O.S. değeri 1.3 bulunmuştur. DFT hesapsal yöntemlerinde ise, ortalama bir performans tespit edilmiştir. Temel kümelere polarizasyon ve difüze fonksiyonlarının katılmasının etkisi, bu bileşik için yapılan hesaplamalarda gözlenmemiştir.

4.1.7. 3-Metoksi-1,2-propadien (7) Bileşiğinin Bağ Uzunluğu ve Bağ Açılı Üzerine Çalışma

3-Metoksi-1,2-propadien bileşiğinin farklı teorik yöntemler kullanılarak bağ uzunlukları hesaplanmıştır ve Tablo 4.7’de verilmiştir . Deneysel değerler ilgili literatürden alınarak tabloda yatay sıralarda koyu yazılar ile gösterilmiştir [62].

Tablo 4.7 3-Metoksi -1,2-propadien bileşiğinin Semi-empirik, DFT ve ab-initio metotlarıyla hesaplanmış bağ uzunluğu değerleri ve bunların deneysel değerlerden sapmaları (*koyu veyatay olarak yazılan sayılar deneysel değerlerdir ve [62] alınmıştır*)

		C(1)= C(2)	%	C(2)= C(3)	%	C(1)- O(4)	%	O(4)- C(5)	%	C(5)- H(9)	%	C(3)- H(6)	%	C(1)- H(8)	%	% O.S.
Metot	Temel Küme	1,318		1,318		1,375		1,427		1,100		1,080		1,080		
PM3		1,310	-0,6	1,294	-1,8	1,384	0,7	1,408	-1,3	1,096	-0,4	1,087	0,6	1,097	1,6	1,00
MNDO		1,318	0,0	1,302	-1,2	1,366	-0,7	1,400	-1,9	1,117	1,5	1,091	1,0	1,099	1,8	1,15
HF	6-31G(d)	1,297	-1,6	1,295	-1,7	1,357	-1,3	1,401	-1,8	1,087	-1,2	1,076	-0,4	1,078	-0,2	1,17
BLYP	6-31G(d)	1,321	0,2	1,315	-0,2	1,389	1,0	1,438	0,8	1,106	0,5	1,099	1,8	1,098	1,7	0,89
B3LYP	6-31G(d)	1,312	-0,5	1,307	-0,8	1,373	-0,1	1,420	-0,5	1,099	-0,1	1,090	0,9	1,090	0,9	0,55
B3PW91	6-31G(d)	1,311	-0,5	1,306	-0,9	1,367	-0,6	1,414	-0,9	1,099	-0,1	1,091	1,0	1,091	1,0	0,72
BPW91	6-31G(d)	1,321	0,2	1,314	-0,3	1,381	0,4	1,429	0,1	1,106	0,5	1,098	1,7	1,098	1,7	0,71
B3P86	6-31G(d)	1,311	-0,5	1,305	-1,0	1,365	-0,7	1,412	-1,1	1,098	-0,2	1,090	0,9	1,091	1,0	0,77
MPW1PW91	6-31G(d)	1,310	-0,6	1,304	-1,1	1,364	-0,8	1,410	-1,2	1,097	-0,3	1,089	0,8	1,089	0,8	0,80
MP2	6-31G(d)	1,315	-0,2	1,313	-0,4	1,380	0,4	1,427	0,0	1,097	-0,3	1,087	0,6	1,092	1,1	0,43
HF	6-31G(d,p)	1,297	-1,6	1,295	-1,7	1,357	-1,3	1,401	-1,8	1,088	-1,1	1,077	-0,3	1,079	-0,1	1,13
BLYP	6-31G(d,p)	1,321	0,2	1,315	-0,2	1,390	1,1	1,438	0,8	1,106	0,5	1,098	0,7	1,097	1,6	0,87
B3LYP	6-31G(d,p)	1,312	-0,5	1,306	-0,9	1,373	-0,1	1,420	-0,5	1,098	-0,2	1,089	0,8	1,090	0,9	0,56
B3PW91	6-31G(d,p)	1,306	-0,9	1,367	-0,6	1,414	-0,9	1,098	-0,2	1,089	0,8	1,090	0,9	1,312	-0,5	0,69
BPW91	6-31G(d,p)	1,321	0,2	1,314	-0,3	1,381	0,4	1,429	0,1	1,105	0,5	1,097	1,6	1,097	1,6	0,67
B3P86	6-31G(d,p)	1,310	-0,6	1,305	-1,0	1,366	-0,7	1,413	-1,0	1,098	-0,2	1,089	0,8	1,090	0,9	0,74
MPW1PW91	6-31G(d,p)	1,310	-0,6	1,304	-1,1	1,364	-0,8	1,411	-1,1	1,097	-0,3	1,088	0,7	1,089	0,8	0,78
MP2	6-31G(d,p)	1,315	-0,2	1,312	-0,5	1,379	0,3	1,425	-0,1	1,093	-0,6	1,083	0,3	1,087	0,6	0,38
HF	6-311+G(d,p)	1,296	-1,7	1,295	-1,7	1,353	-1,6	1,401	-1,8	1,088	-1,1	1,077	-0,3	1,078	-0,2	1,20
BLYP	6-311+G(d,p)	1,296	-1,7	1,295	-1,7	1,353	-1,6	1,401	-1,8	1,080	-1,8	1,077	-0,3	1,078	-0,2	1,30
B3LYP	6-311+G(d,p)	1,308	-0,8	1,303	-1,1	1,372	-0,2	1,423	-0,3	1,096	-0,4	1,087	0,6	1,088	0,7	0,59
B3PW91	6-311+G(d,p)	1,308	-0,8	1,302	-1,2	1,365	-0,7	1,416	-0,8	1,097	-0,3	1,088	0,7	1,089	0,8	0,76
BPW91	6-311+G(d,p)	1,308	-0,8	1,302	-1,2	1,365	-0,7	1,416	-0,8	1,097	-0,3	1,088	0,7	1,089	0,8	0,76
B3P86	6-311+G(d,p)	1,307	-0,8	1,302	-1,2	1,364	-0,8	1,414	-0,9	1,096	-0,4	1,087	0,6	1,088	0,7	0,79
MPW1PW91	6-311+G(d,p)	1,306	-0,9	1,301	-1,3	1,362	-0,9	1,412	-1,1	1,096	-0,4	1,086	0,6	1,089	0,8	0,85
MP2	6-311+G(d,p)	1,317	-0,1	1,314	-0,3	1,373	-0,1	1,423	-0,3	1,097	-0,3	1,087	0,6	1,091	1,0	0,39

Kullanılan teorik yöntemlerle hesaplama sonuçlarını deneysel değerden farkı bulunarak standart sapmalar hesaplanmıştır. Standart sapmaların ise, ortalaması alınmış ve ortalama standart sapma değerleri oluşturulmuştur (% O.S.). Tablo 4.7 ayrıntılı olarak incelendiğinde, ab-initio yöntemlerinin ortalama sapma değerlerinin yüksek sonuçlar verdiği görülmektedir. HF/6-31G(d) düzeyinin % O.S. değeri 1.17, HF/6-31G(d,p) düzeyinin % O.S. değeri 1.13, HF/6-311+G(d,p) yönteminin % O.S. değeri 1.20 bulunmuştur. Ab-initio yöntemleri 3-metoksi-1,2-propadien bileşiğinin geometrik verilerini hesaplamada oldukça kötü performans sergilemektedir. Semi-empirik PM3 (% O.S. = 1.00) ve MNDO (% O.S. = 1.15) yöntemleri, ab-initio yöntemlerinden nispeten daha iyi sonuçlar vermiştir. MP2 hesapsal yöntemleri tabloda en iyi sonuçları vermiştir. MP2/6-31G(d) seviyesinin %O.S. değeri 0.43, MP2/6-31G(d,p) seviyesinin % O.S. değeri 0.38, MP2/6-311+G(d,p) seviyesinin % O.S. değeri 0.39 bulunmuştur. DFT yöntemlerinden B3LYP/6-31G(d) düzeyi deneysel değere en yakın sonucu vermiştir (% O.S. = 0.55). Diğer DFT hesapsal yöntemlerinin ortalama bir performans sergilediği, diğer % O.S. değerleri ayrıntılı incelendiğinde görülmektedir.

Tablo 4.7'nin devamı 3-Metoksi -1,2-propadien bileşiğinin semi-empirik, DFT ve ab-initio metotlarıyla hesaplanmış bağ açılarının değerleri ve bunların deneysel değerlerden sapmaları (*koyu ve yatay olarak yazılan sayılar deneysel değerlerdir ve [62] alınmıştır*)

		C(2)C(1) O(4)	%	C(1)O(4) C(5)	%	C(2)C(3) H(6)	%	O(4)C(5) H(9)	%	% O.S.
Metot	Temel Küme	125,30		115,00		120,00		109,50		
PM3		117,81	-6,0	114,14	-0,7	122,35	2,0	112,19	2,5	2,78
MNDO		119,80	-4,4	119,83	4,2	123,00	2,5	112,48	2,7	3,45
HF	6-31G(d)	123,15	-1,7	114,64	-0,3	121,44	1,2	111,17	1,5	1,19
BLYP	6-31G(d)	122,95	-1,9	114,06	-0,8	122,22	1,8	111,67	2,0	1,63
B3LYP	6-31G(d)	123,13	-1,7	114,42	-0,5	122,02	1,7	111,62	1,9	1,46
B3PW91	6-31G(d)	123,28	-1,6	114,22	-0,7	121,94	1,6	111,67	2,0	1,47
BPW91	6-31G(d)	123,17	-1,7	113,83	-1,0	122,12	1,8	111,73	2,0	1,63
B3P86	6-31G(d)	123,31	-1,6	114,07	-0,8	121,93	1,6	111,63	1,9	1,49
MPW1PW91	6-31G(d)	123,29	-1,6	114,18	-0,7	121,88	1,6	111,64	2,0	1,46
MP2	6-31G(d)	122,16	-2,5	112,15	-2,5	121,70	1,4	110,13	0,6	1,74
HF	6-31G(d,p)	123,10	-1,8	114,68	-0,3	121,32	1,1	111,24	1,6	1,18
BLYP	6-31G(d,p)	122,91	-1,9	114,04	-0,8	122,12	1,8	111,76	2,1	1,64
B3LYP	6-31G(d,p)	123,08	-1,8	114,42	-0,5	121,91	1,6	111,72	2,0	1,47
B3PW91	6-31G(d,p)	123,23	-1,7	114,23	-0,7	121,82	1,5	111,74	2,0	1,47
BPW91	6-31G(d,p)	123,14	-1,7	113,83	-1,0	122,02	1,7	111,83	2,1	1,64
B3P86	6-31G(d,p)	123,25	-1,6	114,07	-0,8	121,81	1,5	111,70	2,0	1,49
MPW1PW91	6-31G(d,p)	123,23	-1,7	114,19	-0,7	121,76	1,5	111,71	2,0	1,46
MP2	6-31G(d,p)	122,19	-2,5	112,13	-2,5	121,51	1,3	111,10	1,5	1,92
HF	6-311+G(d,p)	123,17	-1,7	114,87	-0,1	121,26	1,1	111,08	1,4	1,08
BLYP	6-311+G(d,p)	123,17	-1,7	114,87	-0,1	121,27	1,1	111,04	1,4	1,07
B3LYP	6-311+G(d,p)	123,10	-1,8	114,71	-0,3	121,92	1,6	111,29	1,6	1,31
B3PW91	6-311+G(d,p)	123,28	-1,6	114,46	-0,5	121,66	1,4	111,40	1,7	1,30
BPW91	6-311+G(d,p)	123,28	-1,6	114,46	-0,5	121,66	1,4	111,40	1,7	1,30
B3P86	6-311+G(d,p)	123,30	-1,6	114,32	-0,6	121,65	1,4	111,36	1,7	1,32
MPW1PW91	6-311+G(d,p)	129,23	3,1	113,95	-0,9	121,55	1,3	111,18	1,5	1,72
MP2	6-311+G(d,p)	122,35	-2,4	112,02	-2,6	121,18	1,0	110,81	1,2	1,78

3-Metoksi-1,2-propadien bileşiğinin semi-empirik, DFT ve ab-initio metotlarıyla hesaplanmış bağ açılarının değerleri Tablo 4.7'nin devamında yer almaktadır. Deneysel değerler ilgili literatürden alınmış ve yatay sıralarda koyu yazılar ile belirtilmiştir. Deneysel değerler ile hesaplanan değer arasındaki fark standart sapma olarak ifade edilmiştir. Standart sapmaların ortalamaları alınarak ortalama sapma değerleri bulunmuştur (% O.S.). Ortalama sapma değerleri deneysel değere yakınlığın bir ifadesidir. Tablo 4.7 incelendiğinde semi-empirik MNDO yönteminin en kötü sonuçları verdiği görülmektedir (% O.S. = 3.45).

Diğer bir semi-empirik PM3 yöntemi, MNDO'dan farklı sonuçlar vermemiştir (% O.S = 2.78). Ab-initio HF/6-31G(d) düzeyinin % O.S. değeri 1.19, HF/6-31G(d,p) düzeyinin % O.S. değeri 1.18, HF/6-311+G(d,p) düzeyinin % O.S. değeri 1.08 bulunmuştur. Ab-initio yöntemlerinin deneysel değer oldukça yaklaşık sonuçlar verdiği görülmektedir. Özellikle temel setteki polarizasyon ve difüz fonksiyonların artışının doğru sonuçlar elde etmeye katkısının olduğu gözlenmektedir.

3-Metoksi-1,2-propadien bileşiğinin geometrik verilerini hesaplamada deneysel değere en yakın sonucu veren, genel olarak BLYP/6-311+G(d,p) seviyesidir (% O.S. = 1.07). Diğer DFT yöntemlerinin de, ortalama bir performans sergilediği görülmektedir. MP2 hesapsal yöntemlerinde ise, DFT yöntemlerine oranla daha kötü sonuçlar elde edilmiştir (% O.S. = 1.74 ile 1.92 arasındadır).

4.1.8. 3-Metilsülfür-1,2-propadien (8) Bileşiminin Bağ Uzunluğu ve Bağ Açılı Üzerine Çalışma

Tablo 4.8’de 3-metilsülfür-1,2-propadien bileşiminin farklı teorik yöntemler kullanılarak elde edilmiş bağ uzunluklarının değerleri verilmiştir. Ayrıca deneysel değerler yatay sayılarla belirtilmiş ve ilgili literatürden alınmıştır [63].

Tablo 4.8 3-Metilsülfür-1,2-propadien bileşiminin semi-empirik, DFT ve ab-initio metotlarıyla hesaplanmış bağ uzunluğu değerleri ve bunların deneysel değerlerden sapmaları (*koyu ve yatay olarak yazılan sayılar deneysel değerlerdir ve [63] alınmıştır*)

		C(1)= C(3)	%	C(2)= C(3)	%	C(1)- S(4)	%	S(4)- C(5)	%	C(5)- H(9)	%	C(3)- H(6)	%	C(1)- H(8)	%	% O.S.
Metot	Temel Küme	1,327		1,282		1,745		1,8		1,107		1,087		1,087		
PM3		1,302	-1,9	1,296	1,1	1,751	0,3	1,803	0,2	1,095	-1,1	1,087	0,0	1,097	0,9	0,78
MNDO		1,31	-1,3	1,305	1,8	1,685	-3,4	1,725	-4,2	1,107	-0,0	1,09	0,3	1,093	0,6	1,64
HF	6-31G(d)	1,295	-2,4	1,296	1,1	1,777	1,8	1,81	0,6	1,082	-2,3	1,076	-1,0	1,076	-1,0	1,45
BLYP	6-31G(d)	1,317	-0,8	1,316	2,7	1,807	3,6	1,849	2,7	1,101	-0,5	1,098	1,0	1,096	0,8	1,72
B3LYP	6-31G(d)	1,308	-1,4	1,307	2,0	1,788	2,5	1,828	1,6	1,093	-1,3	1,09	0,3	1,089	0,2	1,30
B3PW91	6-31G(d)	1,308	-1,4	1,36	6,1	1,776	1,8	1,816	0,9	1,094	-1,2	1,09	0,3	1,089	0,2	1,69
BPW91	6-31G(d)	1,317	-0,8	1,315	2,6	1,789	2,5	1,831	1,7	1,100	-0,6	1,097	0,9	1,096	0,8	1,42
B3P86	6-31G(d)	1,307	-1,5	1,305	1,8	1,774	1,7	1,813	0,7	1,093	-1,3	1,089	0,2	1,089	0,2	1,05
MPW1PW91	6-31G(d)	1,306	-1,6	1,304	1,7	1,772	1,5	1,811	0,6	1,092	-1,4	1,088	0,1	1,088	0,1	1,00
MP2	6-31G(d)	1,314	-1,0	1,312	2,3	1,771	1,5	1,812	0,7	1,092	-1,4	1,086	-0,1	1,092	0,5	1,05
HF	6-31G(d,p)	1,294	-2,5	1,295	1,0	1,777	1,8	1,809	0,5	1,082	-2,3	1,076	-1,0	1,076	-1,0	1,45
BLYP	6-31G(d,p)	1,317	-0,8	1,316	2,7	1,807	3,6	1,848	2,7	1,099	-0,7	1,096	0,8	1,095	0,7	1,70
B3LYP	6-31G(d,p)	1,308	-1,4	1,307	2,0	1,788	2,5	1,827	1,5	1,092	-1,4	1,088	0,1	1,088	0,1	1,27
B3PW91	6-31G(d,p)	1,308	-1,4	1,306	1,9	1,776	1,8	1,815	0,8	1,093	-1,3	1,089	0,2	1,088	0,1	1,06
BPW91	6-31G(d,p)	1,317	-0,8	1,314	2,5	1,789	2,5	1,83	0,7	1,099	-0,7	1,095	0,7	1,095	0,7	1,38
B3P86	6-31G(d,p)	1,307	-1,5	1,305	1,8	1,774	1,7	1,813	0,7	1,088	-1,7	1,088	0,1	1,092	0,5	1,14
MPW1PW91	6-31G(d,p)	1,306	-1,6	1,304	1,7	1,772	1,5	1,811	0,6	1,091	1,4	1,087	0,0	1,087	0,0	0,99
MP2	6-31G(d,p)	1,314	-1,0	1,312	2,3	1,77	1,4	1,81	0,6	1,088	-1,7	1,082	-0,5	1,085	-0,2	1,10
HF	6-311+G(d,p)	1,293	-2,6	1,295	1,0	1,777	1,8	1,81	0,6	1,082	-2,3	1,077	-0,9	1,076	-1,0	1,45
BLYP	6-311+G(d,p)	1,313	-1,1	1,313	2,4	1,804	3,4	1,848	2,7	1,097	-0,9	1,094	0,6	1,093	0,6	1,66
B3LYP	6-311+G(d,p)	1,304	-1,7	1,304	1,7	1,786	2,3	1,826	1,4	1,09	-1,5	1,088	0,1	1,086	-0,1	1,28
B3PW91	6-311+G(d,p)	1,305	-1,7	1,303	1,6	1,774	1,7	1,814	0,8	1,091	-1,4	1,088	0,1	1,087	0,0	1,04
BPW91	6-311+G(d,p)	1,313	-1,1	1,311	2,3	1,786	2,3	1,829	1,6	1,097	-0,9	1,094	0,6	1,094	0,6	1,35
B3P86	6-311+G(d,p)	1,313	-1,1	1,311	2,3	1,786	2,3	1,829	1,6	1,097	-0,9	1,094	0,6	1,093	0,6	1,34
MPW1PW91	6-311+G(d,p)	1,303	-1,8	1,302	1,6	1,77	1,4	1,809	0,5	1,09	-1,5	1,086	-0,1	1,086	-0,1	1,00
MP2	6-311+G(d,p)	1,315	-0,9	1,314	2,5	1,768	1,3	1,809	0,5	1,092	-1,4	1,086	-0,1	1,089	0,2	0,98

Kullandığımız farklı teorik yöntemlerin deneysel değerlerden sapmaları, standart sapma olarak ifade edilmiştir ve bunların ortalamaları da ortalama standart sapma (% O.S.) olarak ifade edilmiştir. Tablo 4.8 incelendiğinde semi-empirik PM3 düzeyinin deneysel değere en yakın sonucu verdiği görülmektedir (% O.S. = 0.78). Diğer bir semi-empirik MNDO yöntemi ise, PM3 yöntemi kadar iyi sonuçlar vermemiştir (% O.S. = 1.64). İlginç olarak, ab-initio yöntemlerinin hepsi aynı ortalama sapma değerine sahiptir (% O.S. = 1.45). Bu kısımda temel setteki polarizasyon ve difüz fonksiyonların artışının etkisi gözlenmemektedir.

DFT metodlarını incelediğimizde, BLYP/6-31G(d) düzeyi deneysel değerden en uzak sonucu vermiştir (% O.S. = 1.72). MP2 ve diğer DFT hesapsal yöntemlerinin ise, ortalama bir performans sergilediği, % O.S. değerlerine bakıldığında görülmektedir.

