

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

**SİLASİKLOPROPİLİDEN-SİLAALLEN DÜZENLENMESİNİN HESAPSAL
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cem Burak YILDIZ

Balıkesir, Ocak-2011

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

**SİLASİKLOPROPİLİDEN-SİLAALLEN DÜZENLENMESİNİN HESAPSAL
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cem Burak YILDIZ

Balıkesir, Ocak-2011

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

SİLASİKLOPROPİLİDEN-SİLAALLEN DÜZENLENMESİNİN HESAPSAL
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cem Burak YILDIZ

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Akın AZİZOĞLU

Sınav Tarihi: 11.01.2011

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

Doç. Dr. Özkan DEMİRBAŞ (BAÜ)

Yrd.Doç. Dr. Fatih ALGI (ÇOMÜ)



ÖZET

SİLASİKLOPROPİLİDEN-SİLAALLEN DÜZENLENMESİNİN HESAPSAL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

Cem Burak YILDIZ

Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

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

Balıkesir, 2011

Yaklaşık 30 sene öncesine kadar, koordinasyon sayısı dörtten az silikon atomu içeren bileşikler, reaktif ara ürünler olarak tanımlanırlardı ve izole edilemeyecekleri düşünülürdü. Bu durum 1981 yılında Si-Si ikili bağını içeren ilk kararlı bileşiğin rapor edilmesiyle değişti. Bu kararlı bağ çeşidine, 1993 yılında kümülenik bağda katılmıştır. İlk kararlı 1-silaallen ve trisilaallen yapısı günümüzde sentezlenmiş ve yapıları aydınlatılmıştır, buna karşın kararlı olarak diğer silaallen bileşikleri rapor edilebilmiş değildir.

1-lityo-1-bromo siliran (**14**) ve 2-lityo-2-bromo siliran (**15**) bileşiklerinin ilgili 2-silaallen (**17**) ve 1-silaallen (**18**) yapılarına halka açılmaları esnasında oluşan ara ürün ve geçiş basamaklarının enerjileri, GAUSSIAN 03W programı yardımıyla hesaplanmıştır. Sonuç olarak, **14** numaralı bileşiğin **17** numaralı bileşiğe basamak basamak (*stepwise*), **15** numaralı bileşiğin **18** numaralı bileşiğe konserted (*concerted*) mekanizma ile izomerizasyonunun gerçekleştiği bulunmuştur. Özellikle, **17** numaralı silaallen yapısının oluşumu esnasında, halka açılma enerji bariyerinin çok yüksek olduğu tespit edilmiştir ($48.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Bununla birlikte, **18** numaralı silaallen yapısına izomerizasyon için gerekli olan enerji bariyeri, çok düşük elde edilmiştir ($1.2 \text{ kcal.mol}^{-1}$).

ANAHTAR SÖZCÜKLER: Silaallene / Doering-Moore-Skattebol / Silasiklokarbenoid / Reaktif Ara Ürün / DFT / HF / Ab-initio

ABSTRACT

REARRANGEMENT OF SILACYCLOPROPYLIDENE-SILAALLENE INVESTIGATED BY COMPUTATIONAL METHODS

Cem Burak YILDIZ

Balikesir University, Institute of Science, Department of Chemistry

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

Balikesir-Turkey, 2011

As recently as 30 years ago, molecular compounds that contained silicon atoms with a coordination number of less than four were considered solely in terms of reactive intermediates that could not be isolated. Nowadays, various compounds containing silicon-silicon and silicon-carbon double and triple bonds have been synthesized. Moreover, the stable molecule having cumulenenic silicon bond was obtained in 1993. Although the various compounds including 1-silaallene and trisilaallene unit in their skeletons were synthesized, other silaallenes have not been synthesized until now.

Density functional theory and ab initio quantum mechanical calculations elucidated the ring-opening reactions of 1-bromo-1-lithiosilirane (**14**) and 2-bromo-2-lithiosilirane (**15**) to 2-silallene (**17**) and 1-silaallene (**18**), respectively. The ring-opening of **14** to **17** can proceed in a stepwise fashion. Here, a high-energy barrier needs to be overcome in order to open the silacyclopropylidene ring and to generate **17** (48.5 kcal.mol⁻¹). On the contrary, the ring-opening of **15** to **18** can occur in a concerted fashion. Especially, the calculated reaction barrier for the concerted ring-opening of **15** to 1-silaallene (**18**) is found to be very low, 1.2 kcal.mol⁻¹.