Tablo 4.8'in devamı 3-Metilsülfür-1,2-propadien bileşiğinin semi-empirik, DFT ve ab-initio metotlarıyla hesaplanmış bağ açılarının değerleri ve bunların deneysel değerlerden sapmaları (*koyu ve yatay olarak yazılan sayılar deneysel değerlerdir ve [63] alınmıştır*)

		C(2)C(1)S(4)	%	C(1)S(4)C(5)	%	C(2)C(3)H(6)	%	% O.S.
Metot	Temel Küme	125,40		98,10		120,00		
PM3		122,73	-2,1	101,63	3,6	122,25	1,9	1,90
MNDO		122,39	-2,4	107,96	10,0	122,83	2,4	3,70
HF	6-31G(d)	123,81	-1,3	100,02	2,0	121,29	1,1	1,07
BLYP	6-31G(d)	124,07	-1,1	99,92	1,9	121,98	1,6	1,14
B3LYP	6-31G(d)	124,10	-1,0	99,82	1,8	121,79	1,5	1,07
B3PW91	6-31G(d)	124,28	-0,9	99,86	1,8	121,71	1,4	1,03
BPW91	6-31G(d)	124,36	-0,8	99,99	1,9	121,89	1,6	1,08
B3P86	6-31G(d)	124,28	-0,9	99,69	1,6	121,70	1,4	0,98
MPW1PW91	6-31G(d)	124,26	-0,9	99,73	1,7	121,65	1,4	0,99
MP2	6-31G(d)	117,14	-6,6	98,74	0,7	121,47	1,2	2,12
HF	6-31G(d,p)	123,78	-1,3	100,09	2,0	121,16	1,0	1,07
BLYP	6-31G(d,p)	124,12	-1,0	99,92	1,9	121,88	1,6	1,11
B3LYP	6-31G(d,p)	124,13	-1,0	99,84	1,8	121,68	1,4	1,05
B3PW91	6-31G(d,p)	124,30	-0,9	99,89	1,8	121,59	1,3	1,00
BPW91	6-31G(d,p)	124,40	-0,8	100,00	1,9	121,78	1,5	1,05
B3P86	6-31G(d,p)	124,31	-0,9	99,71	1,6	121,58	1,3	0,96
MPW1PW91	6-31G(d,p)	124,28	-0,9	99,77	1,7	121,52	1,3	0,97
MP2	6-31G(d,p)	117,58	-6,2	98,67	0,6	121,25	1,0	1,96
HF	6-311+G(d,p)	123,77	-1,3	100,04	2,0	121,09	0,9	1,04
BLYP	6-311+G(d,p)	124,28	-0,9	99,95	1,9	121,75	1,5	1,06
B3LYP	6-311+G(d,p)	124,24	-0,9	99,79	1,7	121,56	1,3	0,99
B3PW91	6-311+G(d,p)	124,36	-0,8	99,82	1,8	121,48	1,2	0,95
BPW91	6-311+G(d,p)	124,51	-0,7	99,94	1,9	121,66	1,4	0,99
B3P86	6-311+G(d,p)	124,51	-0,7	99,94	1,9	121,66	1,4	0,99
MPW1PW91	6-311+G(d,p)	124,34	-0,8	99,70	1,6	121,42	1,2	0,91
MP2	6-311+G(d,p)	122,60	-2,2	98,37	0,3	120,99	0,8	0,83

Tablo 4.8'in devamında ise, semi-empirik, DFT ve ab-initio yöntemleri kullanılarak, 3-metilsülfür-1,2-propadien bileşiğinin bağ açılarının hesapsal sonuçları verilmektedir. Deneysel değerler ilgili literatürden alınmış ve yatay olarak belirtilmiştir. Standart sapma olarak ifade edilen terim, kullandığımız farklı teorik yöntemlerin deneysel değerlerden sapmaları anlamını taşımaktadır ve bunların ortalamaları da ortalama standart sapma (% O.S.) olarak verilmiştir. Tabloya bakıldığında semiempirik MNDO yönteminin deneysel değere en uzak sonucu verdiği gözlenmektedir (% O.S. = 3.70).

Bununla birlikte, semi empirik PM3 yöntemi, MNDO yöntemine nispeten daha iyi sonuçlar vermiştir (% O.S. = 1.90). Ab-initio HF/6-31G(d), HF/6-31G(d,p), HF/6-311+g(d,p), seviyeleri hemen hemen birbirine yakın sonuçlar vermiştir. Özellikle HF/6-311+G(d,p) düzeyinin ortalama sapma değeri oldukça düşüktür (% O.S. = 1.04). DFT düzeyinde de, ab-initio yöntemlerine yakın sonuçlar elde edilmiştir. MP2/6-31G(d) seviyesinin % O.S. değeri 2.12, MP2/6-31G(d) seviyesinin % O.S. değeri 1.96, MP2/6-311+G(d,p) seviyesinin % O.S. değeri 0.83 bulunmuştur. Temel setteki fonksiyonların artışının doğru sonuçlar elde etmeye etkisi, bu hesapsal yöntemde gözlenmektedir ve özellikle MP2/6-311+G(d,p) düzeyinin çalışılan bileşiğin geometrik verilerini en doğru şekilde hesapladığı tespit edilmiştir.

4.1.9. Gerilimsiz Allenlerin (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ve 8) Bağ Uzunluklarının Hesaplanmasında Kullanılan Teorik Yöntemlerin Genel Değerlendirmesi.

Tablo 4.9’da daha önceki bölümlerde hesaplamaları yapılan $C_{(1)}=C_{(2)}$ bağ uzunluklarının, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ve 8 nolu allen bileşiklerinde, farklı teorik yöntemler kullanılarak deneysel değerden sapmaları gösterilmiştir.

Tablo 4.9 Teorik yöntemlerin 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ve 8 nolu allen bileşiklerinin $C_{(1)}=C_{(2)}$ bağ uzunluğunu hesaplamadaki standart sapmaları ve bunların genel ortalamaları (% G.O.S.)

		1.Bileşik	2.Bileşik	3.Bileşik	4.Bileşik	5.Bileşik	6.Bileşik	7.Bileşik	8.Bileşik	
Metot	Temel Küme	$C_{(1)}=C_{(2)}$	$C_{(1)}=C_{(2)}$	$C_{(1)}=C_{(2)}$	$C_{(1)}=C_{(2)}$	$C_{(1)}=C_{(2)}$	$C_{(1)}=C_{(2)}$	$C_{(1)}=C_{(2)}$	$C_{(1)}=C_{(2)}$	% G.O.S.
PM3		-0,9	-0,6	0,8	0,2	-2,0	-5,2	-0,6	-1,9	1,53
MNDO		-0,2	-0,5	1,6	1,0	-1,4	-4,6	0,0	-1,3	1,33
HF	6-31G(d)	-0,9	-1,2	-1,2	-1,0	-2,6	-5,9	-1,6	-2,4	2,10
BLYP	6-31G(d)	0,6	0,0	0,7	0,7	-1,0	-4,3	0,2	-0,8	1,04
B3LYP	6-31G(d)	-0,1	-0,6	-0,1	0,0	-1,6	-5,0	-0,5	-1,4	1,16
B3PW91	6-31G(d)	-0,2	-0,3	-0,1	0,0	-1,7	-5,0	-0,5	-1,4	1,15
BPW91	6-31G(d)	0,5	0,2	0,6	0,7	-1,0	-4,3	0,2	-0,8	1,04
B3P86	6-31G(d)	-0,2	-0,1	-0,2	-0,1	-1,7	-5,1	-0,5	-1,5	1,18
MPW1PW91	6-31G(d)	-0,2	-0,2	-0,2	-0,2	-1,7	-5,1	-0,6	-1,6	1,23
MP2	6-31G(d)	0,4	-0,2	0,2	0,4	-1,5	-4,6	-0,2	-1,0	1,06
HF	6-31G(d,p)	-0,9	-1,5	-1,2	-1,0	-2,6	-4,3	-1,6	-2,5	1,95
BLYP	6-31G(d,p)	0,5	0,1	0,7	0,7	-0,9	-4,3	0,2	-0,8	1,03
B3LYP	6-31G(d,p)	-0,2	-0,5	-0,1	0,0	-1,7	-5	-0,5	-1,4	1,18
B3PW91	6-31G(d,p)	-0,2	-0,5	-0,1	0,0	-1,6	-4,9	-0,9	-1,4	1,20
BPW91	6-31G(d,p)	0,5	0,1	0,7	0,7	-0,9	-4,3	0,2	-0,8	1,03
B3P86	6-31G(d,p)	-0,2	-0,6	-0,2	-0,1	-1,7	-5,1	-0,6	-1,5	1,25
MPW1PW91	6-31G(d,p)	-0,3	-0,6	-0,2	-0,2	-1,8	-5,1	-0,6	-1,6	1,30
MP2	6-31G(d,p)	0,3	-0,1	0,2	0,4	-0,8	-4,6	-0,2	-1,0	0,95
HF	6-311+G(d,p)	-1,0	-1,5	-1,5	-1,2	-2,6	-6,0	-1,7	-2,6	2,26
BLYP	6-311+G(d,p)	-0,4	-0,2	0,2	0,3	-1,2	-4,6	-1,7	-1,1	1,21
B3LYP	6-311+G(d,p)	-0,5	-0,8	-0,5	-0,4	-1,9	-5,3	-0,8	-1,7	1,49
B3PW91	6-311+G(d,p)	-0,4	-0,8	-0,5	-0,3	-1,9	-5,3	-0,8	-1,7	1,46
BPW91	6-311+G(d,p)	0,2	-0,2	0,2	0,3	-1,1	-4,6	-0,8	-1,1	1,06
B3P86	6-311+G(d,p)	-0,5	-0,8	-0,5	-0,4	-2,0	-5,4	-0,8	-1,1	1,44
MPW1PW91	6-311+G(d,p)	-0,5	-0,8	-0,5	-0,5	-2,0	-5,1	-0,9	-1,8	1,51
MP2	6-311+G(d,p)	0,5	1,6	0,2	0,4	-1,5	-4,6	-0,1	-0,9	1,23

Standart sapmaların ortalamaları alınarak, genel ortalama standart sapma değerleri bulunmuştur (% G.O.S.). Hesaplanan standart sapma değerleri sekiz farklı bileşik için, yatay sıralarda belirtilmiştir.

Buna göre $C_{(1)}=C_{(2)}$ bağ uzunluğunu hesaplamada genel olarak en kötü sonucu ab-initio yöntemleri vermiştir. HF/6-31G(d) düzeyinin % G.O.S. değeri 2.10, HF/6-31G(d,p) düzeyinin % G.O.S değeri 1.95, HF/6-311+g(d,p) düzeyinin % G.O.S. değeri 2.26 olarak bulunmuştur. Bu hesapsal sonuçlar, deneysel değerden oldukça uzaktır. $C_{(1)}=C_{(2)}$ bağ uzunluğunu elde etmede geometrik verileri en doğru şekilde hesaplayan yöntemin MP2/6-31G(d,p) seviyesinin olduğu görülmektedir (% O.S. = 0.95). DFT hesapsal yöntemlerinin ortalama bir performans sergilediği elde edilen, % O.S. değerleri incelendiğinde görülmektedir. Semi-empirik yöntemleri de, DFT yöntemlerine yakın sonuçlar vermiştir.

Tablo 4.9'un devamı Teorik yöntemlerin 1 2, 3, 4, 5, 6, 7 ve 8 nolu allen bileşiklerinin C-X bağ uzunluğunu hesaplamasındaki standart sapmaları ve bunların genel ortalamaları (% G.O.S)

		1.Bileşik	2.Bileşik	3.Bileşik	4.Bileşik	5.Bileşik	6.Bileşik	7.Bileşik	8.Bileşik	
Metot	Temel Küme	C-X	C-X	C-X	C-X	C-X	C-X	C-X	C-X	%G.O.S.
PM3		0,9	-2,5	0,8	0,1	0,1	-1,8	0,7	0,3	0,90
MNDO		1,3	1,1	0,2	-1,0	1,2	-0,3	-0,7	-3,4	1,15
HF	6-31G(d)	0,0	0,6	-1,1	-0,6	1,9	-0,1	-1,3	1,8	0,93
BLYP	6-31G(d)	1,8	2,8	2	2,5	2,7	0,7	1,0	3,6	2,14
B3LYP	6-31G(d)	1,1	1,7	0,7	0,1	2,0	0,1	-0,1	2,5	1,04
B3PW91	6-31G(d)	1,1	0,5	0,3	0,7	1,7	-0,3	-0,6	1,8	0,88
BPW91	6-31G(d)	1,8	1,7	1,4	1,9	2,2	0,3	0,4	2,5	1,53
B3P86	6-31G(d)	1,0	0,3	0,2	0,6	2,1	-0,5	-0,7	1,7	0,89
MPW1PW91	6-31G(d)	0,9	0,3	0,0	0,4	2,0	-0,5	-0,8	1,5	0,80
MP2	6-31G(d)	0,9	0,5	1,0	1,6	1,4	-0,3	0,4	1,5	0,95
HF	6-31G(d,p)	-0,1	0,2	-1,2	-0,6	1,8	0,7	-1,3	1,8	0,96
BLYP	6-31G(d,p)	1,7	2,9	2,0	2,5	2,7	0,7	1,1	3,6	2,15
B3LYP	6-31G(d,p)	1,0	1,5	0,7	1,1	2,0	0,0	-0,1	2,5	1,11
B3PW91	6-31G(d,p)	1,0	0,6	0,3	0,7	2,2	-0,3	-0,9	1,8	0,98
BPW91	6-31G(d,p)	1,7	1,6	1,4	1,9	3,1	0,2	0,4	2,5	1,60
B3P86	6-31G(d,p)	1,0	0,6	0,2	0,6	2,0	0,1	-0,7	1,7	0,86
MPW1PW91	6-31G(d,p)	0,8	0,3	0,0	0,4	1,5	-0,5	-0,8	1,5	0,73
MP2	6-31G(d,p)	0,5	0,2	1,0	1,6	2,0	-0,5	0,3	1,4	0,94
HF	6-311+G(d,p)	0,0	0,5	-1,6	-1,0	1,9	-0,2	-1,6	1,8	1,08
BLYP	6-311+G(d,p)	1,5	3,0	2,2	3,1	2,6	0,7	-1,6	3,4	2,26
B3LYP	6-311+G(d,p)	0,8	1,6	0,8	1,4	2,0	-0,1	-0,2	2,3	1,15
B3PW91	6-311+G(d,p)	0,9	0,7	0,2	0,8	1,6	-0,5	-0,7	1,7	0,89
BPW91	6-311+G(d,p)	1,5	1,6	1,5	2,2	2,8	0,1	-0,7	2,3	1,59
B3P86	6-311+G(d,p)	0,8	0,6	0,2	0,7	1,4	-0,6	-0,8	2,3	0,93
MPW1PW91	6-311+G(d,p)	0,8	0,4	-0,1	0,5	1,4	1,7	-0,9	1,4	0,90
MP2	6-311+G(d,p)	0,8	0,1	0,3	1,0	2,0	-0,2	-0,1	1,3	0,73

Not: 1. bileşik için X=H, 2. bileşik için X=Cl, 3. bileşik için X=F, 4. bileşik için X=F₂, 5. bileşik için X=CH₃, 6. bileşik için X=(CH₃)₂, 7. bileşik için X=OCH₃, 8. bileşik için X=SCH₃.

Tablo 4.9'un devamında yukarıda adı verilen bileşiklerin farklı teorik yöntemler kullanılarak daha önceki bölümlerde hesaplanmış standart sapma değerleri karşılaştırılmıştır. Standart sapma değerlerinin ortalamaları alınarak, genel ortalama sapma değerleri bulunmuştur (% G.O.S.).

Tablo 4.9 ayrıntılı olarak incelendiğinde C-X bağ uzunluğunu hesaplamada kullanılabilir en iyi yöntemlerden birinin, MP2/6-311+g(d,p) seviyesinin olduğu görülmektedir (% G.O.S. = 0.73). MPW1PW91/6-31G(d,p) düzeyi de aynı ortalama sapma değerine sahiptir (% G.O.S. = 0.73). Bu iki yöntemde, C-X bağının uzunluğunu hesaplamada deneysel değerlere yakın sonuçlar elde edilmiştir. DFT ve BLYP yöntemlerinin hepsinde genel ortalama sapma değerleri oldukça yüksek bulunmuştur (% G.O.S. = 2.14 – 2.26 arasındadır). Diğer DFT ve semi-empirik yöntemler ise, nispeten iyi sonuçlar vermiştir.

4.1.10. Gerilimsiz Allenlerin (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ve 8 nolu) Bağ Açılarının Hesaplanmasında Kullanılan Teorik Yöntemlerin Genel Değerlendirmesi

Tablo 4.10'da daha önceki bölümlerde hesaplamaları yapılan HCH bağ açısının, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ve 8 nolu allen bileşiklerinde, farklı teorik yöntemler kullanılarak deneysel değerden sapmaları gösterilmiştir. Standart sapma değerlerinin ortalamaları alınarak, genel ortalama sapma değerleri bulunmuştur.

Tablo 4.10 Teorik yöntemlerin 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ve 8 nolu allen bileşiklerinin HCH bağ açısını hesaplamadaki standart sapmaları ve bunların genel ortalamaları (% G.O.S.)

Metot	Temel Küme	1.Bileşik	2.Bileşik	3.Bileşik	4.Bileşik	5.Bileşik	6.Bileşik	7.Bileşik	8.Bileşik	% G.O.S.
		HCH	HCH	HCH	HCH	HCH	HCH	HCH	HCH	
PM3		-2,4	a	-1,8	b	-3,9	-2,4	c	d	1,32
MNDO		-3,4	a	-3,0	b	-4,8	-3,3	c	d	1,80
HF	6-31G(d)	-0,5	a	-0,6	b	-2,2	-0,9	c	d	0,52
BLYP	6-31G(d)	-1,4	a	-1,6	b	-3,1	-1,8	c	d	1,00
B3LYP	6-31G(d)	-1,1	a	-1,3	b	-2,9	-1,6	c	d	0,86
B3PW91	6-31G(d)	-1,0	a	-1,2	b	-2,7	-1,4	c	d	0,78
BPW91	6-31G(d)	-1,2	a	-1,5	b	-3,0	-1,7	c	d	0,91
B3P86	6-31G(d)	-0,9	a	-1,1	b	-2,7	-1,4	c	d	0,77
MPW1PW91	6-31G(d)	-0,9	a	-1,1	b	-2,6	-1,3	c	d	0,74
MP2	6-31G(d)	-0,9	a	-1,0	b	-2,6	-1,3	c	d	0,71
HF	6-31G(d,p)	-0,3	a	-0,4	b	-2,0	-0,7	c	d	0,41
BLYP	6-31G(d,p)	-1,2	a	-1,5	b	-3,0	-1,7	c	d	0,91
B3LYP	6-31G(d,p)	-0,9	a	-1,1	b	-2,7	-1,4	c	d	0,77
B3PW91	6-31G(d,p)	-0,8	a	-1,0	b	-2,5	-1,2	c	d	0,69
BPW91	6-31G(d,p)	-1,0	a	-1,3	b	-2,5	-1,5	c	d	0,79
B3P86	6-31G(d,p)	-0,8	a	-1,0	b	-2,5	-1,3	c	d	0,69
MPW1PW91	6-31G(d,p)	-0,7	a	-0,9	b	-2,4	-1,1	c	d	0,64
MP2	6-31G(d,p)	-0,5	a	-0,7	b	-2,2	-0,9	c	d	0,53
HF	6-311+G(d,p)	-0,1	a	-0,3	b	-1,8	-0,6	c	d	0,34
BLYP	6-311+G(d,p)	-1,0	a	-1,1	b	-2,7	-1,5	c	d	0,79
B3LYP	6-311+G(d,p)	-0,7	a	-0,8	b	-2,4	-1,2	c	d	0,65
B3PW91	6-311+G(d,p)	-0,6	a	-0,7	b	-2,3	-1,0	c	d	0,58
BPW91	6-311+G(d,p)	-0,4	a	-1,0	b	-2,6	-1,3	c	d	0,65
B3P86	6-311+G(d,p)	-0,6	a	-0,7	b	-2,3	-1,0	c	d	0,57
MPW1PW91	6-311+G(d,p)	-0,5	a	-0,7	b	-2,2	-0,8	c	d	0,52
MP2	6-311+G(d,p)	0,0	a	-0,2	b	-2,3	-0,4	c	d	0,37

a : İlgili deneysel veri literatürde bulunamamıştır.

b : İlgili deneysel veri literatürde bulunamamıştır.

c : İlgili deneysel veri literatürde bulunamamıştır.

d : İlgili deneysel veri literatürde bulunamamıştır.

Tablo 4.10'daki bazı bileşiklerin, deneysel değerleri literatürde bulunamadığından karşılaştırma yapılarak standart sapma değerleri hesaplanamamıştır. HCH bağ açısının verisi bulunamayan bileşiklerde, a, b, c, d harfleri ile bu durum belirtilmiştir. Tablo 4.10 incelendiğinde, semi-empirik MNDO yönteminin en kötü sonuçları verdiği görülmektedir (% G.O.S. = 1.80). Diğer bir semi-empirik PM3 yöntemi ise, MNDO yöntemine göre nispeten iyi sonuçlar vermiştir (% G.O.S = 1.32.). Ab-initio yöntemlerinde birbirine yakın sonuçlar elde edilmiştir. HF/6-31G(d) düzeyinin % G.O.S. değeri 0.52, HF/6-31G(d,p) düzeyinin % G.O.S. değeri 0.41, HF/6-311+G(d,p) düzeyinin % G.O.S. değeri 0.34 bulunmuştur. Özellikle temel setteki polarizasyon ve difüz fonksiyonların artışının doğru sonuçlar elde etmeye etkisi olduğu gözlenmiştir. HF/6-311+G(d,p) düzeyinin çalışılan bileşiklerdeki bağ açılarını en doğru şekilde hesapladığı tespit edilmiştir. Deneysel değere yakın sonuçlar elde etmemizi sağlayan diğer bir yöntem, MP2/6-311+G(d,p) seviyesi olduğu bulunmuştur (% G.O.S. = 0.37). DFT yöntemlerinde ise, birbirine yakın ortalama sapma değerleri elde edilmiştir. Bununla birlikte, DFT yöntemlerinde en kötü sonucu BLYP düzeyi vermiştir.

Tablo 4.10'un devamı Teorik Yöntemlerin 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ve 8 nolu allen bileşiklerinin $C(2)=C(1)-X$ bağ açısını hesaplamasındaki standart sapmaları ve bunların genel ortalamaları (% G.O.S.)


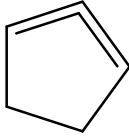
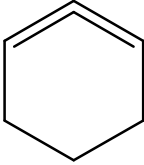
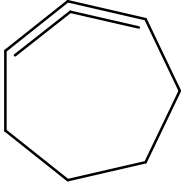
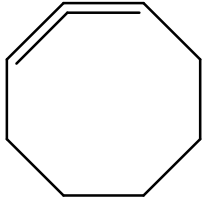
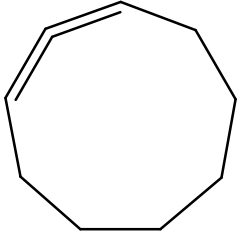
Metot	Temel Küme	1.Bileşik C(2)= C(1)-X	2.Bileşik C(2)= C(1)-X	3.Bileşik C(2)= C(1)-X	4.Bileşik C(2)= C(1)-X	5.Bileşik C(2)= C(1)-X	6.Bileşik C(2)= C(1)-X	7.Bileşik C(2)= C(1)-X	8.Bileşik C(2)= C(1)-X	% G.O. S.
PM3		1,1	-1,1	1,3	-1,4	0,0	a	-0,8	-6,0	1,47
MNDO		1,6	-0,3	0,3	-0,9	2,0	a	-2,4	-4,4	1,49
HF	6-31G(d)	0,2	0,6	0,1	-1,0	1,5	a	-1,3	-1,7	0,80
BLYP	6-31G(d)	0,6	0,6	0,0	-0,9	1,7	a	-1,1	-1,9	0,85
B3LYP	6-31G(d)	0,5	0,7	0,0	-0,9	1,6	a	-1,0	-1,7	0,81
B3PW91	6-31G(d)	0,4	0,8	0,0	-0,8	1,7	a	-0,9	-1,6	0,78
BPW91	6-31G(d)	0,5	0,8	-0,1	-0,8	1,8	a	-0,8	-1,7	0,82
B3P86	6-31G(d)	0,4	0,7	0,0	-0,8	2,4	a	-0,9	-1,6	0,86
MPW1PW91	6-31G(d)	0,4	0,8	0,0	-0,8	1,5	a	-0,9	-1,6	0,75
MP2	6-31G(d)	0,4	0,7	0,0	-1,3	0,9	a	-6,6	-2,5	1,54
HF	6-31G(d,p)	0,1	0,6	0,1	-1,1	1,4	a	-1,3	-1,8	0,79
BLYP	6-31G(d,p)	0,5	0,5	0,0	-0,9	1,7	a	-1,0	-1,9	0,84
B3LYP	6-31G(d,p)	0,4	0,6	0,0	-0,9	1,6	a	-1,0	-1,8	0,80
B3PW91	6-31G(d,p)	0,3	0,8	0,0	-0,9	1,6	a	-0,9	-1,7	0,76
BPW91	6-31G(d,p)	0,5	0,8	-0,1	-0,8	2,5	a	-0,8	-1,7	0,90
B3P86	6-31G(d,p)	0,3	0,7	0,0	-0,9	1,6	a	-0,9	-1,6	0,76
MPW1PW91	6-31G(d,p)	0,3	0,7	0,0	-0,9	1,6	a	-0,9	-1,7	0,76
MP2	6-31G(d,p)	0,2	-6,9	0,0	-1,2	0,8	a	-6,2	-2,5	2,24
HF	6-311+G(d,p)	0,0	0,4	0,2	-1,2	1,5	a	-1,3	-1,7	0,79
BLYP	6-311+G(d,p)	0,4	0,5	0,2	-1,5	1,9	a	-0,9	-1,7	0,89
B3LYP	6-311+G(d,p)	0,3	0,6	0,2	-1,4	1,7	a	-0,9	-1,8	0,85
B3PW91	6-311+G(d,p)	0,2	0,6	0,1	-1,3	1,7	a	-0,8	-1,6	0,80
BPW91	6-311+G(d,p)	0,2	0,7	0,1	1,1	1,0	a	-0,7	-1,6	0,68
B3P86	6-311+G(d,p)	0,2	0,6	0,1	-1,2	1,6	a	-0,7	-1,6	0,76
MPW1PW91	6-311+G(d,p)	0,3	0,6	0,1	-1,2	1,7	a	-0,8	3,1	0,98
MP2	6-311+G(d,p)	-0,1	0,6	0,0	-1,5	1,5	a	-2,2	-2,4	1,04

a : İlgili deneysel veri literatürde bulunamamıştır.

Tablo 4.10'un devamında $C_{(2)}=C_{(1)}-X$ bağ açısının yukarıda adı geçen bileşikler için farklı teorik yöntemler ile standart sapma değerleri hesaplanmıştır. Standart sapma değerlerinin ortalamaları alınarak, genel ortalama sapma değerleri bulunmuştur (% G.O.S.). 3-Metil-1,2-bütadien bileşiğinin deneysel değeri literatürden bulunamadığı için standart sapma değerleri elde edilememiştir. Tablo incelendiğinde, en kötü sonuçları MP2 yöntemlerinin verdiği görülmektedir. MP2/6-31G(d) seviyesinin % G.O.S. değeri 1.54, MP2/6-31G(d,p) yönteminin % G.O.S. değeri 2.24, MP2/6-311+G(d,p) yönteminin % G.O.S. değeri 1.04 hesaplanmıştır. Semi-empirik yöntemlerde deneysel değerden uzak sonuçlar vermiştir. Ab-initio yöntemleri ise, ortalama bir performans sergilemektedir. Deneysel değere en yakın sonuçlar, DFT yöntemleri ile elde edilmiştir. Özellikle BPW91/6-311+G(d,p) düzeyi bağ açısını hesaplamada oldukça iyi sonuçlar vermiştir (% G.O.S. = 0.68). Burada temel setteki polarizasyon ve difüz fonsiyonların artışının doğru sonuçlar elde etmeye bir katkısının olduğu gözlenmektedir.

4.2. Halkalı Allenlerin Teorik Yöntemlerle Elde Edilen Bağ açısı ve Dihedral Açısının Değerleri

Bağ açısı ve dihedral açıları hesaplanan halkalı allenlerin yapıları şekil 4.2’de verilmiştir.

 Siklo-1,2-bütadien 9	 Siklo-1,2-pentadien 10	 Siklo-1,2-heksadien 11
 Siklo-1,2-heptadien 12	 Siklo-1,2-oktadien 13	 Siklo-1,2-nonadien 14

Şekil 4.2 Teorik Yöntemlerle İncelenen Halkalı Allen Bileşikleri

DeneySEL bulgulara göre, 9-12 nolu yapılarda oldukça fazla gerilim vardır. Özellikle, 9 nolu bileşik deneySEL olarak şu ana kadar gözlenememiştir. Bununla birlikte, 1,2- siklooktadien ve 1,2- siklononadien molekülleri gerilimsizdir.

4.2.1. 1,2-Siklobütadien, 1,2-Siklopentadien ve 1,2-Sikloheksadien (9, 10, 11) Bileşiklerinin Bağ açısı ve Dihedral Açısı Değerleri

Tablo 4.11’de 1,2-siklobütadien, 1,2-siklopentadien ve 1,2-sikloheksadien bileşiklerinin bağ açısı ve dihedral açısının hesaplama değerleri gösterilmiştir. Literatürde bu bileşikleri bağ açısı ve dihedral açısı ile ilgili deneysel veri bulunmamaktadır. Bu sebeple daha önceki bölümlerde yapmış olduğumuz gibi standart sapma ve ortalama sapma değerleri hesaplanamamıştır.

Tablo 4.11 1,2-siklobütadien, 1,2-siklopentadien ve 1,2-sikloheksadien bileşiklerinin semi-empirik, ab-initio ve DFT yöntemleri kullanılarak bağ açısı ve dihedral açısının hesaplama değerleri.

		9 Nolu Bileşik		10 Nolu Bileşik		11 Nolu Bileşik	
		C(1)-C(2)-C(3)	H-C(1)-C(2)-C(3)	C(1)-C(2)-C(3)	H-C(1)-C(2)-C(3)	C(1)-C(2)-C(3)	H-C(1)-C(2)-C(3)
PM3		a	a	117,0	158,6	136,20	146,20
MNDO		92,9	179,1	b	b	138,46	150,79
HF	6-31G(d)	a	a	99,2	180,0	134,26	141,17
BLYP	6-31G(d)	132,1	114,8	108,7	156,9	132,20	140,58
B3LYP	6-31G(d)	a	a	108,4	157,1	132,79	140,45
B3PW91	6-31G(d)	a	a	108,2	157,1	132,96	140,09
BPW91	6-31G(d)	a	a	108,4	156,9	132,35	140,22
B3P86	6-31G(d)	a	a	108,2	157,0	132,91	139,98
MPW1PW91	6-31G(d)	a	a	108,0	157,2	133,07	140,10
MP2	6-31G(d)	a	a	111,9	150,4	131,96	139,92
HF	6-31G(d,p)	a	a	99,2	180,0	134,43	141,20
BLYP	6-31G(d,p)	a	a	108,8	157,0	132,29	140,68
B3LYP	6-31G(d,p)	a	a	108,5	157,1	132,89	140,47
B3PW91	6-31G(d,p)	a	a	108,3	157,1	133,06	140,12
BPW91	6-31G(d,p)	a	a	108,5	157,0	132,44	140,27
B3P86	6-31G(d,p)	a	a	108,3	157,1	133,00	140,04
MPW1PW91	6-31G(d,p)	a	a	108,1	157,3	133,20	140,03
MP2	6-31G(d,p)	a	a	112,0	150,3	132,00	139,70
HF	6-311+G(d,p)	a	a	100,1	180,0	134,48	140,77
BLYP	6-311+G(d,p)	132,6	115,2	109,0	157,3	132,71	140,37
B3LYP	6-311+G(d,p)	132,5	116,8	108,4	157,9	133,26	140,17
B3PW91	6-311+G(d,p)	a	a	108,2	158,0	133,38	139,86
BPW91	6-311+G(d,p)	131,8	115,9	108,6	157,5	132,82	139,94
B3P86	6-311+G(d,p)	a	a	108,2	157,9	133,33	139,76
MPW1PW91	6-311+G(d,p)	a	a	108,0	158,2	133,49	139,81
MP2	6-311+G(d,p)	130,4	116,8	112,0	150,2	132,60	139,06

a: Hesaplama hata vermiştir.

b: Uygun geometri hesaplama sonunda program tarafından verilmemiştir.

Tablo 4.11’de verilen yöntemlerdeki bulduğumuz hesaplama sonuçları karşılaştırılmıştır. 1,2-Siklobütadien bileşiği birçok yöntemde hata vermiştir. Bunun nedeni halkadaki bağların gergin olmasıdır. Sadece birkaç yöntemde hesaplama yapılabilmektedir. 1,2-Siklopentadien bileşiğinde ise, MNDO seviyesinde hesaplama gerçekleştirilememiştir. Uygun geometri oluşturulamamıştır. Tablo 4.11 ayrıntılı olarak incelendiğinde aynı temel kümeyle ait hesaplama yöntemlerinin yaklaşık olarak birbirine yakın sonuçlar verdiği gözlenmektedir. Özellikle hesaplama yapılabilen DFT yöntemlerinde oldukça farklı sonuçlar elde edilmiştir. 1,2-Siklobütadien bileşiğindeki bağ açıları hesaplama sonuçları, 1,2-siklopentadien bileşiğinde yapılan hesaplama sonuçlarından daha fazla çıkmıştır. Teorikte böyle bir durum söz konusu değildir. Bu da bize 1,2-siklobütadien bileşiğinin DFT hesaplama sonuçlarının yanlış olduğunu göstermektedir. 1,2-siklopentadien bileşiğinin dihedral açısını hesaplamada en yüksek sonuçları HF yöntemlerinin verdiği görülmektedir.

4.2.2. 1,2-Sikloheptadien, 1,2-Siklooktadien ve 1,2-Siklononadien (12, 13, 14) Bileşiklerinin Bağ açısı ve Dihedral Açısı Değerleri

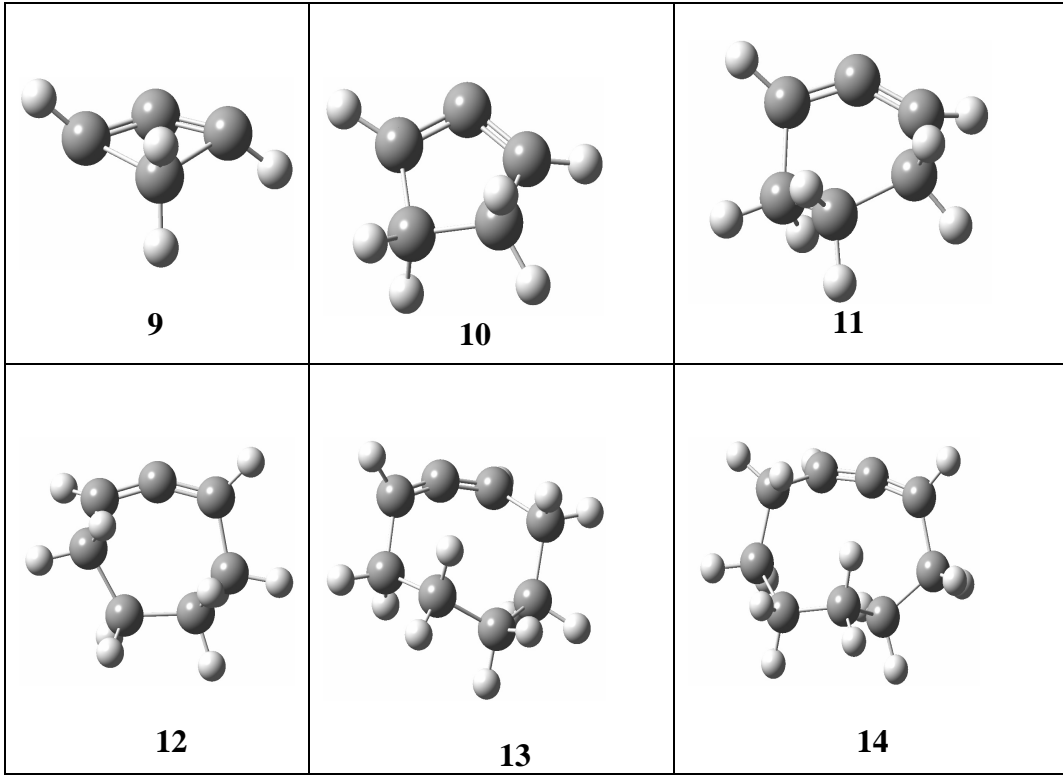
Tablo 4.12’de 1,2-sikloheptadien, 1,2-siklooktadien ve 1,2-siklononadien bileşiklerinin bağ açısı ve dihedral açısının hesaplama değerleri gösterilmiştir. Literatürde bu bileşikleri bağ açısı ve dihedral açısı ile ilgili deneysel veri bulunmamaktadır. Bu sebeple daha önceki bölümlerde yapmış olduğumuz gibi standart sapma ve ortalama sapma değerleri hesaplanamamıştır. Bu tabloda verilen yöntemlerdeki bulduğumuz hesaplama sonuçları karşılaştırılmıştır.

Tablo 4.12 1,2-sikloheptadien, 1,2-siklooktadien ve 1,2-siklononadien bileşiklerinin semi-empirik, ab-initio ve DFT yöntemleri kullanılarak bağ açısı ve dihedral açısının hesaplama değerleri.

		12 Nolu Bileşik		13 Nolu Bileşik		14 Nolu Bileşik	
		C(1)-C(2)-C(3)	H-C(1)-C(2)-C(3)	C(1)-C(2)-C(3)	H-C(1)-C(2)-C(3)	C(1)-C(2)-C(3)	H-C(1)-C(2)-C(3)
PM3		150,9	142,1	157,4	140,8	169,0	132,5
MNDO		151,8	145,5	159,8	143,1	169,8	136,2
HF	6-31G(d)	150,1	138,4	158,1	136,6	167,7	114,1
BLYP	6-31G(d)	148,8	138,4	156,9	136,6	167,4	113,8
B3LYP	6-31G(d)	149,3	138,2	157,0	136,5	167,5	113,7
B3PW91	6-31G(d)	149,4	138,1	157,2	136,4	167,4	113,6
BPW91	6-31G(d)	149,5	138,0	157,2	136,4	167,6	113,6
B3P86	6-31G(d)	149,4	138,0	157,1	136,4	167,3	113,5
MPW1PW91	6-31G(d)	149,5	138,0	157,2	136,4	167,4	113,5
MP2	6-31G(d)	148,3	138,2	157,2	136,4	166,8	113,7
HF	6-31G(d,p)	150,3	138,4	158,1	136,6	167,8	114,1
BLYP	6-31G(d,p)	148,8	138,4	156,8	136,7	167,4	113,8
B3LYP	6-31G(d,p)	149,3	138,2	157,0	136,5	167,4	113,7
B3PW91	6-31G(d,p)	149,5	138,1	157,2	136,4	167,4	113,6
BPW91	6-31G(d,p)	149,2	138,2	156,9	136,5	167,3	113,6
B3P86	6-31G(d,p)	149,5	138,0	157,1	136,4	167,3	113,5
MPW1PW91	6-31G(d,p)	149,6	138,0	157,2	136,4	167,4	113,5
MP2	6-31G(d,p)	148,3	138,1	156,1	136,2	166,7	113,5
HF	6-311+G(d,p)	150,4	138,3	158,2	136,5	167,8	113,9
BLYP	6-311+G(d,p)	148,9	138,3	156,3	136,7	166,6	114,5
B3LYP	6-311+G(d,p)	149,3	138,2	156,7	136,6	166,9	113,8
B3PW91	6-311+G(d,p)	149,6	138,0	156,9	136,4	167,0	113,0
BPW91	6-311+G(d,p)	149,3	138,1	156,5	136,6	166,8	113,7
B3P86	6-311+G(d,p)	149,5	138,0	156,8	136,5	166,9	113,2
MPW1PW91	6-311+G(d,p)	149,7	138,0	157,0	136,5	167,0	112,4
MP2	6-311+G(d,p)	a	a	a	a	a	a

a: Hesaplama hafıza yetersizliğinden tamamlanamamıştır.

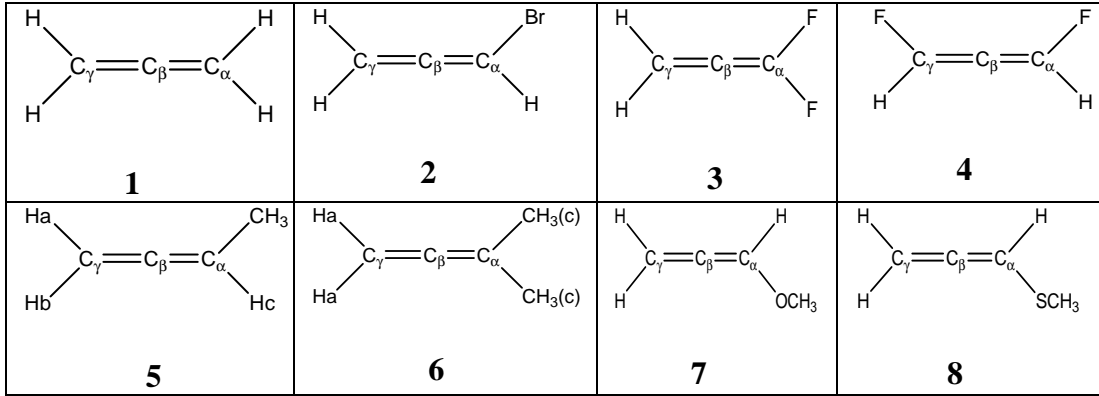
Tablo 4.12’de verilen hesaplama yöntemlerinden MP2 düzeyinde bilgisayarın hafızası yeterli olmadığı için hesaplama gerçekleştirilememiştir. Tablo 4.12 ayrıntılı bir şekilde incelendiğinde bütün yöntemlerle yapılan bağ açısı ve dihedral açı hesaplamalarının birbirine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Semi-empirik PM3 ve MNDO yöntemlerinde hesaplama sonuçları diğer yöntemlere göre daha yüksek sonuçlar elde etmemize neden olmuştur. Genel olarak tüm yöntemlerde elde edilen hesaplama sonuçlarının benzer olduğu söylenebilir.



Şekil 4.3 Halkalı Allen Moleküllerinin B3LYP/6-31G(d) Yöntemiyle Optimize Edilmiş Geometrileri

4.3. Gerilimsiz Allenlerin NMR Verilerinin Teorik Verilere Karşılaştırılması

NMR, organik ve anorganik moleküllerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan önemli bir cihazdır. Deneysel NMR çalışmalarının yanında, hesapsal yöntemler kullanılarak NMR verilerini elde etmek önemli bir çalışma alanıdır. Özellikle sentezlenmesi güç yapıların NMR verileri, pek çok organik kimyacınn çalışmalarına ışık tutmaktadır [32].



Şekil 4.4 Teorik NMR Değerleri ile Hesaplanan Lineer Allen Yapıları.

Bu kısımda gerilimsiz bir yapıya sahip allen bileşiklerinin NMR verileri hesaplanmıştır. Çalışılan allen bileşiklerinin yapıları Şekil 4.4'de verilmiştir.

4.3.1. 1,2-Propadien (1) Bileşiminin NMR Kimyasal Kayma Değerleri Üzerine Çalışma

DFT ve ab-initio metotlarını kullanarak 1,2-propadien bileşiminin ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR hesapsal verileri ve bunların deneysel değerden sapmaları hesaplanmış ve Tablo 4.13’de verilmiştir. Burada kullanılan deneysel değerler ilgili literatürden alınmıştır [65]. Hesaplama referans maddesi olarak TMS kullanılmıştır. Kullanılan NMR cihazı 100 MHz frekansta çalışmaktadır.

Tablo 4.13 1,2-Propadien bileşiminin, DFT ve ab-initio metotları ile hesaplanan ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR kimyasal kayma verileri ve bunların deneysel değerlerden sapmaları (*koyu ve yatay olarak yazılan sayılar deneysel değerlerdir ve [65] alınmıştır*)

Metot	Temel Küme	Cα	%	Cβ	%	Cγ	%	H	%	% O.S.
		74,8		213,5		74,8		4,6		
HF	6-31G(d)	53,5	-28,5	192,7	-9,7	53,5	-28,5	3,6	-20,9	21,91
BLYP	6-31G(d)	60,7	-18,8	191,1	-10,5	60,7	-18,8	3,8	-16,5	16,15
B3LYP	6-31G(d)	63,0	-15,8	195,0	-8,7	63,0	-15,8	4,2	-8,6	12,22
B3PW91	6-31G(d)	61,3	-18,1	192,7	-9,7	61,3	-18,1	4,3	-5,7	12,89
BPW91	6-31G(d)	64,1	-14,3	192,7	-9,7	64,1	-14,3	4,5	-1,5	9,97
B3P86	6-31G(d)	60,7	-18,8	192,2	-10,0	60,7	-18,8	4,3	-5,7	13,33
MPW1PW91	6-31G(d)	60,7	-18,8	192,2	-10,0	60,7	-18,8	4,3	-6,4	13,49
HF	6-31G(d,p)	51,8	-30,8	193,3	-9,5	51,8	-30,8	4,3	-4,6	18,90
BLYP	6-31G(d,p)	64,7	-13,6	196,6	-7,9	64,7	-13,6	5,0	9,7	11,17
B3LYP	6-31G(d,p)	60,7	-18,8	195,5	-8,4	60,7	-18,8	4,8	6,2	13,04
B3PW91	6-31G(d,p)	59,6	-20,3	193,3	-9,5	59,6	-20,3	5,0	9,7	14,93
BPW91	6-31G(d,p)	62,4	-16,6	193,3	-9,5	62,4	-16,6	5,1	13,0	13,89
B3P86	6-31G(d,p)	59,1	-2,8	192,7	0,3	59,1	-2,8	5,0	16,7	5,62
MPW1PW91	6-31G(d,p)	58,5	-21,8	192,7	-9,7	58,5	-21,8	5,0	8,8	15,53
HF	6-311+G(d,p)	63,4	-15,2	217,1	1,7	63,4	-15,2	4,3	-5,1	9,29
BLYP	6-311+G(d,p)	77,5	3,6	227,2	6,4	77,5	3,6	4,8	6,4	5,01
B3LYP	6-311+G(d,p)	74,2	-0,9	225,2	5,5	74,2	-0,9	4,7	3,3	2,62
B3PW91	6-311+G(d,p)	72,1	-3,5	219,8	3,0	72,1	-3,5	4,9	6,8	4,21
BPW91	6-311+G(d,p)	74,8	0,0	220,5	3,3	74,8	-0,0	5,0	10,3	3,42
B3P86	6-311+G(d,p)	71,5	-4,4	219,1	2,6	71,5	-4,4	4,9	6,6	4,53
MPW1PW91	6-311+G(d,p)	70,8	-5,3	218,5	2,3	70,8	-5,3	4,9	6,6	4,90

Kullandığımız farklı teorik yöntemlerin deneysel değerlerden sapma miktarları, yüzde (%) standart sapma olarak ifade edilmiştir ve bunların ortalamaları da ortalama standart sapma (% O.S.) olarak verilmiştir. Tablo 4.13 incelendiğinde, ab-initio yöntemlerinin oldukça başarısız sonuçlar verdiği görülmektedir.