KEYWORDS: Silaallene / Doering-Moore-Skattebol / Silacyclocarbenoid / Reactive Intermediate / DFT / HF / Ab-initio

ÖZ	ii
ABSTRACT	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SEMBOL LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Allen Bileşiklerinin Sentezi	3
1.2. Doering-Moore-Skattebol Metoduna Göre Yapılmış Deneysel Çalışmalara Örnekler	4
1.3. Doering-Moore-Skattebol Metoduna Göre Yapılmış Teorik Çalışmalara Örnekler	5
1.4. Karben ve Karbenoid Yapıları	8
1.5. Silaallen Kimyası	10
1.5.1. 1-Silaallen ve Türevleri	12
1.5.2. 2-Silaallen ve Türevleri	13
2. HESAPSAL KİMYA	16
2.1. Ab initio Yöntemleri	16
2.2. Hartree-Fock Yöntemi	17
2.3. Basis Set (Temel Kümeler)	18
2.4. Yoğunluk fonksiyoneli Teorisi (YFT)	19
2.5. Moller-Plesset	20
2.6. Intrinsic Reaction Coordinate (IRC)	21
3. ARAÇLAR VE YÖNTEMLER	22
3.1. Kullanılan Bilgisayar Programları	22
3.2. Kullanılan Bilgisayar Donanımları	22
4. TARTIŞMA SONUÇ	23
4.1. Silasiklopropilidenoid Yapıları	23
4.2. Silasiklopropilidenoid Yapılarının Halka Açılması	27
4.3. Serbest Karben Bileşiklerinin Halka Açılması	31

EKLER

34

KAYNAKÇA

68

SEMBOL LİSTESİ

Sembol	Tanımı
HF :	Hartree-Fock
MP2 :	Moller Plesset
B3LYP :	Becke 3 parametre fonksiyoneli ve Lee, Yang, Parr korelasyon fonksiyoneli
DFT :	Density functional theory (Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi, YFT)
IRC :	Intrinsik Reaksiyon Koordinatı
MeLi :	Metillityum
NMR :	Nükleer manyetik rezonans
SCF :	Self-consistent field (Kendi İçinde Tutarlı Alan)
WBO:	Wiberg Bağ İndeksi
NBO:	Natural Bond Orbital (Doğal Bağ Orbitali)

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 1	Allen Molekülünün Genel Yapısı	1
Şekil 2	Allen Molekülünün Π -bağı	2
Şekil 3	β -eliminasyonu	3
Şekil 4	Doering-Moore-Skattebol Reaksiyonu	3
Şekil 5	Linear Allen Sentezi ile İlgili Bir Çalışma	4
Şekil 6	Yedi Üyeli Allen Sentezi İle Alakalı Bir Çalışma	4
Şekil 7	Altı Üyeli Allen Sentezi İle Alakalı Bir Çalışma	4
Şekil 8	Linear Allen Sentezi İle İlgili Bir Çalışma	5
Şekil 9	1,2-sikloheksadien Bileşiğinin Sentez Denemesi	5
Şekil 10	Siklo- C_3H_4LiCl 'den $LiCl$ 'ün Uzaklaşması İçin Hesaplanmış Reaksiyon Yolu (MP2/6-31G(d)/MP2/6-31G(d)+ZPE).	6
Şekil 11	Silakarbenoid Bileşiklerinin Allen Bileşiğine Halka Açılma Reaksiyonu	7
Şekil 12	Karben Yapısı	8
Şekil 13	Karbenoid Yapısı	8
Şekil 14	gem-dihalobileşiklerinin Metillityum ile Reaksiyonu	9
Şekil 15	Kararlılık Sırası: Li, Na, K	10
Şekil 16	Siklo- CSi_2H_4LiCl 'den $LiCl$ 'ün Uzaklaşması İçin Hesaplanmış Reaksiyon Yolu (MP2/6-31G(d)/MP2/6-31G(d)+ZPE).	11
Şekil 17	1-Silaallen Molekülünün Geometrik Yapısı	12
Şekil 18	Dehalonegatif intermoleküler karbometalasyon eliminasyonu	13
Şekil 19	Deneysel 1-silaallen Bileşiği	13
Şekil 20	2-Silaallen Molekülünün Geometrik Yapısı	14
Şekil 21	C_2SiH_4 İzomerlerinin Geometrileri ve Enerjileri	14
Şekil 22	Silasiklopropiliden- $LiBr$ kompleks karbenoidlerin (14 ve 15) geometrik yapıları ve enerjileri (E, au). Bağ uzunluğu angstrom (Å) bağ açısı derece cinsinden B3LYP/6-31G(d) teori seviyesinde hesaplanmıştır.	23