Özellikle HF/6-31G(d) düzeyi bu molekül için en kötü sonuçları vermiştir (% O.S. değeri 21.91). Bununla birlikte, DFT yöntemleri ile nispeten uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Özellikle, B3LYP/6-311+G(d,p) düzeyi en güzel sonucu vermiştir (% O.S. değeri 2.62). Ayrıca, teorik hesaplamalarda temel setlere polarizasyon ve difüz fonksiyon eklemenin genelde daha iyi sonuçları elde etmeye katkısı olduğu tespit edilmiştir.

4.3.2. 1-Bromo-1,2-Propadien (2) Bileşiğinin NMR Kimyasal Kayma Değerleri Üzerine Çalışma

Tablo 4.14’de 1-Bromo-1,2-propadien bileşiğinin farklı teorik yöntemler kullanılarak hesaplanmış, C_{α} , C_{β} ve C_{γ} atomlarının ^{13}C -NMR kimyasal kayma verileri ve bunların deneysel değerden sapmaları verilmiştir. Deneysel değerler koyu ve yatay sayılar ile belirtilmiş ve ilgili literatürden alınmıştır [65].

Tablo 4.14 1-Bromo-1,2-propadien bileşiğinin, DFT ve ab-initio metotları ile hesaplanan ^{13}C -NMR kimyasal kayma verileri ve bunların deneysel değerlerden sapmaları (*yatay olarak yazılan sayılar deneysel değerlerdir ve [65] alınmıştır*)

Metot	Temel Küme	C_{α}	%	C_{β}	%	C_{γ}	%	% O.S.
		72,7		207,6		83,8		
HF	6-31G(d)	65,8	-9,5	190,5	-8,2	59,6	-28,9	15,54
BLYP	6-31G(d)	85,9	18,2	196,1	-5,5	73,6	-12,2	11,96
B3LYP	6-31G(d)	80,9	11,2	194,4	-6,4	70,2	-16,2	11,26
B3PW91	6-31G(d)	78,6	8,2	192,2	-7,4	69,1	-17,5	11,04
BPW91	6-31G(d)	82,6	13,5	193,3	-6,9	71,9	-14,2	11,54
B3P86	6-31G(d)	78,1	7,4	191,6	-7,7	68,6	-18,2	11,09
MPW1PW91	6-31G(d)	77,0	5,9	191,6	-7,7	68,0	-18,8	10,80
HF	6-31G(d,p)	64,7	-11,1	191,6	-7,7	57,9	-30,9	16,54
BLYP	6-31G(d,p)	84,8	16,6	196,6	-5,3	71,9	-14,2	12,03
B3LYP	6-31G(d,p)	79,8	9,7	195,0	-6,1	68,6	-18,2	11,32
B3PW91	6-31G(d,p)	77,5	6,6	192,7	-7,2	67,4	-19,5	11,10
BPW91	6-31G(d,p)	81,4	12,0	193,3	-6,9	70,2	-16,2	11,69
B3P86	6-31G(d,p)	77,0	5,9	191,6	-7,7	66,9	-20,2	11,25
MPW1PW91	6-31G(d,p)	75,8	4,3	192,1	-7,5	66,3	-20,8	10,88
HF	6-311+G(d,p)	77,5	6,6	213,1	2,6	70,8	-15,5	8,26
BLYP	6-311+G(d,p)	101,0	38,9	225,8	8,8	86,2	2,9	16,88
B3LYP	6-311+G(d,p)	95,6	31,6	223,2	7,5	82,9	-1,1	13,38
B3PW91	6-311+G(d,p)	97,4	33,9	222,5	7,2	82,9	-1,1	14,06
BPW91	6-311+G(d,p)	96,2	32,3	219,1	5,6	83,6	-0,3	12,73
B3P86	6-311+G(d,p)	91,6	26,0	217,1	4,6	80,2	-4,3	11,63
MPW1PW91	6-311+G(d,p)	90,3	24,2	216,4	4,3	79,5	-5,1	11,17

Kullanılan yöntemlerde hesaplanan verilerin deneysel değerden farkı standart sapma olarak belirtilmiş bu standart sapmaların ortalaması da ortalama standart sapma olarak tabloda yer almıştır (% O.S.). Tablo 4.14 incelendiğinde sonuçların oldukça kötü ve deneysel değerden uzak olduğu görülmektedir.

Ortalama sapma değeri en düşük olan HF/6-311+G(d,p) düzeyi istenilen değere en çok yaklaşan yöntemdir (% O.S. = 8.26). Ab-initio teorisinin diğer yöntemlerinde ise, en kötü hesapsal sonuçlar elde edilmiştir. HF/6-31G(d) seviyesinin ortalama sapma değeri 15.54, HF/6-31G(d) seviyesinin ortalama sapma değeri 16.54 bulunmuştur. Hesaplama en kötü sonuçları bu iki yöntem vermiştir. DFT yöntemlerindeki sonuçlar da ab-initio teorisinden farksızdır. DFT yöntemlerinde elde edilen ortalama sapma değerleri istenilenden oldukça yüksektir (% O.S. = 10.80 – 16.88 arasındadır). Genel olarak, kullanılan hesapsal yöntemler 1-bromo-1,2-propadien bileşiğinin, ¹³C-NMR kimyasal kayma değerlerini tespit etmede başarısız olmuşlardır.

4.3.3. 1,1-Difloro-1,2-Propadien (3) Bileşiminin NMR Kimyasal Kayma Değerleri Üzerine Çalışma

1,1-Difloro-1,2-propadien bileşiminin farklı teorik yöntemler kullanılarak elde edilen C_{α} , C_{β} ve C_{γ} atomlarının ^{13}C -NMR kimyasal kayma sonuçları Tablo 4.15'te gösterilmiştir. Deneysel değerler yatay sıralarda yer almış ve ilgili literatürden alınmıştır [66].

Tablo 4.15 1,1-Difloro-1,2-propadien bileşiminin, DFT ve ab-initio metotları ile hesaplanan ^{13}C -NMR kimyasal kayma verileri ve bunların deneysel değerlerden sapmaları (*koyu ve yatay olarak yazılan sayılar deneysel değerlerdir ve [66] alınmıştır*)

Metot	Temel Küme	C_{α}	%	C_{β}	%	C_{γ}	%	% O.S.
		156,20		181,40		104,80		
HF	6-31G(d)	125,05	-19,9	160,29	-11,6	80,30	-23,4	18,32
BLYP	6-31G(d)	151,90	-2,8	175,39	-3,3	93,18	-11,1	5,72
B3LYP	6-31G(d)	144,63	-7,4	172,03	-5,2	90,38	-13,8	8,78
B3PW91	6-31G(d)	141,83	-9,2	170,92	-5,8	89,82	-14,3	9,76
BPW91	6-31G(d)	147,98	-5,3	173,15	-4,5	92,51	-11,7	7,18
B3P86	6-31G(d)	141,27	-9,6	169,80	-6,4	89,26	-14,8	10,26
MPW1PW91	6-31G(d)	140,15	-10,3	169,24	-6,7	88,70	-15,4	10,78
HF	6-31G(d,p)	125,05	-19,9	160,85	-11,3	79,19	-24,4	18,57
BLYP	6-31G(d,p)	151,90	-2,8	176,51	-2,7	92,06	-12,2	5,87
B3LYP	6-31G(d,p)	144,63	-7,4	173,15	-4,5	89,26	-14,8	8,93
B3PW91	6-31G(d,p)	141,83	-9,2	171,48	-5,5	88,70	-15,4	10,01
BPW91	6-31G(d,p)	147,42	-5,6	174,27	-3,9	90,94	-13,2	7,59
B3P86	6-31G(d,p)	141,27	-9,6	170,92	-5,8	88,14	-15,9	10,41
MPW1PW91	6-31G(d,p)	140,16	-10,3	170,36	-6,1	87,58	-16,4	10,93
HF	6-311+G(d,p)	140,57	-10,0	179,31	-1,2	93,18	-11,1	7,42
BLYP	6-311+G(d,p)	177,51	13,6	201,01	10,8	111,75	6,6	10,36
B3LYP	6-311+G(d,p)	167,56	7,3	196,64	8,4	107,72	2,8	6,15
B3PW91	6-311+G(d,p)	161,97	3,7	192,73	6,2	105,48	0,6	3,53
BPW91	6-311+G(d,p)	169,80	8,7	196,09	8,1	108,84	3,9	6,88
B3P86	6-311+G(d,p)	161,40	3,3	192,73	6,2	105,48	0,6	3,41
MPW1PW91	6-311+G(d,p)	159,17	1,9	190,49	5,0	104,36	-0,4	2,44

Kullanılan yöntemler ile hesaplama sonuçlarının deneysel değerden farkı standart sapma olarak bulunmuş ve ortalamaları alınarak ortalama standart sapma değerleri elde edilmiştir (% O.S.). Tablo 4.15 incelendiğinde ab-initio yöntemlerinin oldukça başarısız sonuçlar verdiği fark edilmektedir.

HF/6-31G(d) seviyesinin % O.S. değeri 18.72, HF/6-31G(d,p) seviyesinin % O.S. değeri 18.57 ve HF/6-311+g(d,p) seviyesinin % O.S. değeri 7.42 bulunmuştur. Burada polarizasyon ve difüz fonksiyonlarındaki artışın etkisi gözlenmektedir. DFT yöntemlerindeki hesaplama sonuçları, ab-initio yöntemlerine göre nispeten daha deneysel değere yakın elde edilmiştir. Özellikle tüm metotların “6-311+G(d,p)” fonksiyonunda ortalama sapma değerleri düşüş göstermektedir. MPW1PW91/6-311+G(d,p) düzeyi ile C_α, C_β ve C_γ atomlarının hesaplama sonuçlarının oldukça iyi olduğu gözlenmektedir (% O.S. = 2.44). Aynı şekilde B3P86 ve B3PW91 yöntemleriyle de güzel sonuçlara ulaşılmıştır.

4.3.4. 1,3-Difloro-1,2-Propadien (4) Bileşiğinin NMR Kimyasal Kayma Değerleri Üzerine Çalışma

Tablo 4.16 1,3-Difloro-1,2-propadien bileşiğinin, DFT ve ab-initio metotları ile hesaplanan ¹³C-NMR kimyasal kayma verileri ve bunların deneysel değerlerden sapmaları (*koyu ve yatay olarak yazılan sayılar deneysel değerlerdir ve [66] alınmıştır*)

Metot	Temel Küme	C _α	%	C _β	%	C _γ	%	% O.S.
		132,20		176,50		132,20		
HF	6-31G(d)	105,24	-20,4	155,17	-12,1	105,24	-20,4	17,63
BLYP	6-31G(d)	124,50	-5,8	164,77	-6,6	124,50	-5,8	6,10
B3LYP	6-31G(d)	120,02	-9,2	162,53	-7,9	120,02	-9,2	8,78
B3PW91	6-31G(d)	117,79	-10,9	160,85	-8,9	117,79	-10,9	10,22
BPW91	6-31G(d)	121,70	-7,9	161,97	-8,2	121,70	-7,9	8,04
B3P86	6-31G(d)	117,23	-11,3	159,73	-9,5	117,23	-11,3	10,72
MPW1PW91	6-31G(d)	116,67	-11,7	159,73	-9,5	116,67	-11,7	11,00
HF	6-31G(d,p)	104,03	-21,3	156,38	-11,4	104,03	-21,3	18,01
BLYP	6-31G(d,p)	123,38	-6,7	165,32	-6,3	123,38	-6,7	6,56
B3LYP	6-31G(d,p)	118,90	-10,1	163,65	-7,3	118,90	-10,1	9,13
B3PW91	6-31G(d,p)	117,23	-11,3	161,41	-8,6	117,23	-11,3	10,40
BPW91	6-31G(d,p)	121,14	-8,4	162,53	-7,9	121,14	-8,4	8,22
B3P86	6-31G(d,p)	116,67	-11,7	160,85	-8,9	116,67	-11,7	10,79
MPW1PW91	6-31G(d,p)	115,55	-12,6	160,85	-8,9	115,55	-12,6	11,35
HF	6-311+G(d,p)	118,35	-10,5	173,71	-1,6	118,35	-10,5	7,51
BLYP	6-311+G(d,p)	145,19	9,8	189,37	7,3	145,19	9,8	8,98
B3LYP	6-311+G(d,p)	139,04	5,2	186,58	5,7	139,04	5,2	5,35
B3PW91	6-311+G(d,p)	134,56	1,8	182,10	3,2	134,56	1,8	2,25
BPW91	6-311+G(d,p)	139,60	5,6	183,78	4,1	139,60	5,6	5,11
B3P86	6-311+G(d,p)	134,56	1,8	182,10	3,2	134,56	1,8	2,25
MPW1PW91	6-311+G(d,p)	132,89	0,5	180,98	2,5	132,89	0,5	1,19

Tablo 4.16'da 1,3-difloro-1,2-propadien bileşiminin, DFT ve ab-initio yöntemleri kullanılarak hesaplanmış C_{α} , C_{β} , C_{γ} ve H atomlarının ^{13}C -NMR verileri yer almaktadır. Yatay sırada bulunan yazılar deneysel değerlerdir ve ilgili literatürden alınmıştır [66]. Deneysel değerden sapmalar standart sapma olarak belirtilmiş, hesaplanan standart sapmaların ortalaması da ortalama standart sapma olarak bulunmuş ve tabloda gösterilmiştir.

Tablo 4.16 incelendiğinde deneysel değere en yakın sonucu MPW1PW91/6-311+G(d,p) düzeyi vermiştir (% O.S. = 1.19). Elde edilen bu sonuç tablodaki diğer yöntemlerdeki ortalama sapma değerlerine bakıldığında oldukça iyidir. Ab-initio yöntemleri ile oldukça kötü sonuçlar elde edilmiştir. DFT yöntemleri ortalama bir performans sergilemiştir. Özellikle, B3PW91/6-311+G(d,p) ve B3P86/6-311+G(d,p) düzeylerinde %O.S.=2,25 gibi iyi bir değerdir. Buna göre, temel setteki fonksiyonlar arttıkça sonuçlar deneysel değerlere yaklaşmıştır. Özellikle, "6-311+G(d,p)" temel kümesindeki sonuçların oldukça iyi olduğu gözlenmiştir.

4.3.5. 1,2-Bütadien (5) Bileşiminin NMR Kimyasal Kayma Değerleri Üzerine Çalışma

Tablo 4.17’de 1,2-bütadien bileşiminin farklı teorik yöntemler kullanılarak hesaplanmış C_{α} , C_{β} , C_{γ} ve H atomlarının ^{13}C -NMR ve H-NMR verileri yer almaktadır. Yatay sırada bulunan yazılar deneysel değerlerdir ve ilgili literatürden alınmıştır [65]. Deneysel değerden sapmalar standart sapma olarak adlandırılmış standart sapmaların ortalaması da ortalama standart sapma olarak hesaplanmış ve Tablo 4.17’de gösterilmiştir.

Tablo 4.17 1,2-Bütadien bileşiminin, DFT ve ab-initio metotları ile hesaplanan ^{13}C -NMR ve H-NMR kimyasal kayma verileri ve bunların deneysel değerlerden sapmaları (*koyu ve yatay olarak yazılan sayılar deneysel değerlerdir ve [65] alınmıştır*)

Metot	Temel Küme	C_{α}	%	C_{β}	%	C_{γ}	%	Ha	%	Hb	%	Hc	%	% O.S.
		84,4		210,4		74,1		4,5		4,9		1,6		
HF	6-31G(d)	63,0	25,4	189,4	10,0	52,3	29,4	3,5	22,3	3,9	20,2	0,6	63,9	28,54
BLYP	6-31G(d)	78,6	6,8	193,8	7,9	66,3	10,5	4,3	4,5	4,9	0,4	1,4	10,8	6,80
B3LYP	6-31G(d)	74,7	11,5	192,7	8,4	63,0	15,0	4,1	8,9	4,7	5,1	1,3	18,4	11,20
B3PW91	6-31G(d)	72,5	14,1	190,5	9,5	61,3	17,3	4,2	5,6	4,8	3,2	1,4	14,6	10,70
BPW91	6-31G(d)	75,8	-1,3	19,1	82,5	64,7	-2,3	4,4	-7,8	5,0	-6,7	1,6	-20,3	20,14
B3P86	6-31G(d)	70,2	16,8	191,1	9,2	61,3	17,3	4,3	4,9	4,8	3,2	1,5	5,1	9,41
MPW1PW91	6-31G(d)	69,7	17,4	191,1	9,2	61,3	17,3	4,2	5,6	4,7	4,3	1,5	7,6	10,22
HF	6-31G(d,p)	61,9	26,7	189,9	9,7	51,2	30,9	4,2	5,6	4,7	5,7	1,1	29,1	17,94
BLYP	6-31G(d,p)	77,5	8,2	194,4	7,6	64,7	12,7	5,0	-10,2	5,6	-12,3	2,0	-26,6	12,95
B3LYP	6-31G(d,p)	73,0	13,5	193,8	7,9	61,3	17,3	4,8	-6,2	5,3	-7,9	1,7	-9,5	10,37
B3PW91	6-31G(d,p)	69,7	17,4	192,2	8,7	60,2	18,8	5,0	-10,2	5,5	-10,9	2,0	-24,7	15,12
BPW91	6-31G(d,p)	74,2	12,1	191,6	8,9	62,4	15,8	5,1	-13,4	5,7	-14,4	2,0	-28,5	15,51
B3P86	6-31G(d,p)	69,1	18,1	191,1	9,2	59,6	19,5	5,0	-10,2	5,5	-10,9	2,0	-25,3	15,55
MPW1PW91	6-31G(d,p)	68,6	18,8	191,1	9,2	59,1	20,3	5,0	-11,4	5,5	-10,3	1,8	-15,8	14,29
HF	6-311+G(d,p)	76,2	9,7	211,7	-0,6	62,8	15,3	4,2	6,2	4,7	4,9	1,3	15,8	8,77
BLYP	6-311+G(d,p)	93,6	-10,9	222,5	-5,7	78,2	-5,5	4,7	-5,1	5,4	-9,3	1,4	14,6	8,53
B3LYP	6-311+G(d,p)	88,9	-5,4	220,5	-4,8	74,2	-0,1	4,6	-2,0	5,2	-5,3	1,7	-5,1	3,76
B3PW91	6-311+G(d,p)	85,5	-1,4	215,8	-2,6	72,1	2,6	4,7	-5,6	5,3	-8,1	1,7	-7,0	4,53
BPW91	6-311+G(d,p)	89,6	-6,2	216,4	-2,9	75,5	-1,9	4,9	-9,4	5,6	-12,3	2,0	-24,7	9,55
B3P86	6-311+G(d,p)	85,6	-1,4	215,1	-2,2	71,5	3,5	4,7	-5,1	5,3	-7,9	1,7	-5,7	4,31
MPW1PW91	6-311+G(d,p)	84,2	0,2	215,1	-2,2	70,8	4,4	4,7	-5,6	5,3	-7,9	1,7	-5,1	4,24

Tablo 4.17 incelendiğinde DFT, B3LYP/6-311+G(d,p) (% O.S. = 3.76), B3PW91/6-311+G(d,p) (% O.S. = 4.53), B3P86/6-311+G(d,p) (% O.S. = 4.31), MPW1PW91/6-311+G(d,p) (% O.S. = 4.24) yöntemlerinin oldukça iyi sonuçlar verdiği bulunmuştur. “6-311+G(d,p)” temel setteki sonuçlar, diğer temel setteki sonuçlara göre deneysel değerlere daha yakındır. Tablo 4.17 incelendiğinde, ab-initio yöntemlerinin oldukça başarısız sonuçlar verdiği görülmektedir. Özellikle, HF/6-31G(d) düzeyi bu molekül için en kötü sonuçları vermiştir (% O.S. = 28.54). HF/6-31G(d,p) yönteminin sonucu ise, nispeten deneysel değere daha yakındır (% O.S. = 17.94).

4.3.6. 3-Metil-1,2-Bütadien (6) Bileşiğinin NMR Kimyasal Kayma Değerleri Üzerine Çalışma

Tablo 4.18 3-Metil-1,2-bütadien bileşiğinin, DFT ve ab-initio metotları ile hesaplanan ¹³C-NMR ve H-NMR kimyasal kayma verileri ve bunların deneysel değerlerden sapmaları (*koyu ve yatay olarak yazılan sayılar deneysel değerlerdir ve [65] alınmıştır*)

Metot	Temel Küme	Cα	%	Cβ	%	Cγ	%	Ha	%	Hc	%	% O.S.
		93,4		207,3		72,1		4,4		1,62		
HF	6-31G(d)	70,8	-24,2	187,1	-9,7	50,6	-29,9	3,4	-23,0	0,51	-68,5	31,05
BLYP	6-31G(d)	88,1	-5,6	193,3	-6,8	64,7	-10,3	4,2	-4,5	1,54	-4,9	6,44
B3LYP	6-31G(d)	83,7	-10,4	191,6	-7,6	61,3	-15,0	4,0	-8,6	1,25	-22,8	12,89
B3PW91	6-31G(d)	80,9	-13,4	189,9	-8,4	59,6	-17,3	4,2	-5,5	1,29	-20,4	12,99
BPW91	6-31G(d)	84,8	-9,2	190,5	-8,1	62,4	-13,4	4,4	-0,9	1,57	-3,1	6,95
B3P86	6-31G(d)	79,8	-14,6	188,8	-8,9	59,1	-18,1	4,2	-5,5	1,30	-19,8	13,36
MPW1PW91	6-31G(d)	79,2	-15,2	188,8	-8,9	58,5	-18,9	4,1	-6,1	1,24	-23,5	14,52
HF	6-31G(d,p)	70,2	-24,8	187,7	-9,5	49,6	-31,3	4,1	-5,9	1,05	-35,2	21,32
BLYP	6-31G(d,p)	87,6	-6,2	193,3	-6,8	63,0	-12,7	4,9	10,9	1,95	20,4	11,38
B3LYP	6-31G(d,p)	82,6	-11,6	192,2	-7,3	59,6	-17,3	4,7	6,8	1,69	4,3	9,47
B3PW91	6-31G(d,p)	79,8	-14,6	189,9	-8,4	57,9	-19,6	4,9	10,5	1,72	6,2	11,85
BPW91	6-31G(d,p)	83,7	-10,4	190,5	-8,1	60,7	-15,8	5,0	14,3	1,98	22,2	14,17
B3P86	6-31G(d,p)	78,6	-15,8	189,4	-8,6	59,1	-18,1	4,9	10,9	1,86	14,8	13,65
MPW1PW91	6-31G(d,p)	78,6	-15,8	189,4	-8,6	56,8	-21,2	4,8	9,8	1,67	3,1	11,70
HF	6-311+G(d,p)	85,6	-8,4	208,4	0,5	60,7	-15,8	4,1	-7,3	1,06	-34,6	13,30
BLYP	6-311+G(d,p)	105,7	13,2	222,5	7,3	76,2	5,7	4,8	9,3	1,86	14,8	10,06
B3LYP	6-311+G(d,p)	100,3	7,4	219,1	5,7	72,8	1,0	4,6	5,0	1,61	-0,6	3,95
B3PW91	6-311+G(d,p)	96,3	3,1	214,4	3,4	70,8	-1,8	4,8	8,0	1,67	3,1	3,88
BPW91	6-311+G(d,p)	100,3	7,4	215,8	4,1	73,5	1,9	5,0	12,5	1,91	17,9	8,77
B3P86	6-311+G(d,p)	95,6	2,4	214,4	3,4	70,1	-2,8	4,8	8,4	1,67	3,1	4,02
MPW1PW91	6-311+G(d,p)	96,3	3,1	213,8	3,1	72,1	0,1	4,9	11,6	1,16	-28,3	9,23

3-Metil-1,2-bütadien bileşiminin farklı teorik yöntemler kullanılarak ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR kimyasal kayma verileri elde edilmiştir. Koyu yazılar ile yatay sıralarda belirtilenler deneysel değerlerdir ve ilgili literatürden alınmıştır [65]. Bu verilerin deneysel değerden sapmaları bulunarak standart sapma değerleri hesaplanmıştır. Standart sapma değerlerinin ortalamaları alınmış ve ortalama sapma değerleri bulunmuştur.