Şekil 23	1-bromo-1-lityosiliran (14) Bileşiğinin 2-silaallen-LiBr (17) Kompleksine “basamak basamak (stepwise)” Halka Açılmasının B3LYP6-31G(d) Seviyesinde Hesaplanan Reaksiyon Yolu. Bağ Uzunlukları ve Açıları Sırasıyla Angstrom ve Derece Olarak, WBO Değerleri Parantez İçerisinde Verilmektedir.	27
Şekil 24	2-bromo-2-lityosiliran (15) Bileşiğinin 2-silaallen-LiBr (18) Kompleksine “konserted (concerted)” Halka Açılmasının B3LYP6-31G(d) Seviyesinde Hesaplanan Reaksiyon Yolu. Bağ Uzunlukları ve Açıları Sırasıyla Angstrom ve Derece Olarak, WBO Değerleri Parantez İçerisinde Verilmektedir.	30
Şekil 25	B3LYP/6-31G(d) seviyesinde 15 numaralı bileşiğin IRC hesaplaması.	31
Şekil 26	19 Numaralı Bileşiğin 2-silaallen (17) Bileşiğine Halka Açılmasının B3LYP6-31G(d) Seviyesinde Hesaplanan Reaksiyon Yolu. Bağ Uzunlukları ve Açıları Sırasıyla Angstrom ve Derece Olarak, WBO Değerleri Parantez İçerisinde Verilmektedir.	32
Şekil B.1	B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanan TS2 numaralı yapı için IRC analizi.	38
Şekil B.2	B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanan TS4 numaralı yapı için IRC analizi.	39
Şekil B.3	B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanan TS3 numaralı yapı için IRC analizi.	39
Şekil B.4	B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanan 20 numaralı yapı için IRC analizi.	40

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge No	Çizelge Adı	Sayfa No
Çizelge 1	14 ve 15 numaralı bileşiklerdeki Hesaplanan Bağ Uzunlukları d (Å) ve Bağ Uzunlukları [%]. Bağların Uzama Verileri B3LYP/6	25
Çizelge 2	14 ve 15 Numaralı Bileşiklerden Silaallen Bileşiklerine Doğru B3LYP/6	26
Çizelge 3	Serbest silasiklopropiliden ve Silasiklopropilidenoid yapılarının silaallen Bileşiklerine Konserted (Concerted) ve Basamak Basamak (Stepwise) Halka Açılmaları İçin Hesaplanan Enerji Bariyerleri ((B3LYP/6-31G(d), B3LYP/6-31+G(d,p) (parantez içerisinde) ve MPW1PW91/6-31+G(d,p) (Altı çizili), MP2/6-31+G(d,p) (Parantez İçerisinde ve Altı Çizili) Teori Seviyelerinde).	29
Çizelge A.1	B3LYP/6-31G(d), B3LYP/6-31+G(d,p), MPW1PW91/6-31+G(d,p) ve MP2/6-31+G(d,p) metotları ile hesaplanan 14 ve 15 numaralı bileşiklerin bazı bağ uzama ve kısalma değerleri.	34
Çizelge A.2	B3LYP/6-31G(d), B3LYP/6-31+G(d,p), MPW1PW91/6-31+G(d,p) ve MP2/6-31+G(d,p) metotları ile hesaplanan 14 , 16 , 17-LiBr , TS1 , TS2 numaralı bileşiklerin geometrik verileri.	35
Çizelge A.3	B3LYP/6-31G(d), B3LYP/6-31+G(d,p), MPW1PW91/6-31+G(d,p) ve MP2/6-31+G(d,p) metotları ile hesaplanan 15 , 18-LiBr , TS4 numaralı bileşiklerin geometrik verileri.	36
Çizelge A.4	B3LYP/6-31G(d), B3LYP/6-31+G(d,p), MPW1PW91/6-31+G(d,p) ve MP2/6-31+G(d,p) metotları ile hesaplanan 19 , 17 , TS4 numaralı bileşiklerin geometrik verileri.	37
Çizelge C.1	B3LYP/6-31G (d) teori seviyesinde hesaplanan 15 numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.	41
Çizelge C.2	B3LYP/6-31G (d) teori seviyesinde hesaplanan 18 numaralı	42