Tablo 4.18 incelendiğinde ab-initio HF/6-31G(d) seviyesinin (% O.S. = 31.05), HF/6-31G(d,p) seviyesinin (% O.S. = 21.32) ve HF/6-311+G(d,p) seviyesinin (% O.S. = 13.30) deneysel değerden büyük sapmalar gösterdiği görülmektedir. Ab-initio yöntemleri oldukça başarısız sonuçlar vermiştir. DFT yöntemlerinde ab-initio yöntemlerine göre daha güzel sonuçlar elde edilmiştir. Özellikle B3PW91/6-311+G(d,p) yöntemi deneysel değerlere oldukça yakın sonuçlar elde etmemizi sağlamıştır. Aynı temel setteki B3LYP ve B3P86 yöntemlerinde de, deneysel değere yakınlık söz konusudur.

4.3.7. 3-Metoksi-1,2-Propadien (7) Bileşiğinin NMR Kimyasal Kayma Değerleri Üzerine Çalışma

DFT ve ab-initio metotlarını kullanarak, 3-metoksi-1,2-propadien bileşiğinin ^{13}C -NMR hesapsal verileri ve bunların deneysel değerden sapmaları hesaplanmış ve Tablo 4.19’da verilmiştir. Deneysel değerler tabloda gösterilmiş ve ilgili kaynaktan alınmıştır [65].

Tablo 4.19 3-Metoksi-1,2-propadien bileşiğinin, DFT ve ab-initio metotları ile hesaplanan ^{13}C -NMR hesapsal verileri ve bunların deneysel değerlerden sapmaları (*koyu ve yatay olarak yazılan sayılar deneysel değerlerdir ve [65] alınmıştır*)

Metot	Temel Küme	Cα	%	Cβ	%	Cγ	%	% O.S.
		123,1		202		90,3		
HF	6-31G(d)	94,9	-22,9	182,7	-9,6	63,0	-30,3	20,93
BLYP	6-31G(d)	115,5	-6,1	189,4	-6,3	79,8	-11,7	8,02
B3LYP	6-31G(d)	110,5	-10,2	187,1	-7,4	5,8	-93,5	37,04
B3PW91	6-31G(d)	108,3	-12,0	184,3	-8,8	74,7	-17,3	12,69
BPW91	6-31G(d)	112,2	-8,9	186,0	-7,9	78,1	-13,5	10,10
B3P86	6-31G(d)	107,7	-12,5	184,3	-8,7	74,2	-17,9	13,04
MPW1PW91	6-31G(d)	107,2	-12,9	184,3	-8,7	73,6	-18,5	13,40
HF	6-31G(d,p)	94,3	-23,4	183,8	-9,0	61,9	-31,4	21,28
BLYP	6-31G(d,p)	114,4	-7,0	189,9	-6,0	78,6	-12,9	8,64
B3LYP	6-31G(d,p)	109,4	-11,1	187,7	-7,1	74,7	-17,3	11,82
B3PW91	6-31G(d,p)	107,2	-12,9	186,0	-7,9	73,6	-18,5	13,12
BPW91	6-31G(d,p)	111,6	-9,3	187,1	-7,4	77,0	-14,8	10,48
B3P86	6-31G(d,p)	106,6	-13,4	184,9	-8,5	73,0	-19,1	13,66
MPW1PW91	6-31G(d,p)	106,0	-13,9	184,9	-8,5	72,5	-19,7	14,02
HF	6-311+G(d,p)	108,4	-12,0	205,7	1,8	74,2	-17,9	10,55
BLYP	6-311+G(d,p)	134,6	9,3	220,5	9,1	93,6	3,7	7,38
B3LYP	6-311+G(d,p)	127,2	3,3	216,4	7,1	89,6	-0,8	3,74
B3PW91	6-311+G(d,p)	123,2	0,0	211,1	4,5	87,6	-3,0	2,51
BPW91	6-311+G(d,p)	128,5	4,4	212,4	5,2	90,9	0,7	3,42
B3P86	6-311+G(d,p)	123,2	0,0	210,4	4,2	87,6	-3,0	2,40
MPW1PW91	6-311+G(d,p)	121,8	-1,0	210,4	4,2	85,6	-5,2	3,48

Tablo 4.19 incelendiğinde DFT B3LYP/6-31G(d) yönteminin en kötü sonucu verdiği görülmektedir (% O.S. = 37.04). B3LYP yönteminde kullanılan temel setlerin difüz ve polarizasyon fonksiyonları arttıkça ortalama sapma değeri azalmaktadır. Bu durum, temel setin fonksiyonlarının önemini anlatmaktadır.

Ab-initio yöntemlerindeki sonuçlar da oldukça kötü bulunmuştur (% O.S. =10.55–21.28 arasındadır). Bu molekül için en iyi yöntem B3PW91/6-311+G(d,p) yöntemidir (% O.S. =2.40). “6-311+G(d,p)” temel kümesindeki sonuçlar diğer temel setteki sonuçlara göre deneysel değerlere daha yakındır.

4.3.8. 3-Metilsülfür-1,2-Propadien (8) Bileşiğinin NMR Kimyasal Kayma Değerleri Üzerine Çalışma

Tablo 4.20’de 3-metilsülfür-1,2-propadien bileşiğinin ab-initio ve DFT yöntemleri kullanılarak C_{α} , C_{β} ve C_{γ} atomlarının ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri hesaplanmıştır. Deneysel değerler belirtilmiş ve ilgili literatürden alınmıştır [65].

Tablo 4.20 3-Metilsülfür-1,2-propadien bileşiğinin, DFT ve ab-initio metotları ile hesaplanan ^{13}C -NMR kimyasal kayma verileri ve bunların deneysel değerlerden sapmaları (koyu ve yatay olarak yazılan sayılar deneysel değerlerdir ve [65] alınmıştır)

Metot	Temel Küme	C_{α}	%	C_{β}	%	C_{γ}	%	% O.S.
		90,0		206,1		81,3		
HF	6-31G(d)	68,0	-24,4	184,3	-10,6	58,5	-28,0	21,01
BLYP	6-31G(d)	89,8	-0,2	188,8	-8,4	73,0	-10,2	6,25
B3LYP	6-31G(d)	83,7	-7,0	187,7	-8,9	69,1	-15,0	10,31
B3PW91	6-31G(d)	80,9	-10,1	185,5	-10,0	68,0	-16,3	12,17
BPW91	6-31G(d)	85,3	-5,2	186,0	-9,7	71,4	-12,2	9,05
B3P86	6-31G(d)	80,3	-10,8	184,9	-10,3	67,4	-17,0	12,70
MPW1PW91	6-31G(d)	79,2	-12,0	184,9	-10,3	66,9	-17,7	13,34
HF	6-31G(d,p)	66,9	-25,7	184,9	-10,3	56,8	-30,1	22,02
BLYP	6-31G(d,p)	88,7	-1,4	188,8	-8,4	71,4	-12,2	7,35
B3LYP	6-31G(d,p)	82,6	-8,3	188,3	-8,7	67,4	-17,0	11,32
B3PW91	6-31G(d,p)	79,8	-11,4	186,0	-9,7	66,3	-18,4	13,18
BPW91	6-31G(d,p)	84,2	-6,4	186,6	-9,5	69,7	-14,3	10,06
B3P86	6-31G(d,p)	79,2	-12,0	185,5	-10,0	65,8	-19,1	13,71
MPW1PW91	6-31G(d,p)	78,1	-13,2	185,5	-10,0	65,2	-19,8	14,35
HF	6-311+G(d,p)	82,2	-8,7	206,4	0,1	68,8	-15,4	8,06
BLYP	6-311+G(d,p)	106,4	18,2	217,8	5,7	82,2	1,2	8,34
B3LYP	6-311+G(d,p)	99,7	10,7	215,1	4,4	81,5	0,3	5,13
B3PW91	6-311+G(d,p)	95,6	6,3	210,4	2,1	79,5	-2,2	3,51
BPW91	6-311+G(d,p)	100,3	11,5	211,1	2,4	82,9	2,0	5,28
B3P86	6-311+G(d,p)	95,0	5,5	209,7	1,8	78,9	-3,0	3,43
MPW1PW91	6-311+G(d,p)	93,6	4,0	209,1	1,4	78,2	-3,8	3,10

Hesaplanan değerin deneysel değerden farkı bulunarak standart sapması oluşturulmuş ve standart sapmanın ortalaması alınarak ortalama sapma değerleri bulunmuştur. Daha önceki tablolarda olduğu gibi bize en kötü sonucu ab-initio yöntemleri vermiştir (% O.S. = 8.6- 22.02 arasındadır). Kullanılan yöntemdeki temel setin fonksiyonları arttıkça deneysel değere yakın sonuçlar bulunmaya başlamıştır. 3-Metilsülfür-1,2-propadien molekülü için deneysel değere en yakın sonuçları veren MPW1PW91/6-311+G(d,p) yöntemidir (% O.S. = 3.10).

4.3.9. Gerilimsiz Allen Yapılarının alfa, beta ve gama ^{13}C -NMR değerlerini Hesaplamada Kullanılan Teorik Yöntemlerin Genel Değerlendirmesi

Tablo 4.21 DFT ve ab-initio metotları ile hesaplanan bileşiklerin C_α atomunun ^{13}C -NMR kimyasal kayma sonuçlarının deneysel değerden sapmalarının karşılaştırılması.

		1.bileşik	2.bileşik	3.bileşik	4.bileşik	5.bileşik	6.bileşik	7.bileşik	8.bileşik	
Metot	Temel Küme	C_α	C_α	C_α	C_α	C_α	C_α	C_α	C_α	% G.O.S.
HF	6-31G(d)	-28,5	-9,5	-19,9	-20,4	-25,4	-24,2	-24,4	-22,9	21,92
BLYP	6-31G(d)	-18,8	18,2	-2,8	-5,8	-6,8	-5,6	-0,2	-6,1	8,04
B3LYP	6-31G(d)	-15,8	11,2	-7,4	-9,2	-11,5	-10,4	-7,0	-10,2	10,35
B3PW91	6-31G(d)	-18,1	8,2	-9,2	-10,9	-14,1	-13,4	-10,1	-12,0	12,00
BPW91	6-31G(d)	-14,3	13,5	-5,3	-7,9	1,3	-9,2	-5,2	-8,9	8,21
B3P86	6-31G(d)	-18,8	7,4	-9,6	-11,3	-16,8	-14,6	-10,8	-12,5	12,71
MPW1PW91	6-31G(d)	-18,8	5,9	-10,3	-11,8	-17,4	-15,2	-12,0	-13,0	13,03
HF	6-31G(d,p)	-30,8	-11,1	-19,9	-21,3	-26,7	-24,8	-25,7	-23,4	22,96
BLYP	6-31G(d,p)	-13,6	16,6	-2,8	-6,7	-8,2	-6,2	-1,4	-7,0	7,81
B3LYP	6-31G(d,p)	-18,8	9,7	-7,4	-10,1	-13,5	-11,6	-8,3	-11,1	11,31
B3PW91	6-31G(d,p)	-20,3	6,6	-9,2	-11,3	-17,4	-14,6	-11,4	-13,0	12,98
BPW91	6-31G(d,p)	-16,6	12,0	-5,6	-8,4	-12,1	-10,4	-6,4	-9,3	10,10
B3P86	6-31G(d,p)	-2,8	5,9	-9,6	-11,8	-18,1	-15,8	-12,0	-13,4	11,15
MPW1PW91	6-31G(d,p)	-21,8	4,3	-10,3	-12,6	-18,8	-15,8	-13,2	-13,9	13,83
HF	6-311+G(d,p)	-15,2	6,6	-10,0	-10,5	9,7	-8,4	-8,7	-12,0	10,13
BLYP	6-311+G(d,p)	3,6	38,9	13,6	9,8	10,9	13,2	18,2	9,3	14,71
B3LYP	6-311+G(d,p)	-0,9	31,6	7,3	5,2	5,4	7,4	10,7	3,3	8,96
B3PW91	6-311+G(d,p)	-3,5	33,9	3,7	1,8	1,4	3,1	6,3	0,0	6,71
BPW91	6-311+G(d,p)	-0,0	32,3	8,7	5,6	6,2	7,4	11,5	4,4	9,52
B3P86	6-311+G(d,p)	-4,4	26,0	3,3	1,8	1,4	2,4	5,5	0,0	5,62
MPW1PW91	6-311+G(d,p)	-5,3	24,2	1,9	0,5	-0,2	3,1	4,0	-1,0	5,04

Tablo 4.21’de yukarıda adı verilen bileşiklerin farklı teorik yöntemler kullanarak daha önceden hesaplanmış standart sapmalarının değerleri verilmiştir. Standart sapmaların ortalamaları alınarak genel ortalama standart sapma değerleri bulunmuştur. Tablodaki % G.O.S. değerleri incelendiğinde ab-initio yöntemlerinin oldukça başarısız sonuçlar elde ettiği görülmektedir. Özellikle HF/6-31G(d,p) seviyesinin deneysel değerlerden uzak sonuç vermiştir (% G.O.S. = 22.96). C_{α} atomunun NMR sonucunu bulmak için en uygun yöntemin MPW1PW91/6-311+G(d,p) düzeyi olduğu gözlenmiştir (% G.O.S. = 5.04). DFT B3P86/6-311+G(d,p) düzeyi de iyi performans sergilemiştir (% G.O.S. = 5.62).

Tablo 4.21’in devamı DFT ve ab-initio metotları ile hesaplanan bileşiklerin C_{β} atomunun ^{13}C -NMR sonuçlarının deneysel değerden sapmalarının karşılaştırılması.

		1.bileşik	2.bileşik	3.bileşik	4.bileşik	5.bileşik	6.bileşik	7.bileşik	8.bileşik	
Metot	Temel Küme	C_{β}	C_{β}	C_{β}	C_{β}	C_{β}	C_{β}	C_{β}	C_{β}	% G.O.S.
HF	6-31G(d)	-9,7	-8,2	-11,6	-12,1	-10,0	-9,7	-10,6	-9,6	10,19
BLYP	6-31G(d)	-10,5	-5,5	-3,3	-6,6	-7,9	-6,8	-8,4	-6,3	6,91
B3LYP	6-31G(d)	-8,7	-6,4	-5,2	-7,9	-8,4	-7,6	-8,9	-7,4	7,55
B3PW91	6-31G(d)	-9,7	-7,4	-5,8	-8,9	-9,5	-8,4	-10,0	-8,8	8,55
BPW91	6-31G(d)	-9,7	-6,9	-4,5	-8,2	-8,5	-8,1	-9,7	-7,9	7,94
B3P86	6-31G(d)	-10,0	-7,7	-6,4	-9,5	-9,2	-8,9	-10,3	-8,7	8,84
MPW1PW91	6-31G(d)	-10,0	-7,7	-6,7	-9,5	9,2	-8,9	-10,3	-8,7	8,88
HF	6-31G(d,p)	-9,5	-7,7	-11,3	-11,4	-9,7	-9,5	-10,3	-9,0	9,80
BLYP	6-31G(d,p)	-7,9	-5,3	-2,7	-6,3	-7,6	-6,8	-8,4	-6,0	6,37
B3LYP	6-31G(d,p)	-8,4	-6,1	-4,5	-7,3	-7,9	-7,3	-8,7	-7,1	7,15
B3PW91	6-31G(d,p)	-9,5	-7,2	-5,5	-8,6	-8,7	-8,4	-9,7	-7,9	8,17
BPW91	6-31G(d,p)	-9,5	-6,9	-3,9	-7,9	-8,9	-8,1	-9,5	-7,4	7,76
B3P86	6-31G(d,p)	0,3	-7,7	-5,8	-8,9	-9,2	-8,6	-10,0	-8,5	7,37
MPW1PW91	6-31G(d,p)	-9,7	-7,5	-6,1	-8,9	-9,2	-8,6	-10,0	-8,5	8,56
HF	6-311+G(d,p)	1,7	2,6	-1,2	-1,6	0,6	0,5	0,1	-1,8	1,28
BLYP	6-311+G(d,p)	6,4	8,8	10,8	7,3	5,7	7,3	5,7	9,1	7,65
B3LYP	6-311+G(d,p)	5,5	7,5	8,4	5,7	4,8	5,7	4,4	7,1	6,13
B3PW91	6-311+G(d,p)	3,0	7,2	6,2	3,2	2,6	3,4	2,1	4,5	4,01
BPW91	6-311+G(d,p)	3,3	5,6	8,1	4,1	2,9	4,1	2,4	5,2	4,45
B3P86	6-311+G(d,p)	2,6	4,6	6,2	3,2	2,2	3,4	1,8	4,2	3,53
MPW1PW91	6-311+G(d,p)	2,3	4,3	5,0	2,5	2,2	3,1	1,4	4,2	3,13

Tablo 4.21'in devamında C_{β} atomu için farklı teorik yöntemlerle hesaplaması yapılan standart sapma değerleri verilmiştir. Standart sapmaların ortalaması alınmış ve genel ortalama standart sapma olarak tabloda yer verilmiştir. Hesaplamada en kötü sonuç DFT, BPW91/6-31G(d,p) yöntemi ile elde edilmiştir (% G.O.S. = 17.21). Ab-initio yöntemlerinde temel setteki fonksiyonların artışı ile deneysel değere yakın değerlere ulaşılmıştır. Özellikle HF/6-311+G(d,p) düzeyi, en düşük ortalama sapma değerine sahiptir (% G.O.S. = 1.28). MPW1PW91/6-311+G(d,p) ve B3P86/6-311+G(d,p) seviyelerinde olumlu sonuçlara ulaşılmıştır.

Tablo 4.21'in devamı DFT ve ab-initio metotları ile hesaplanan bileşiklerin C_{γ} atomunun ^{13}C -NMR sonuçlarının deneysel değerden sapmalarının karşılaştırılması.


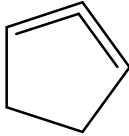
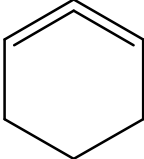
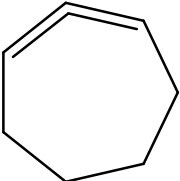
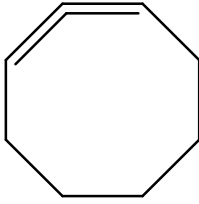
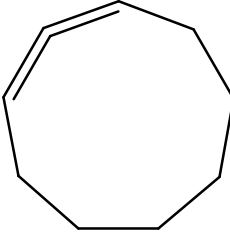
		1.bileşik	2.bileşik	3.bileşik	4.bileşik	5.bileşik	6.bileşik	7.bileşik	8.bileşik	
Metot	Temel Küme	C_{γ}	C_{γ}	C_{γ}	C_{γ}	C_{γ}	C_{γ}	C_{γ}	C_{γ}	% G.O.S.
HF	6-31G(d)	-28,5	-28,9	-23,4	-20,4	-29,4	-29,9	-28,0	-30,3	27,34
BLYP	6-31G(d)	-18,8	-12,2	-11,1	-5,8	-10,5	-10,3	-10,2	-11,7	11,32
B3LYP	6-31G(d)	-15,8	-16,2	-13,8	-9,2	-15,0	-15,0	-15,0	-15,0	11,2
B3PW91	6-31G(d)	-18,1	-17,5	-14,3	-10,9	-17,3	-17,3	-16,3	-17,3	16,12
BPW91	6-31G(d)	-14,3	-14,2	-11,7	-7,9	2,3	-13,4	-12,2	-13,5	11,20
B3P86	6-31G(d)	-18,8	-18,2	-14,8	-11,3	-17,3	-18,1	-17,0	-17,9	16,68
MPW1PW91	6-31G(d)	-18,8	-18,8	-15,4	-11,8	-17,3	-18,9	-17,7	-18,5	17,14
HF	6-31G(d,p)	-30,8	-30,9	-24,4	-21,3	-30,9	-31,3	-30,1	-31,4	28,88
BLYP	6-31G(d,p)	-13,6	-14,2	-12,2	-6,7	-12,7	-12,7	-12,2	-12,9	12,14
B3LYP	6-31G(d,p)	-18,8	-18,2	-14,8	-10,1	-17,3	-17,3	-17,0	-17,3	16,34
B3PW91	6-31G(d,p)	-20,3	-19,5	-15,4	-11,3	-18,8	-19,6	-18,4	-18,5	17,73
BPW91	6-31G(d,p)	-16,6	-16,2	-13,2	-8,4	-15,8	-15,8	-14,3	-14,8	14,36
B3P86	6-31G(d,p)	-2,8	-20,2	-15,9	-11,8	-19,5	-18,1	-19,1	-19,1	15,80
MPW1PW91	6-31G(d,p)	-21,8	-20,8	-16,4	-12,6	-20,3	-21,2	-19,8	-19,7	19,08
HF	6-311+G(d,p)	-15,2	-15,5	-11,1	-10,5	-15,3	-15,8	-15,4	-17,9	14,58
BLYP	6-311+G(d,p)	3,6	2,9	6,6	9,8	5,5	5,7	1,2	3,7	4,87
B3LYP	6-311+G(d,p)	-0,9	-1,1	2,8	5,2	0,1	1,0	0,3	-0,8	1,51
B3PW91	6-311+G(d,p)	-3,5	-1,1	0,7	1,8	-2,6	-1,8	-2,2	-3,0	2,09
BPW91	6-311+G(d,p)	0,0	-0,3	3,9	5,6	1,9	1,9	2,0	0,7	2,03
B3P86	6-311+G(d,p)	-4,4	-4,3	0,7	1,8	-3,5	-2,8	-3,0	-3,0	2,94
MPW1PW91	6-311+G(d,p)	-5,3	-5,1	-0,4	0,5	-4,4	0,1	-3,8	-5,2	3,12

C_{γ} atomu için farklı teorik yöntemlerle hesaplaması yapılan standart sapma değerleri Tablo 4.21'in devamında verilmiştir. Standart sapma değerlerinin ortalaması alınarak genel ortalama sapma değerleri hesaplanmıştır.

Ab-initio yöntemlerinin oldukça başarısız sonuçlar elde ettiği tablo incelendiğinde görülmektedir. Özellikle HF/6-31G(d,p) yöntemi deneysel değerlerden uzak sonuç vermiştir (% G.O.S. = 28.88). C γ atomunun NMR kimyasal kayma sonucunu bulmak için en uygun yöntemin B3LYP/6-311+G(d,p) yöntemi olduğu gözlenmiştir (% G.O.S. = 1.51). Aynı fonksiyon grubuna sahip tüm temel setlerde ortalama sapma değerleri düşük bulunmuştur. BPW91/6-311+g(d,p) seviyesinin % G.O.S. değeri 2.03 ve B3PW91/6-311+G(d,p) seviyesinin % G.O.S. değeri 2.09 olarak hesaplanmıştır.

4.4. Halkalı Allenlerin (9, 10, 11, 12, 13 ve 14) NMR Değerleri Üzerine Çalışma

Teorik yöntemler kullanılarak, NMR değerleri hesaplanan halkalı allenlerin yapıları Şekil 4.5’de verilmiştir.

 <p>Siklo-1,2-bütadien</p> <p>9</p>	 <p>Siklo-1,2-pentadien</p> <p>10</p>	 <p>Siklo-1,2-heksadien</p> <p>11</p>
 <p>Siklo-1,2-heptadien</p> <p>12</p>	 <p>Siklo-1,2-oktadien</p> <p>13</p>	 <p>Siklo-1,2-nonadien</p> <p>14</p>

Şekil 4.5 Çalışılan Halkalı Allen Bileşikleri

4.4.1. 1,2-Siklobütadien (9) Bileşiminin NMR Kimyasal Kayma Değerleri Üzerine Çalışma

Tablo 4.22’de 1,2-siklobütadien bileşiminin DFT ve ab-initio metotları ile hesaplanan C_{α} , C_{β} , ve C_{γ} atomlarının ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri verilmiştir. Deneysel değer literatürde bulunamadığından, standart sapma ve ortalama sapma değerleri hesaplanamamıştır. Bu nedenle deneysel değer “a” ile gösterilmiştir.

Tablo 4.22 1,2-Siklobütadien bileşiminin, DFT ve ab-initio metotları ile hesaplanan ^{13}C - NMR kimyasal kayma değerleri

Metot	Temel Küme	C_{α}	C_{β}	C_{γ}
		a	a	a
HF	6-31G(d)	b	b	b
BLYP	6-31G(d)	47,92	80,67	47,92
B3LYP	6-31G(d)	b	b	b
B3PW91	6-31G(d)	b	b	b
BPW91	6-31G(d)	b	b	b
B3P86	6-31G(d)	b	b	b
MPW1PW91	6-31G(d)	b	b	b
HF	6-31G(d,p)	b	b	b
BLYP	6-31G(d,p)	47,11	80,4	47,11
B3LYP	6-31G(d,p)	b	b	b
B3PW91	6-31G(d,p)	b	b	b
BPW91	6-31G(d,p)	b	b	b
B3P86	6-31G(d,p)	b	b	b
MPW1PW91	6-31G(d,p)	b	b	b
HF	6-311+G(d,p)	35,57	87,11	35,57
BLYP	6-311+G(d,p)	60,26	99,19	60,26
B3LYP	6-311+G(d,p)	53,02	94,3	53,02
B3PW91	6-311+G(d,p)	b	b	b
BPW91	6-311+G(d,p)	55,43	92,21	55,43
B3P86	6-311+G(d,p)	b	b	b
MPW1PW91	6-311+G(d,p)	b	b	b

a: Deneysel veri literatürde bulunamamıştır.

b: Hesaplama hata vermiştir.

1,2-Siklobütadien bileşiminde bağların gergin olmasından dolayı hesaplama birçok yöntemde hata vermiştir. Hata veren yöntemler “b” ile gösterilmiştir. Hesaplamanın yapılabildiği yöntemlerde ise, oldukça farklı değerler elde edilmiştir.

Ab-initio yöntemlerinden sadece HF/6-311+G(d,p) düzeyinde kimyasal kayma sonuçları hesaplanabilmiştir. Hesaplanan bu sonuç tablodaki diğer yöntemlere göre biraz farklıdır. C_{α} ve C_{γ} atomlarının kimyasal kayma değeri en düşük HF/6-311+G(d,p) düzeyinde olduğu gözlenmektedir. Genel olarak polarizasyon ve difüz fonksiyonlarının artışı ile C_{α} , C_{β} , ve C_{γ} atomlarının kimyasal kayma verilerinde artma gözlenmektedir.

4.4.2. 1,2-Siklopentadien (10) Bileşiğinin NMR Kimyasal Kayma Değerleri Üzerine Çalışma

1,2-Siklopentadien bileşiğinin, DFT ve ab-initio metotları ile hesaplanan C_{α} , C_{β} , ve C_{γ} atomlarının ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri Tablo 4.23'de gösterilmiştir.

Tablo 4.23 1,2-Siklopentadien bileşiğinin, DFT ve ab-initio metotları ile hesaplanan ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri

Metot	Temel Küme	C_{α}	C_{β}	C_{γ}
		a	a	a
HF	6-31G(d)	b	b	b
BLYP	6-31G(d)	163,42	219,8	163,42
B3LYP	6-31G(d)	165,46	219,13	165,46
B3PW91	6-31G(d)	162,42	217,78	162,42
BPW91	6-31G(d)	160,73	218,45	160,73
B3P86	6-31G(d)	162,75	217,11	162,75
MPW1PW91	6-31G(d)	164,09	217,11	164,09
HF	6-31G(d,p)	b	b	b
BLYP	6-31G(d,p)	162,08	220,47	162,08
B3LYP	6-31G(d,p)	164,09	219,8	164,09
B3PW91	6-31G(d,p)	162,08	218,4	162,08
BPW91	6-31G(d,p)	159,39	219,13	159,39
B3P86	6-31G(d,p)	161,41	217,11	161,41
MPW1PW91	6-31G(d,p)	162,75	217,78	162,75
HF	6-311+G(d,p)	b	b	b
BLYP	6-311+G(d,p)	187,58	247,98	187,58
B3LYP	6-311+G(d,p)	189,59	243,96	189,59
B3PW91	6-311+G(d,p)	185,57	240,6	185,57
BPW91	6-311+G(d,p)	182,21	243,28	182,21
B3P86	6-311+G(d,p)	184,9	239,93	184,9
MPW1PW91	6-311+G(d,p)	186,24	238,59	186,24

a: Deneysel veri literatürde bulunamamıştır.

b: Hesaplama hafıza yetersizliğinden tamamlanamamıştır.

Deneysel değer literatürde bulunamamıştır. Bu yüzden standart sapma ve ortalama sapma değerleri hesaplanamamıştır. Deneysel değer bilinmediğinden yöntemler arasında karşılaştırma yapılamamıştır. Ab-initio yöntemlerinin hepsinde hesaplamada kullandığımız bilgisayarın kapasitesi yetersiz gelmiş ve hesaplama işlemi tamamlanamamıştır. Hesaplama değerleri incelendiğinde kullanılan metotlardaki aynı fonksiyon gruplarına ait sonuçların birbirine oldukça yakın neticeler verdiği görülmektedir. Diğer taraftan “6-311+G(d,p)” fonksiyon grubunda yapılan hesaplama sonuçlarının diğer iki fonksiyon grubunda yapılan hesaplama sonuçlarından daha büyük olduğu tespit edilmiştir. Bu artışın sebebi, temel kümedeki difüz fonksiyonundaki artıştır.

4.4.3. 1,2-Sikloheksadien (11) Bileşiminin NMR Kimyasal Kayma Değerleri Üzerine Çalışma

Tablo 4.24 1,2-Sikloheksadien bileşiminin, DFT ve ab-initio metotları ile hesaplanan ¹³C- NMR kimyasal kayma değerleri

Metot	Temel Küme	C α	C β	C γ
		a	a	a
HF	6-31G(d)	85,90	192,73	80,87
BLYP	6-31G(d)	102,68	195,52	96,53
B3LYP	6-31G(d)	98,21	194,96	92,25
B3PW91	6-31G(d)	95,41	193,29	89,26
BPW91	6-31G(d)	98,77	192,73	92,61
B3P86	6-31G(d)	94,85	192,73	88,14
MPW1PW91	6-31G(d)	93,73	192,73	87,58
HF	6-31G(d,p)	84,78	193,29	79,75
BLYP	6-31G(d,p)	101,00	195,52	95,41
B3LYP	6-31G(d,p)	114,43	213,08	108,39
B3PW91	6-31G(d,p)	93,73	193,29	88,14
BPW91	6-31G(d,p)	97,65	192,73	91,49
B3P86	6-31G(d,p)	93,73	192,73	87,02
MPW1PW91	6-31G(d,p)	92,01	193,29	86,46
HF	6-311+G(d,p)	99,66	214,43	93,62
BLYP	6-311+G(d,p)	118,45	225,16	112,41
B3LYP	6-311+G(d,p)	113,75	223,82	107,04
B3PW91	6-311+G(d,p)	109,73	219,12	103,02
BPW91	6-311+G(d,p)	113,75	129,12	107,04
B3P86	6-311+G(d,p)	109,73	129,12	102,35
MPW1PW91	6-311+G(d,p)	108,39	217,78	101,01

a: Deneysel veri literatürde bulunamamıştır.

1,2-Sikloheksadien bileşiminin, DFT ve ab-initio metotları ile hesaplanan C_{α} , C_{β} , ve C_{γ} atomlarının ^{13}C -NMR değerleri Tablo 4.24'de gösterilmiştir. Deneysel değerler literatürde bulunamadığından standart sapma ve ortalama sapma değerleri hesaplanamamıştır. Tablo 4.24 genel olarak incelendiğinde ab-initio yöntemlerinde temel setteki polarizasyon ve difüz fonksiyonların artışı ile elde edilen hesaplama sonuçlarında artış gözlenmektedir. DFT yöntemlerinin bir çoğunda da polarizasyon ve difüz fonksiyonların artışı ile hesaplama sonuçlarında artış tespit edilmiştir. Aynı temel setlerdeki kimyasal kayma sonuçları birbiri ile uyumlu bulunmuştur. Tabloya bakıldığında DFT B3LYP/6-31G(d,p) ve BLYP/6-311+G(d,p) seviyelerinde kimyasal kayma değerlerinin diğer yöntemlere göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

4.4.4. 1,2-Sikloheptadien (12) Bileşiminin NMR Kimyasal Kayma Değerleri Üzerine Çalışma

Tablo 4.25’de 1,2-sikloheptadien bileşiminin, DFT ve ab-initio metotları ile hesaplanan C_{α} , C_{β} , ve C_{γ} atomlarının ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri verilmiştir. Standart sapma ve ortalama sapma değerlerinin hesaplanamamasının nedeni deneysel değerlerin literatürden bulunamamasıdır.

Tablo 4.25 1,2-Sikloheptadien bileşiminin, DFT ve ab-initio metotları ile hesaplanan ^{13}C - NMR kimyasal kayma değerleri

Metot	Temel Küme	C_{α}	C_{β}	C_{γ}
		a	a	a
HF	6-31G(d)	73,60	198,32	73,60
BLYP	6-31G(d)	90,94	205,03	90,94
B3LYP	6-31G(d)	86,24	203,69	86,24
B3PW91	6-31G(d)	83,55	201,67	83,55
BPW91	6-31G(d)	84,78	199,44	84,78
B3P86	6-31G(d)	83,55	201,00	83,55
MPW1PW91	6-31G(d)	82,21	201,00	82,21
HF	6-31G(d,p)	72,48	198,88	72,48
BLYP	6-31G(d,p)	90,27	205,70	90,27
B3LYP	6-31G(d,p)	84,89	203,69	84,89
B3PW91	6-31G(d,p)	82,88	201,67	82,88
BPW91	6-31G(d,p)	86,24	202,35	86,24
B3P86	6-31G(d,p)	82,21	201,00	82,21
MPW1PW91	6-31G(d,p)	81,54	201,00	81,54
HF	6-311+G(d,p)	86,24	221,14	86,24
BLYP	6-311+G(d,p)	107,71	236,57	107,71
B3LYP	6-311+G(d,p)	102,34	233,22	102,34
B3PW91	6-311+G(d,p)	97,65	228,52	97,65
BPW91	6-311+G(d,p)	101,67	229,86	101,67
B3P86	6-311+G(d,p)	97,95	228,52	97,65
MPW1PW91	6-311+G(d,p)	96,31	227,18	96,31

a: Deneysel veri literatürde bulunamamıştır.

Tablo 4.25 incelendiğinde ab-initio yöntemlerinde en düşük sonuçların elde edildiği gözlenmektedir. Temel setteki polarizasyon ve difüz fonksiyonların artışı ile hesaplama değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. Tablodaki en yüksek hesaplama sonucunu da BLYP/6-311+G(d,p) düzeyi vermiştir. BLYP seviyesinin diğer fonksiyonlarında yapılan hesaplamalar nispeten daha düşüktür. Diğer DFT hesapsal yöntemlerindeki sonuçların ise birbirine yakın olduğu tespit edilmiştir

4.4.5. 1,2-Siklooktadien (13) Bileşiminin NMR Kimyasal Kayma Değerleri Üzerine Çalışma

1,2-Siklooktadien bileşiminin DFT ve ab-initio metotları ile hesaplanan C_{α} , C_{β} , ve C_{γ} atomlarının ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri Tablo 4.26'da gösterilmiştir. Deneysel değer literatürde bulunamamıştır.

Tablo 4.26 1,2-Siklooktadien bileşiminin, DFT ve ab-initio metotları ile hesaplanan ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri

Metot	Temel Küme	C_{α}	C_{β}	C_{γ}
		a	a	a
HF	6-31G(d)	72,48	188,25	72,48
BLYP	6-31G(d)	88,70	193,85	88,70
B3LYP	6-31G(d)	84,78	192,73	84,78
B3PW91	6-31G(d)	82,55	191,05	82,55
BPW91	6-31G(d)	83,11	188,81	83,11
B3P86	6-31G(d)	81,99	189,93	81,99
MPW1PW91	6-31G(d)	80,87	189,93	80,87
HF	6-31G(d,p)	71,36	188,81	71,36
BLYP	6-31G(d,p)	87,58	194,40	87,58
B3LYP	6-31G(d,p)	83,66	193,29	83,66
B3PW91	6-31G(d,p)	81,43	191,05	81,43
BPW91	6-31G(d,p)	84,23	191,61	84,23
B3P86	6-31G(d,p)	80,87	190,49	80,87
MPW1PW91	6-31G(d,p)	79,75	190,49	79,75
HF	6-311+G(d,p)	85,57	210,40	85,57
BLYP	6-311+G(d,p)	105,03	238,82	105,03
B3LYP	6-311+G(d,p)	100,33	221,14	100,33
B3PW91	6-311+G(d,p)	96,31	216,44	96,31
BPW91	6-311+G(d,p)	100,33	217,78	100,33
B3P86	6-311+G(d,p)	96,30	216,44	96,30
MPW1PW91	6-311+G(d,p)	94,96	215,77	94,96

a: Deneysel veri literatürde bulunamamıştır.

Tablo 4.26'da görüldüğü gibi deneysel değer bulunamadığından standart sapma ve ortalama sapma değerleri hesaplanamamıştır. "6-31G(d,p)" temel setinde elde edilen hesaplama sonuçları diğer iki temel sette elde edilen sonuçlara göre daha düşüktür. Ab-initio yöntemleri tablodaki diğer yöntemlere kıyasla daha düşük sonuçlar elde etmemizi sağlamıştır. DFT yöntemlerinde elde edilen sonuçlar birbirine oldukça yakın bulunmuştur.

4.4.6. 1,2-Siklononadien (14) Bileşiminin Kimyasal Kayma Değerleri Üzerine Çalışma

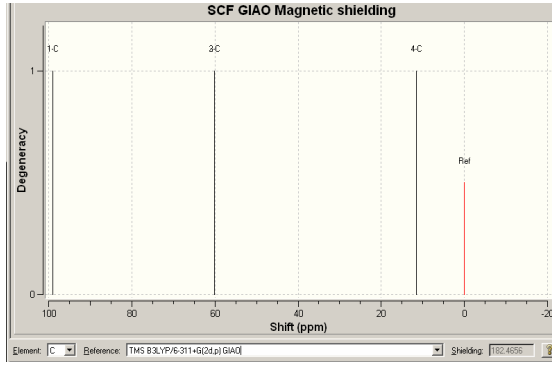
Tablo 4.27’de 1,2-siklononadien bileşiminde C_{α} , C_{β} , ve C_{γ} atomlarının ab-initio ve DFT yöntemleri ile bulunmuş ^{13}C -NMR kimyasal kayma hesaplama sonuçları verilmiştir. Deneysel değerler ilgili literatürden alınmıştır [67].

Tablo 4.27 DFT ve ab-initio metotları ile hesaplanan 1,2-siklononadien bileşiminin ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri ve bunların deneysel değerlerden sapmaları (*koyu ve yatay olarak yazılan sayılar deneysel değerlerdir ve [67] alınmıştır*).

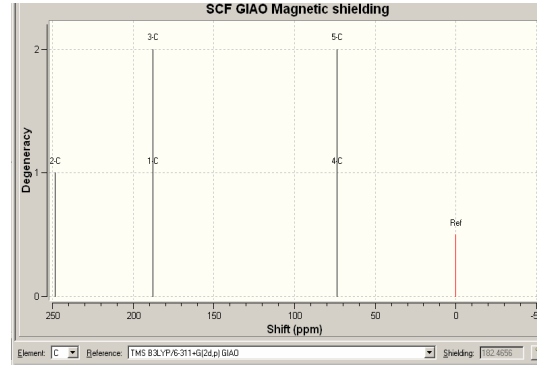
	Temel Küme	C_{α}	%	C_{β}	%	C_{γ}	%	%O.S.
		92,70		206,50		92,70		
HF	6-31G(d)	65,77	-29,1	187,13	-9,4	72,48	-21,8	20,08
BLYP	6-31G(d)	82,55	-10,9	192,73	-6,7	89,26	-3,7	7,11
B3LYP	6-31G(d)	78,07	-15,8	191,61	-7,2	84,78	-8,5	10,51
B3PW91	6-31G(d)	76,39	-17,6	188,81	-8,6	82,55	-10,9	12,37
BPW91	6-31G(d)	77,35	-16,6	188,81	-8,6	83,40	-10,0	11,72
B3P86	6-31G(d)	75,84	-18,2	188,81	-8,6	81,99	-11,6	12,77
MPW1PW91	6-31G(d)	74,72	-19,4	188,81	-8,6	81,43	-12,2	13,37
HF	6-31G(d,p)	64,65	-30,3	187,13	-9,4	71,36	-23,0	20,89
BLYP	6-31G(d,p)	81,43	-12,2	192,73	-6,7	88,14	-4,9	7,91
B3LYP	6-31G(d,p)	76,95	-17,0	191,61	-7,2	83,67	-9,7	11,31
B3PW91	6-31G(d,p)	75,28	-18,8	189,37	-8,3	81,43	-12,2	13,08
BPW91	6-31G(d,p)	78,63	-15,2	189,93	-8,0	84,78	-8,5	10,58
B3P86	6-31G(d,p)	74,72	-19,4	188,81	-8,6	81,43	-12,2	13,37
MPW1PW91	6-31G(d,p)	74,16	-20,0	188,81	-8,6	80,31	-13,4	13,98
HF	6-311+G(d,p)	78,18	-15,7	208,39	0,9	85,57	-7,7	8,09
BLYP	6-311+G(d,p)	98,32	6,1	221,14	7,1	105,03	13,3	8,82
B3LYP	6-311+G(d,p)	92,95	0,3	218,45	5,8	100,33	8,2	4,76
B3PW91	6-311+G(d,p)	89,59	-3,4	213,75	3,5	96,98	4,6	3,83
BPW91	6-311+G(d,p)	93,62	1,0	215,10	4,2	100,33	8,2	4,46
B3P86	6-311+G(d,p)	89,59	-3,4	213,08	3,2	96,98	4,6	3,72
MPW1PW91	6-311+G(d,p)	88,25	-4,8	212,41	2,9	95,63	3,2	3,61

Deneysel değer ile hesaplanan değer arasındaki fark kullanılarak standart sapma değerleri bulunmuştur. Standart sapmaların ortalamaları alınıp ortalama standart sapma değerleri elde edilmiştir.

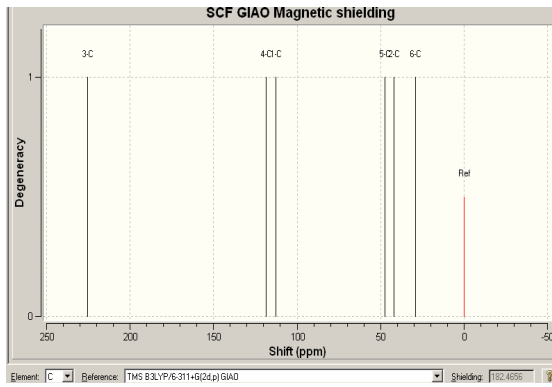
Tablo 4.27 incelendiğinde ab-initio yöntemlerinin tamamında oldukça başarısız sonuçların elde edildiği görülmüştür (% O.S. = 8.09- 20.89 arasındadır). Özellikle tüm temel setlerin “6-311+G(d,p)” fonksiyonunu içeren hesaplamaların deneysel değere yakınlık gösterdiği tespit edilmiştir. MPW1PW91/6-311+G(d,p) düzeyinde oldukça güzel sonuçlar elde edilmiştir (% O.S. = 3.61). Aynı zamanda B3P86/6-311+G(d,p) ve B3PW91/6-311+G(d,p) seviyelerinde de yakın sonuçlar elde edilmiştir. Diğer DFT hesapsal yöntemlerinde bulunan % O.S. değerleri birbirine yakındır ve 1,2-siklononadien bileşiğinin ¹³C-NMR kimyasal kayma değerlerini hesaplamak için uygun bulunmamıştır. Daha önceki tablolarda incelenen bileşiklerin kimyasal kayma değerleri düşünüldüğünde, halka büyüdükçe C_α, C_β, ve C_γ atomlarının kimyasal kayma değerlerinde düşüş gözlenmektedir. Örneğin 1,2-siklopentadien bileşiğinde C_α atomu BLYP/6-31G(d) yönteminde 163.42 ppm kimyasal kayma değeri verirken, 1,2-siklononadien bileşiği için aynı yöntemle C_α atomu 82.55 ppm kimyasal kayma değeri vermiştir. Bu sonuç halka büyüdükçe kimyasal kayma değerlerindeki düşüşün göstergesidir.



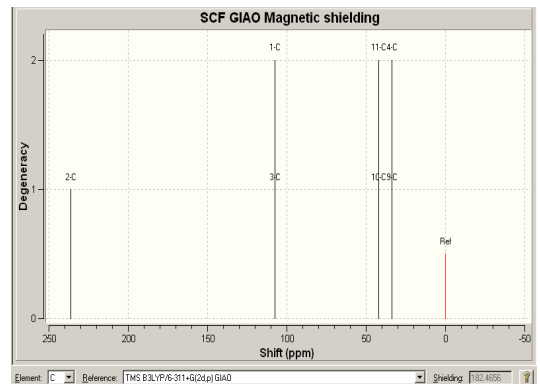
9



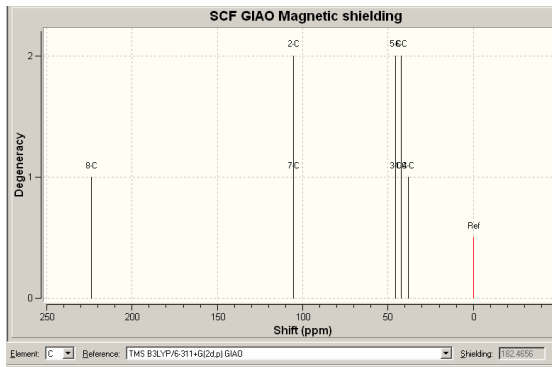
10



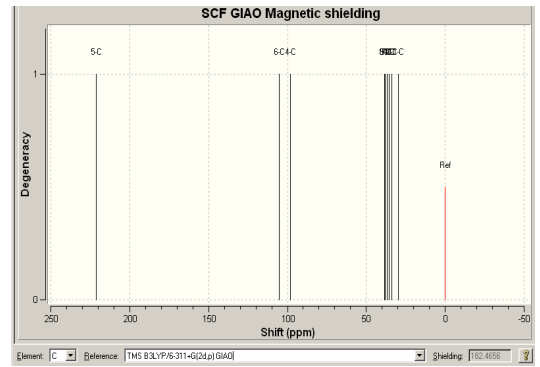
11



12



13



14

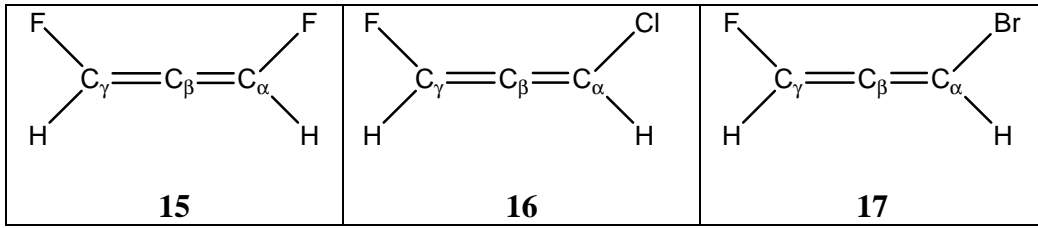
Şekil 4.6 Halkalı Allen Moleküllerinin ^{13}C -NMR Spektrumları (B3LYP/6-311+G(d,p) düzeyinde hesaplanmış TMS değeri referans alınmıştır).

Şekil 4.6'daki spektrumlar BLYP/6-311+G(d,p) düzeyi ile hesaplanan gerilimli allenlerin NMR spektrumlarıdır. 1 nolu bileşikte γ karbon atomu 50 ppm de pik vermiştir.

2 Nolu bileşikte 180 ppm civarında, 3 Nolu bileşikte 230 ppm civarında, 4 nolu bileşikte α ve γ nolu karbon atomu 110 ppm civarında, 5 nolu bileşikte 40 ppm civarında, 6 nolu bileşikte ise 30 ppm civarında pik gözlenmiştir.

4.5. Gerilimsiz Allenlerin Farklı Teorik Yöntemler Kullanılarak VCD Hesaplamalarının Karşılaştırılması

VCD ölçümleri yapılan gerilimsiz allen moleküllerinin şekilleri tabloda verilmiştir.



Şekil 4.7 Çalışılan Lineer Allenler

VCD'nin temelini, İnfrared Spektrumu oluşturur ve moleküler yapılar ile ilgili bilgi edinmek için birlikte kullanılır. Kirallık, moleküler yapının önemli bir bölümüdür. Son yıllarda ilaç ürünlerinin gelişimi, özellikle tek enantiyomer molekül üzerine yoğunlaşmıştır. Bu enantiyomer moleküller ilaçtaki aktif maddelerdir. Böyle kirall ilaçlar için analitik metot gelişimi karmaşıktır. Çünkü bu analitik metot reaksiyona girenler ve ürünlerin rasemizasyonunu izleyebilecek kapasitede olmalıdır [36].

4.5.1. 1,3-Difloro-1,2-Propadien (15) Bileşiminin VCD Hesaplamaları Üzerine Çalışma

Tablo 4.28 1,3-Difloro-1,2-propadien bileşiminin HF/6-311+G(d,p) metodu kullanılarak frekans hesaplamaları (Freq: cm^{-1}), frekansın deneysel değerden sapmaları, IR yoğunluğu (I_{IR} : km/mol) ile VCD hesaplamaları ($\text{VCD}, 10^{-44} \text{esu}^2 \text{cm}^2$)(*dikey olarak koyu şekilde yazılan yazılar [68] alınmıştır*).

PED	Frekans	Frekans	%	I_{IR}^a	I_{IR}	VCD ^a	VCD
87 σ (F ₁ C1F ₂)	160	159,1	-0,6	0	0,0	-0,1	0,0
83 ρ (H ₁ +H ₂)	200	211,66	5,8	5,2	8,1	15,1	-7,2
90 ρ (F ₁ CCF ₂)	392	417,9	6,6	5,2	9,2	14,8	-29,5
63 β (CCC)	520	597,1	14,8	7,5	14,2	-13,1	12,77
81 β (CCC)	650	728,4	12,1	32,4	48,6	12,9	-25,2
98 γ^{as} (H)	810	963	18,9	8	4,8	0,7	-2,1
93 γ (H)	860	1025	19,2	15	13,3	-1,2	-1,5
39 β (CCC)+32 ν (CCC)	990	1082	9,3	53,4	74,2	-105,8	135,6
95 ν (CF)	1080	1210	12,0	416,4	485	192,7	-236
50 β (HCF)+34 ν (CF)	1210	1338	10,6	27,7	37	-86,9	106
98 β (HCF)	1310	1452	10,8	19,9	32,3	-2,7	6,8
38 ν (CCC)+48 β (HCF)	1420	1604	13,0	21,8	30,4	2,2	-3,24
99 ν (CCC)	2060	2258	9,6	276	301	16,7	-14,9
99 ν (C ₃ H ₂)	2950	3377	14,5	2,4	2,8	0,2	9,6
99 ν (C ₁ H ₁)	3050	3378	10,8	2,3	2,8	-0,8	-9,1

a:B3PW91/aug-cc-pVTZ yöntemiyle hesaplanmış ve ilgili referanstan alınmıştır[61].

1,3-Difloro-1,2-propadien bileşiminin HF/6-311+G(d,p) yöntemiyle hesaplanmış frekans, yoğunluk IR ve VCD hesaplama sonuçları Tablo 4.28'de verilmiştir. I_{IR} ve VCD hesaplamalarının deneysel sonucu bulunamadığından karşılaştırma yapılamamıştır. Frekans hesaplamalarının deneysel değeri ilgili literatürden alınmıştır [68]. Deneysel frekans değerlerinden ilk üç değer bulunamadığı için B3PW91/aug-cc-pVTZ yöntemiyle hesaplanmış veriler alınmıştır. Tabloda bu üç değer koyu yazılar ile belirtilmiştir. Frekansın standart sapması deneysel değerden hesaplanan değer arasındaki fark bulunarak oluşturulmuştur. Standart sapmalar karşılaştırıldığında hesaplama sonuçlarının deneysel değere yakın olduğu görülmektedir. Dikey olarak koyu yazılar ile yazılanlar B3PW91/aug-cc-pVTZ yöntemiyle hesaplanmış ilgili referanstan alınan verilerdir [68].

Tablo 4.28'in devamı 1,3-Difloro-1,2-propadien bileşiğinin B3LYP/6-311+G(d,p) metodu kullanılarak frekans hesaplamaları (Freq: cm⁻¹), frekansın deneysel değerden sapmaları, IR yoğunluğu (I_{IR} : km/mol) ile VCD hesaplamaları (VCD, 10⁻⁴⁴ esu²cm²) (dikey olarak koyu şekilde yazılan yazılar [69] alınmıştır).

PED	Frekans	Frekans	%	I_{IR}^a	I_{IR}	VCD ^a	VCD
87σ(F ₁ ClF ₂)	160	137,6	-14,0	0	0	-0,1	-0,1
83ρ(H ₁ +H ₂)	200	181,6	-9,2	5,2	5,7	15,1	-14
90ρ(F ₁ CCF ₂)	392	376,9	-3,9	5,2	7,12	14,8	-18,6
63β(CCC)	520	538,8	3,6	7,5	8,34	-13,1	14,1
81β(CCC)	650	657,7	1,2	32,4	39,6	12,9	-11,48
98γ ^{as} (H)	810	845	4,3	8	8,01	0,7	0,1
93γ(H)	860	898,1	4,4	15	15,4	-1,2	-2,5
39β(CCC)+32ν(CCC)	990	983,5	-0,7	53,4	68	-105,8	135,6
95ν(CF)	1080	1062,9	-1,6	416,4	438,7	192,7	-222,5
50β(HCF)+34ν(CF)	1210	1223,1	1,1	27,7	29,7	-86,9	83,1
98β(HCF)	1310	1329,9	1,5	19,9	17,8	-2,7	1,24
38ν(CCC)+48β(HCF)	1420	1445	1,8	21,8	18,3	2,2	-7,3
99ν(CCC)	2060	2082	1,1	276	278	16,7	-18,6
99ν(C ₃ H ₂)	2950	3191	8,2	2,4	2,79	0,2	-1,59
99ν(C ₁ H ₁)	3050	3191	4,6	2,3	2,83	-0,8	2,7

a. B3PW91/aug-cc-pVTZ yöntemiyle hesaplanmış ve ilgili referanstan alınmıştır [62].

Tablo 4.28'in devamında 1,3-difloro-1,2-propadien bileşiğinin B3LYP/6-311+G(d,p) yöntemiyle hesaplanan frekans, yoğunluk I_{IR} ve VCD hesaplama sonuçları verilmiştir. İtalik yazılar ile yazılan frekansın deneysel değeridir. Deneysel frekans değerlerinden ilk üç değer bulunamadığı için B3PW91/aug-cc-pVTZ yöntemiyle hesaplanmış veriler alınmıştır. Tabloda bu üç değer koyu yazılar ile belirtilmiştir. Kullanılan yöntemle hesaplanan frekans değeri ile deneysel değerler karşılaştırılmış standart sapma değeri elde edilmiştir. Standart sapma değerleri kontrol edilince önceki tabloda kullandığımız yöntemden daha iyi sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Standart sapma değerleri deneysel değere oldukça yakın bulunmuştur. I_{IR} ve VCD sonuçları ise B3PW91/aug-cc-pVTZ yöntemiyle hesaplanmış ve ilgili referanstan alınan veriler ile karşılaştırılmıştır. Koyu yazılar ile yazılan ve dikey sütunlar da bulunan bölümler referanstan alınmıştır.

Bu sonuçlar incelendiğinde B3LYP/6-311+G(d,p) yöntemiyle olan hesaplama sonuçlarının HF/6-311+G(d,p) yöntemindeki hesaplama sonuçlarından daha çok referans değerine yakın olduğu gözlenmektedir.

4.5.2. 1-Kloro-3-Floro-1,2-Propadien (16) Bileşiminin VCD Hesaplamaları Üzerine Çalışma

Tablo 4.29 1-Kloro-3-floro-1,2-propadien bileşiminin HF/6-311+G(d,p) metodu kullanılarak frekans hesaplamaları (Freq, cm^{-1}), IR yoğunluğu (I_{IR} , km/mol) ile VCD hesaplamaları (VCD, $10^{-44}\text{esu}^2\text{cm}^2$) (dikey olarak koyu şekilde yazılan yazılar [69] alınmıştır).

PED	Frekans ^a	Frekans	I_{IR}^a	I_{IR}	VCD ^a	VCD
82 σ (ClC2F2)	139	163,2	0,0	0,03	0,2	-0,2
61 ρ (H ₁ +H ₂)+27 β (CCC)	203	286,3	3,5	4,08	13,6	-7,7
83 ρ ((ClCCF ₂))	343	389,3	2,0	2,73	2,5	-5,3
40 β (CCC)+22 ρ (CCl)	476	545,6	6,0	8	-10,1	8,3
70 β (CCC)+13 ρ (CCC)	625	693,8	20,0	32,6	-4,6	6,6
67 ρ (CCl)+17 β (CCC)	757	814,4	108,5	116,2	-15,8	5,8
96 γ (H)	795	942,1	16,1	18,7	2,1	1,3
95 γ (H)	871	1026,7	22,7	25,1	10,9	-20,5
75 ρ (C ₃ F ₂)	1017	1066,3	170,0	205,1	78,1	-72,4
50 β (HCCl)+40 ρ (C ₃ F ₂)	1169	1247	92,2	79,1	-15,6	12,7
87 β (HCCl)+12 ρ (CCC)	1250	1516,9	18,0	44,9	-22,1	24,1
43 ν (CCC)+44 β (HCCl)	1379	1506,8	47,7	49,4	7,2	-15,1
99 ν (CCC)	2002	2156,3	204,7	145,4	37,8	-30,2
99 ν (CH)	3072	3252,3	2,2	3,09	1,4	-0,1
99(CH)	3072	3266,2	1,9	1,33	-3	0,1

a: B3PW91/aug-cc-pVTZ yöntemiyle hesaplanmış ve ilgili referanstan alınmıştır [62].

Tablo 4.29’da 1-kloro-3-floro-1,2-propadien bileşiminin HF/6-311+G(d,p) yöntemiyle hesaplanmış frekans, yoğunluk I_{IR} ve VCD hesaplama sonuçları verilmiştir. Bu hesaplamaların deneysel değerleri bulunamamıştır. Koyu yazılar ile yazılan bölümler B3PW91/aug-cc-pVTZ yöntemiyle hesaplanmış ve ilgili referanstan alınmıştır. Referanstan alınan veriler ile HF/6-311+G(d,p) yöntemi ile bulunan sonuçlar karşılaştırılmıştır. Bulunan sonuçların çok da birbirine yakın olmadığı görülmektedir. Örneğin 96 γ (H) modunda referans değeri 795 cm^{-1} iken hesaplama sonucuna 942.1 cm^{-1} bulunmuştur. Bu sonuç referanstan oldukça farklıdır. Diğer modlarda da referans değerlerinden uzak sonuçlar elde edilmiştir.

Tablo 4.29'un devamında 1-Kloro-3-floro-1,2-propadien bileşiğinin B3LYP/6-311+G(d,p) metodu kullanılarak frekans hesaplamaları (Freq, cm^{-1}), IR yoğunluğu (I_{IR} , km/mol) ile VCD hesaplamaları (VCD, $10^{-44}\text{esu}^2\text{cm}^2$) (dikey olarak koyu şekilde yazılan yazılar [69] alınmıştır).

PED	Frekans ^a	Frekans	I_{IR}^a	I_{IR}	VCD ^a	VCD
82 σ (CIC2F2)	139	98,78	0,0	0,00	0,2	-0,2
61 ρ (H ₁ +H ₂)+27 β (CCC)	203	146,1	3,5	4,1	13,6	-8,4
83 ρ ((CICCF ₂))	343	328,2	2,0	3,06	2,5	-1,9
40 β (CCC)+22 ρ (CCl)	476	470,8	6,0	7,2	-10,1	11,2
70 β (CCC)+13 ρ (CCC)	625	622,8	20,0	24,6	-4,6	4,3
67 ρ (CCl)+17 β (CCC)	757	735,6	108,5	116,8	-15,8	-2,7
96 γ (H)	795	760	16,1	13,4	2,1	6,4
95 γ (H)	871	826	22,7	26,17	10,9	-12,1
75 ρ (C ₃ F ₂)	1017	1024	170,0	183,4	78,1	-77,4
50 β (HCCl)+40 ρ (C ₃ F ₂)	1169	1162,7	92,2	65,76	-15,6	4,5
87 β (HCCl)+12 ρ (CCC)	1250	1247	18,0	27,7	-22,1	22,3
43 ν (CCC)+44 β (HCCl)	1379	1405	47,7	54,9	7,2	-1,8
99 ν (CCC)	2002	2097	204,7	179	37,8	-48,5
99 ν (CH)	3072	3255,8	2,2	2,05	1,4	-0,2
99(CH)	3072	3264,9	1,9	2,03	-3	1,0

a:B3PW91/aug-cc-pVTZ yöntemiyle hesaplanmış ve ilgili referanstan alınmıştır [62].

1-Kloro-3-floro-1,2-propadien bileşiğinin B3LYP/6-311+G(d,p) yöntemiyle hesaplanan frekans, yoğunluk I_{IR} ve VCD sonuçları verilmiştir. Deneysel değerler literatürde bulunamamıştır. Koyu yazı ile yazılan bölümler B3PW91/aug-cc-pVTZ yöntemiyle hesaplanmış ve ilgili referanstan alınmıştır. Hesaplamamız sonucunda bulduğumuz veriler literatürden alınan veriler ile karşılaştırılmıştır. 1-Kloro-3-floro-1,2-propadien bileşiği B3LYP/6-311+G(d,p) ve HF/6-311+G(d,p) seviyeleriyle yapılan hesaplama sonuçları incelenmiştir. İnceleme sonucunda B3LYP/6-311+g(d,p) yöntemi ile verilen referanstaki sonuçlara daha yakın değerler elde edildiği görülmüştür. Örneğin, 96 γ (H) modunda HF yöntemi ile sonuç 942,1 cm^{-1} çıkarken B3LYP yönteminde 760 cm^{-1} çıkmıştır. Bu sonuç referansa oldukça yakındır. Bu yüzden çalışılan bileşik için B3LYP/6-311+G(d,p) yöntemi daha uygun bulunmuştur.

4.5.3. 1-Bromo-3-Floro-1,2-Propadien (17) Bileşiminin VCD Hesaplamaları Üzerine Çalışma

Tablo 4.30 1-Bromo-3-floro-1,2-propadien bileşiminin HF/6-311+G(d,p) metodu kullanılarak frekans hesaplamaları (Freq, cm^{-1}), IR yoğunluğu (I_{IR} , km/mol) ile VCD hesaplamaları (VCD, $10^{-44}\text{esu}^2\text{cm}^2$) (dikey olarak koyu şekilde yazılan yazılar [69] alınmıştır).

PED	Frekans ^a	Frekans	I_{IR}^a	I_{IR}	VCD ^a	VCD
77 σ (BrC2F2)	124	127,8	0,0	0,02	0,2	-0,4
34 ρ (H ₁ +H ₂)+48 β (CCC)	203	256,5	3,4	4,26	12,8	-4,7
74 ρ (BrCCF ₂)	316	353,4	1,5	2,21	1,5	-2,3
34 β (CCC)+24 ρ (H ₁ +H ₂)	426	480,1	6,7	7,93	-16,4	12,7
71 β (CCC)	620	683,1	15,0	25	0,5	2,5
53 ν (CCBr)+15 β (CCC)	672	734	82,7	77,4	-13,1	5,7
94 γ (H)	778	888,5	17,0	20,2	-2,3	0,6
93 γ (H)	863	984,4	22,3	25,2	15,5	-23,3
76 ν (C ₃ F ₂)+14 β (HCBBr)	1015	1067,5	150,0	200	78	-72,8
52 β (HCBBr)+27 ν (C ₃ F ₂)	1151	1238,7	121,9	99	9,6	-12,7
72 β (HCBBr)+27 ν (CCC)	1231	1350,6	20,6	49,2	-31,8	35,2
43 ν (CCC)+41 β (HCBBr)	1374	1506,8	60,4	67,8	6,5	-11,2
99 ν (CCC)	1997	2197,3	203,5	119,9	49,5	-34,6
99 ν (C ₃ H ₂)	3075	3337,9	1,9	3,77	-1,2	-0,3
99(C ₁ H ₁)	3080	3353,7	2,1	1,65	0,4	-0,3

a: B3PW91/aug-cc-pVTZ yöntemiyle hesaplanmış ve ilgili referanstan alınmıştır [62].

1-Bromo-3-floro-1,2-propadien bileşiminin HF/6-311+G(d,p) metodu kullanılarak hesaplaması yapılan frekans, yoğunluk I_{IR} ve VCD değerleri bulunmuş ve Tablo 4.30'da gösterilmiştir. Tabloda koyu yazılar ile yazılan frekans, I_{IR} ve VCD hesaplamaları B3PW91/aug-cc-pVTZ yöntemiyle hesaplanmış ve ilgili referanstan alınmıştır. Deneysel değerler bulunamamıştır. Bu yüzden deneysel değer ile karşılaştırma yapılamamıştır. HF/6-311+G(d,p) yöntemi ile bulunan sonuçlar referanstan alınan sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Bulunan sonuçların referanstaki sonuçlara yakın olmadığı görülmektedir. Örneğin, 93 γ (H) modunda referans değeri 863 cm^{-1} iken hesaplama sonucuna 984.4 cm^{-1} bulunmuştur. Bu sonuç referanstan oldukça uzaktır. Diğer modlarda da durum farklı değildir.

Tablo 4.30'un devamı 1-Bromo-3-floro-1,2-propadien bileşiğinin B3LYP/6-311+G(d,p) metodu kullanılarak frekans hesaplamaları (Freq, cm^{-1}), IR yoğunluğu (I_{IR} , km/mol) ile VCD hesaplamaları (VCD, $10^{-44}\text{esu}^2\text{cm}^2$) (dikey olarak koyu şekilde yazılan yazılar [69] alınmıştır).

PED	Frekans ^a	Frekans	I_{IR}^a	I_{IR}	VCD ^a	VCD
77 σ (BrC2F2)	124	97,04	0,0	0	0,2	-0,3
34 ρ (H ₁ +H ₂)+48 β (CCC)	203	195,54	3,4	3,57	12,8	-9,1
74 ρ (BrCCF ₂)	316	308,8	1,5	1,9	1,5	-1,1
34 β (CCC)+24 ρ (H ₁ +H ₂)	426	428,9	6,7	7,2	-16,4	16,6
71 β (CCC)	620	624,9	15,0	19,9	0,5	5,6
53 ν (CCBr)+15 β (CCC)	672	673,6	82,7	80,7	-13,1	1,6
94 γ (H)	778	784,5	17,0	18,7	-2,3	2,4
93 γ (H)	863	861,5	22,3	26,7	15,5	-15,4
76 ν (C ₃ F ₂)+14 β (HCBBr)	1015	1017,9	150,0	165,5	78	-83,2
52 β (HCBBr)+27 ν (C ₃ F ₂)	1151	1162,1	121,9	105,1	9,6	-11,4
72 β (HCBBr)+27 ν (CCC)	1231	1248,2	20,6	28,6	-31,8	31,3
43 ν (CCC)+41 β (HCBBr)	1374	1397,1	60,4	61,4	6,5	-5,2
99 ν (CCC)	1997	2039,2	203,5	186,9	49,5	-57,5
99 ν (C ₃ H ₂)	3075	3166,3	1,9	2,18	-1,2	0,3
99(C ₁ H ₁)	3080	3177,1	2,1	2,28	0,4	1,0

a:B3PW91/aug-cc-pVTZ yöntemiyle hesaplanmış ve ilgili referanstan alınmıştır[62].

Tablo 4.30'un devamında 1-bromo-3-floro-1,2-propadien bileşiğinin B3LYP/6-311+G(d,p) metodu kullanılarak frekans, yoğunluk I_{IR} ve VCD hesaplamaları verilmiştir. Koyu yazılar ile gösterilenler referanstan alınan ve B3PW91/aug-cc-pVTZ yöntemiyle hesaplanmış değerlerdir. Deneysel değerler bulunamamıştır. Bu iki yöntemde bulunan sonuçlar karşılaştırılmıştır. Tablo 4.30'un devamında bulunan HF/6-311+G(d,p) yöntemindeki hesaplama sonuçlarına göre B3LYP/6-311+G(d,p) yöntemindeki sonuçlar referans değerlerine daha yakın elde edilmiştir. Örneğin, 93 γ (H) modunda HF yöntemi ile sonuç 984.4 cm^{-1} çıkarken B3LYP yönteminde 861.5 cm^{-1} çıkmıştır. Bu sonuç referansa oldukça yakındır. Bu yüzden çalışılan bileşik için B3LYP/6-311+G(d,p) yöntemi oldukça uygun bulunmuştur.

Bütün tablolardaki sonuçlar ele alınırsa çalışılan üç molekül için en uygun B3LYP/6-311+G(d,p) yönteminin olduğu söylenebilir. Bu yüzden halkalı yapıdaki allen bileşikleri için VCD hesaplamalarında B3LYP/6-311+G(d,p) yöntemi kullanılmıştır.

4.6. Halkalı Allenlerin (9, 10, 11, 12, 13 ve 14) B3LYP/6-311+G(d,p) Yöntemi Kullanılarak Elde Edilen VCD Hesaplamaları

Tablo 4.31 Halkalı allen bileşiklerinin B3LYP/6-311+G(d,p) yöntemi kullanılarak frekans (Freq, cm^{-1}), IR yoğunluk (I_{IR} , km/mol) ve VCD hesaplamaları

	9.Bileşik	10.Bileşik	11.Bileşik	12.Bileşik	13.Bileşik	14.Bileşik
	Frekans/ I_{IR}/VCD	Frekans/ I_{IR}/VCD	Frekans/ I_{IR}/VCD	Frekans/ I_{IR}/VCD	Frekans/ I_{IR}/VCD	Frekans/ I_{IR}/VCD
Titreşim Türü 1	3238/ 0,21/0,54	3149/ 3,7/6,9	3164/ 4,3/15,2	3149/ 5,8/-21,6	3136/ 6,6/24,8	3105/ 21/-9,67
Titreşim Türü 2	3239/ 0,76/-3,22	3151,7/ 36,2/11,92	3165/ 23,7/6,4	3149/ 22,2/8,8	3137/ 24,9/-8,57	3130/ 15,2/-4,4
Titreşim Türü 3	1308,7/ 0,25/2,81	1427,5/ 44,43/-142,9	1428/ 14,6/-38,3	1434/ 2,42/17,7	1443 / 2,1/-17,8	1449/ 2,5/15,1
Titreşim Türü 4	1760/ 195,5/-55,53	1536/ 48,3/208,5	1849/ 5,3/1,1	1972/ 20,8/25,6	2010/ 25,8/-12,2	2034/ 19,4/15,9

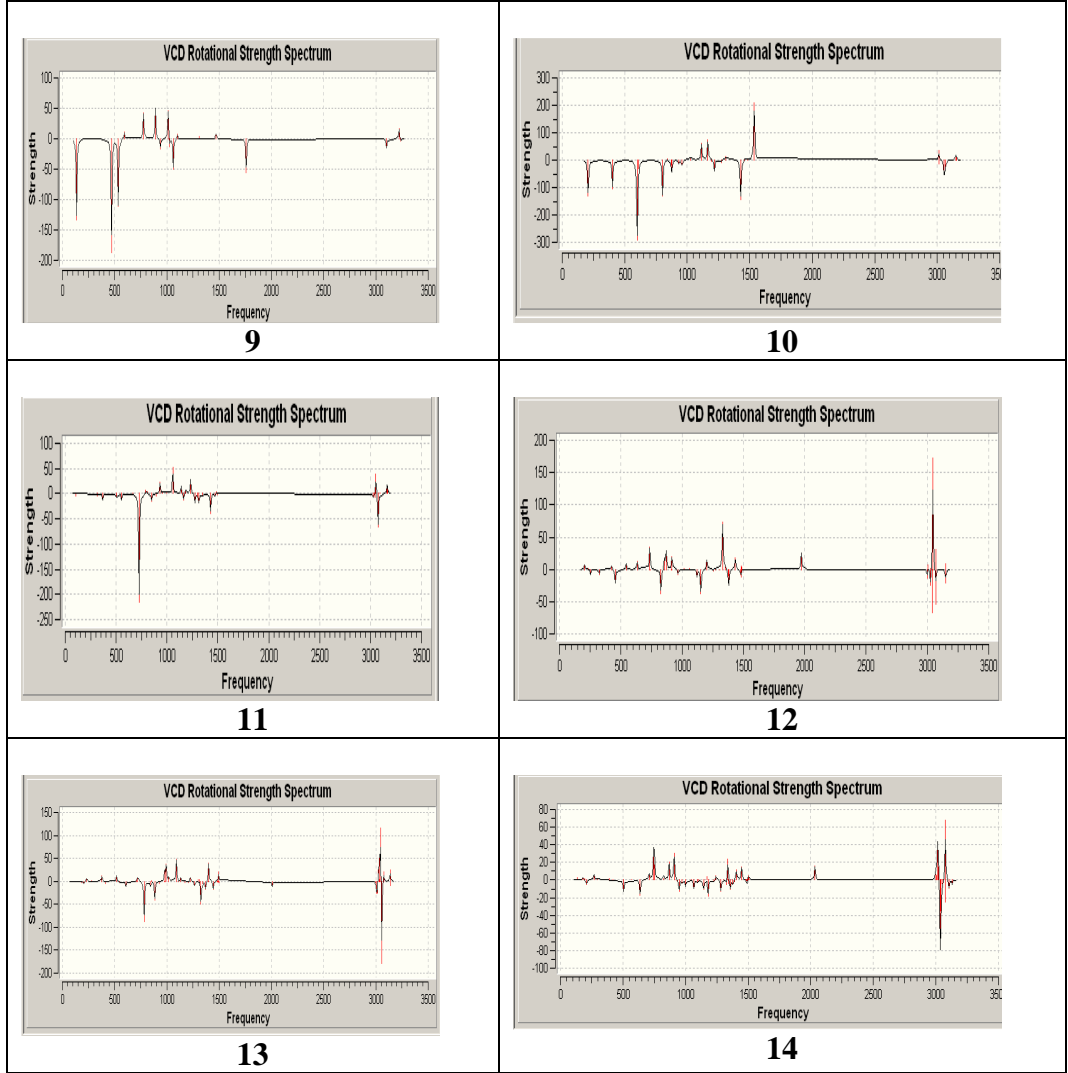
Titreşim Türü 1: Allen CH simetrik gerilme

Titreşim Türü 2: Allen CH asimetrik gerilme

Titreşim Türü 3: C=C=C simetrik gerilme

Titreşim Türü 4: C=C=C asimetrik gerilme

Şekil 4.7’de verilen allen bileşiklerinin, VCD ölçümleri sonucunda Frekans/ I_{IR}/VCD hesaplamalarının sonuçları tabloda gösterilmektedir. Daha önceki tablolarda B3LYP/6-311+G(d,p) yöntemi iyi sonuçlar verdiği için yukarıdaki bileşiklerin VCD ölçümlerini yapmak için B3LYP/6-311+G(d,p) yöntemi kullanılmıştır. Yukarıda verilen dört farklı titreşim türünde sonuçlar değerlendirilmiştir. Koyu yazılar ile yoğunluk IR, italik yazı ile VCD sonuçları verilmiştir. Deneysel değer bulunamadığı için karşılaştırma yapılamamıştır. Allen CH simetrik gerilme modunda halkadaki C sayısı arttıkça yoğunluk IR değeri artmıştır. 1,2-siklobütadien bileşiğinde yoğunluk IR 0.21 km/mol ölçülürken 1,2-siklononadien bileşiğinde 21 km/mol ölçülmüştür. Diğer titreşim modlarında düzenli bir artış gözlenmemektedir.



Şekil 4.8 Halkalı Allenlerin B3LYP/6-311+G(d,p) Yöntemi Kullanılarak Elde Edilen VCD Spektrumları

VCD spektrumları incelendiğinde 9 nolu bileşik için frekans 500 cm⁻¹ civarında şiddetli bir pik görülmektedir. 2 ve 3 nolu bileşiklerde aynı pikin frekansı daha yüksek değerlerde bulunmuştur. Diğer bileşiklerde ise bu pik gözlenmemiştir. 12, 13 ve 14 nolu bileşiklerde frekans 300 cm⁻¹ civarında bir pik tespit edilmiştir. 9, 10 ve 11 nolu bileşiklerde ise aynı pik bulunmamaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Allinger, N., "Conformational analysis. 130. MM2. A hydrocarbon force field utilizing V1 and V2 torsional terms". *Journal of the American Chemical Society* (1977), **99**: 8127–8134.
- [2] Bunker, R. J., Peyerimhoff, S. D., *Chemical Physics Letters* (1969), **3**, 37.
- [3] Dinur, U., Hagler, T., *Rev. Comput.Chem.*, (1991), **2**, 99
- [4] Smith, S. J.; Sutcliffe, B. T., "The development of Computational Chemistry in the United Kingdom". *Reviews in Computational Chemistry*, (1997), **70**, 271–316.
- [5] a. Rode, J. E., Dobrowolski, J. Cz., *J.Mol.Struct (Theochem)*, (2003), **635**, 151-159.
b. Rezanka, T., Dembitsky, V. M., *Photochemistry*, (2001), **56**, 869-874.
- [6] Schaefer, H. F., *The electronic structure of atoms and molecules*. Reading, Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Co., (1972), 146.
- [7] Schaefer, H.F., *Quantum Chemistry*. Oxford: Clarendon Press, (1984), 328-341.
- [8] Streitwieser, A., Brauman, J. I. and Coulson, C. A., *Supplementary Tables of Molecular Orbital Calculations*. Oxford: Pergamon Press, (1965), 7188–7189
- [9] Bunker, R. J., Peyerimhoff, S. D., *Chemical Physics Letters* (1969), **3**, 37.
- [10] Szabo, A., Ostlund, N.S., *Modern Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, (1982), 128-146.
- [11] Young, D., *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems*, John Wiley & Sons, (2001), 24-25.
- [12] Donald, A., *Quantum chemistry*. Solutions manual to accompany "Quantum chemistry"(1984), 281.

- [13] <http://www.shodor.org/chemviz/overview/ccbasics.html>
- [14] Stewart, J. J. P., *Rev. Comput. Chem.*, (1990), **1**, 45.
- [15] Dewar, M. J. S., Thiel, W., *J. Am. Chem. Soc.*, (1977), **99**, 4899.
- [16] Ziegler, T., *Chem. Rev.* (1991), **91**, 651-667
- [17] Levine, I. N., *Quantum Chemistry*. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall., (1991), 455–544.
- [18] Cramer, C. J., *Essentials of Computational Chemistry*. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd., (2002), 153–189.
- [19] Szabo, A., Ostlund, N. S., *Modern Quantum Chemistry*. Mineola, New York: Dover Publishing, (1996), 442-445.
- [20] Möller, C., Plesset, M. S., "Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems" (abstract). *Phys. Rev.*, (1934), **46**, 618–622.
- [21] Leininger, M. L., Allen, W. D., Schaefer, H. F., Sherrill, C. D., "Is Moller–Plesset perturbation theory a convergent ab initio method?". *J. Chem. Phys.*, (2000) **112** (21), 9213–9222.
- [22] Piecuch, P., Kucharski, S. and Bartlett, R. J., *J. Chem. Phys.* (1999), **110**, 6103.
- [23] Hohenberg, P., Kohn, W., "Inhomogeneous electron gas". *Physical Review*, (1964), **136** (3B), B864–B871.
- [24] Levy, M., "Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem". *Proceedings of the National Academy of Sciences* (United States National Academy of Sciences), (1979), **76** (12), 6062–6065.
- [25] Vignale, G., Rasolt, M., "Density-functional theory in strong magnetic fields". *Physical Review Letters* (American Physical Society), (1987), **59** (20): 2360–2363.

- [26] Kohn, W., Sham, L. J., "Self-consistent equations including exchange and correlation effects". *Phys. Rev.*, (1965), **140** (4A): A1133–A1138.
- [27] Perdew, J. P., Ruzsinszky, A., Tao, J., Staroverov, V. N., Scuseria, G. and Csonka, G. I., "Prescriptions for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits". *J. Chem. Phys.*, (2005), **123**, 062201.
- [28] Lee, C., Yang, W., Parn, R. G., *Phys. Rev. B.* (1988), **37**, 785-789.
- [29] Weizsäcker, C. F. V., "Zur Theorie der Kernmassen". *Zeitschrift für Physik.*, (1935), (7-8): 431–58.
- [30] a. Hehre, W. J., Radom, L. P., Schleyer, R., Pople, J. A., *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. Wiley Interscience, New York (1986).
 b. Davidson, E. R., Feller, D., *Chem. Rev.*, (1986), **86**, 681.
 c. Schaefer, H. F., *The Electronic Structure of Atoms and Molecules. A Survey of Rigorous Quantum Mechanical Results*. Addison-Wesley Publ., Reading, Massachusetts (1972).
- [31] [http://w3.gazi.edu.tr/~mkaracan/enstrumental/NMR spektroskopisi](http://w3.gazi.edu.tr/~mkaracan/enstrumental/NMR_spektroskopisi). Ppt
- [32] <http://www.mustafaaltinisik.org.uk/45-uzm-02.pdf>
- [33] Balcı, M., *NMR Spektroskopisi*, ODTU Basım, Ankara, (2004), 25-29, 93.
- [34] Uyar, T., *Organik Kimya*, ed. Uyar T., Gunes Basım, Ankara, (1992), 405.
- [35] Boer, T., Maura, G., Raiteri, M., Vos, C. J., Wieringa, J., and Pinder, R. P., *Neuropharmacology*, (1988), **27**, 399.
- [36] Dukor, R. K., and Nafie, L. A., in *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Instrumentation and Applications*, Ed. R. A. Meyers Wiley, Chichester, (2000), 662-676.
- [37] Vargek, M., Freedman, T. B. and Nafie, L. A., *J. Raman Spectrosc.*, (1997), **28**, 627.
- [38] http://www.gaussian.com/g_whitepap/vcd.htm

- [39] Freedman, T. B., Cao, X., Dukor, R. K., and Nafie, L. A., "Absolute Configuration Determination in the Solution State Using Vibrational Circular Dichroism" *Chirality*, (2003), **15**, 734-758.
- [40] Schuster, F. H., Coppolo, G. M., *Allenes in Organic Synthesis*, John Wiley, New York, USA, (1984), **40**, 8815-8818.
- [41] Hanel, R., Conrath, B., Flasar, F. M., Kunde, V., Maguire, W., Pearl, J., Pirraglia, J., Samuelson, R., Herath, L., Allison, M., Cruikshank, D., Gautier, D., Gierasch, P., Horn, L., Koppany, R., Ponnam, Peruma, C., *Science*, (1981), **212**, 192.
- [42] Taylor, D. R., *Chem. Rev.*, (1967), **67**, 317-359.
- [43] a. Wotiz, J. H., Mancuso, D. E., *J. Org. Chem.*, (1957) **22** 207-211.
 b. Simmons, H. E., Blanchard, E. P., Hartzler, H. D., *J. Org. Chem.*, (1966), **31**, 295-301.
- [44] a. Andres, J., Cardenas, R., Tapia, O., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.2*, (1985), 363-366.
 b. Schimidt, M. W., Angus, R. O. Jr., Johnson, R. P., *J. Am. Chem. Soc.*, (1982), **104**, 6838-6839.
- [45] a. Azizoglu, A., Ozen, R., Hokelek, T., Balci, M., Incorporation of An Allene Unit into Alpha-Pinene: Generation of The Cyclic Allene 2,7,7-Trimethylbicyclo[4.1.]octa-2,3-diene and Its Dimerization, *J. Org. Chem.*, (2004), **69**, 1202-1206.
 b. Mieusset, J. L., Brinker, U. H., On The Existence of Uncharged Molecules with A Pyramidally Coordinated Carbon: The Cases of Pentacyclo[4.3.0.0(2,9).0(3,8).0(7,9)] non-4-ene and Heptacyclo[7.6.0.0(1,5).0(5,15).0(6,14). 0(10,14).0(10,15)] pentadecane, *J. Org. Chem.*, (2006), **70**, 10572-10575.
 c. Kilbas, B., Azizoglu, A., Balci, M., Incorporation of an Allene Unit into Alpha-Pinene via Beta-Elimination, *Helv. Chim. Acta*, (2006), **89**, 1449-1456.
 d. Azizoglu, A., Demirkol, O., Kilic, T., Yildiz, Y. K., Incorporation of an Allene Unit into 1,4-Dihydronaphthalene: Generation of 1,2-Benzo-1,4,5-Cycloheptatriene and Its Dimerization, *Tetrahedron* (2007) **63** 2409-2413,
 e, Algi, F., Kilbaş, B, Balcı, M., Tet. Lett, (2002).
- [46] Daoust, K. J., Hernandez, S. M., Konrad, K. M., Wistanley, J. Jr. and Jhonson, R. P., "Strain Estimates for Small-Ring Cyclic Allenes and Butatrienes", *J. Org. Chem.*, (2006), 5708.

- [47] a. Sydnes, L. K., *Chem. Rev.*, (2003), 103, 1133-1150.
b. Balci, M., Taskesenligil, Y., Recent Developments in Strained Cyclic Allenes, *Advances in Strained and Interesting Organic Molecules*, ed: Halton, B., vol: 8, Stamford, (2000), 43-81.
- [48] Johnson, R. P., *Chem. Rev.*, (1989), **89**, 1111, 1124.
- [49] Sevin, F., Dogan, M., *J. Mol. Struct.*, (2003), 661-662, 265-270.
- [50] Dillon, P. W., Underwood, G. R., *J. Am. Chem. Soc.*, (1974), **96**, 779-787.
- [51] Algi, F., Ozen, R., Balci, M., *Tetrahedron Lett.*, (2002), **43**, 3129-3131.
- [52] Ozen, R., Balci, M., Generation and trapping of a highly strained bicyclic allene: tricyclo[6.3.1.0(2,7)]dodeca-2,4,6,9,10-pentaene, *Tetrahedron*, (2002), **58**, 3079-3083.
- [53] Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (2003).
- [54] Gaussview 3.0, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, (2003).
- [56] Maki, A. G. and Toth, R. A., *J. Mol. Spectry.*, (1965), **17**, 36.
- [57] Moon, H., Goldstein, J. H. and Simmmons, J.W., *Spectrochim., Acta*, (1960), **16**, 1267.

- [58] (a) Durig, J. R., Li, Y. S., Tong, C. C., Zens, A. P. and Ellis, P. D., *J. Amer. Chem. Soc.*, (1974), **96**, 3805.
(b) Durig, J. R., Li, Y. S., Witt, J. D., Zens, A. P. and Ellis, P. D., *Spectrochim. Acta.*, (1977), **33**, 529.
- [59] Ellis, P. D., Li, Y. S., Tong, C.C., Zens, A. P. and Durig, J. R., *J. Chem. Phys.*, (1975), **62**, 1311.
- [60] Lide, D. R. and Hopf, H., *Acta Chem Scand.*, (1973), **27**, 2227.
- [61] Demaison, J. and Rudolph, H. D., *J. Mol. Spectro.*, (1971), **40**, 445.
- [62] Bijen, J. M. and Derissen, J. L., *J. Mol. Struct.*, (1972), **14**, 229.
- [63] Derissen, J. L. and Bijen, J. M., *J. Mol. Struct.*, (1973), **16**, 289.
- [64] Steur, R., Van Dongen, J. P. C. M., De Bie, M. J. A. and Drenth. W., *Tetrahedron Letters*, (1971), 3307.
- [65] Zens, A. P., Ellis, P. D. and Ditchfield, R., *J. Amer. Chem. Soc.*, (1957), **79**, 4981.
- [66] Charrier, C., Dorman, D. E. and Roberts, J. D., *J. Org. Chem.*, (1973), **38**, 2644.
- [67] Zens, A. P., Ellis, P. D. and Ditchfield, R., *J. Amer. Chem. Soc.*, (1974), **96**, 1309.
- [68] Rode, J. E., Dobrowolski, J. C., *J. Mol. Struct.*, (2003), **635**, 151-159.