	bileşimin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.	
Çizelge C.3	B3LYP/6-31G (d) teori seviyesinde hesaplanan TS3 numaralı bileşimin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.	42
Çizelge C.4	B3LYP/6-31G (d) teori seviyesinde hesaplanan 14 numaralı bileşimin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.	43
Çizelge C.5	B3LYP/6-31G (d) teori seviyesinde hesaplanan 16 numaralı bileşimin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.	44
Çizelge C.6	B3LYP/6-31G (d) teori seviyesinde hesaplanan 19 numaralı bileşimin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.	44
Çizelge C.7	B3LYP/6-31G (d) teori seviyesinde hesaplanan 17 numaralı bileşimin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.	45
Çizelge C.8	B3LYP/6-31G (d) teori seviyesinde hesaplanan TS1 numaralı bileşimin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.	46
Çizelge C.9	B3LYP/6-31G (d) teori seviyesinde hesaplanan TS2 numaralı bileşimin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.	46
Çizelge C.10	B3LYP/6-31G (d) teori seviyesinde hesaplanan TS4 numaralı bileşimin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.	47
Çizelge C.11	B3LYP/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan 15 numaralı bileşimin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.	48
Çizelge C.12	B3LYP/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan 18 numaralı bileşimin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.	48
Çizelge C.13	B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan TS3 numaralı bileşimin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.	49
Çizelge C.14	B3LYP/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan 14 numaralı bileşimin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.	50
Çizelge C.15	B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan 16 numaralı bileşimin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.	50
Çizelge C.16	B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan 19 numaralı bileşimin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.	51
Çizelge C.17	B3LYP/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan 17 numaralı bileşimin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.	52
Çizelge C.18	B3LYP/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan TS1 numaralı bileşimin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.	52

Çizelge C.19	B3LYP/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan TS2 numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.	53
Çizelge C.20	B3LYP/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan TS4 numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi	54
Çizelge C.21	MP2/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan 15 numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.	54
Çizelge C.22	MP2/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan 18 numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.	55
Çizelge C.23	MP2/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan TS3 numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.	56
Çizelge C.24	MP2/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan 14 numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.	56
Çizelge C.25	MP2/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan 16 numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.	57
Çizelge C.26	MP2/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan 19 numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.	58
Çizelge C.27	MP2/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan 17 numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.	58
Çizelge C.28	MP2/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan TS1 numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.	59
Çizelge C.29	MP2/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan TS2 numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.	60
Çizelge C.30	MP2/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan TS4 numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi	60
Çizelge C.31	MPW1PW91/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan 15 numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.	61
Çizelge C.32	MPW1PW91/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan 18 numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.	62
Çizelge C.33	MPW1PW91/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan TS3 numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.	62
Çizelge C.34	MPW1PW91/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan 14 numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.	63
Çizelge C.35	MPW1PW91/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan 16	64

	numaralı bileşimin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.	
Çizelge C.36	MPW1PW91/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan 19 numaralı bileşimin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.	64
Çizelge C.37	MPW1PW91/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan 17 numaralı bileşimin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.	65
Çizelge C.38	MPW1PW91/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan TS1 numaralı bileşimin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.	66
Çizelge C.39	MPW1PW91/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan TS2 numaralı bileşimin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.	66
Çizelge C.40	MPW1PW91/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan TS4 numaralı bileşimin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi	67

ÖNSÖZ

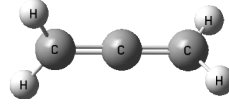
Bu tezin konusunun belirlenmesinden sonuna kadar bütün aşamalarda bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım danışman hocam Sayın Doç. Dr. Akın AZİZOĞLU 'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

TÜBİTAK, Aksaray Üniversitesi ve Balıkesir Üniversitesi kurumlarına desteklerinden ötürü teşekkür etmek istiyorum.

Ayrıca tez çalışmam sırasında bütün yakın ilgi ve anlayışından dolayı sevgili babam Prof. Dr. Yaşar Kemal YILDIZ 'a ve tez çalışmalarım boyunca benden manevi desteğini esirgemeyen sevgili annem Gülden YILMAZ ve kardeşim Zeynep YILDIZ 'a teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Allenler (1,2-dienler) organik kimyada doymamış hidrokarbonlar sınıfındadırlar. Bu bileşikler merkez karbon atomunun, diğer iki komşu karbon atomuna çifte bağ ile bağlanması sonucu oluşurlar (Şekil 1). Uç karbonlar birbirine diktir ve optikçe merkez taşımadıkları halde optikçe aktiflik gösterirler.



Şekil 1. Allen Molekülünün Genel Yapısı

Dienler genel olarak üç gruba ayrılmaktadır. Bunlar izole, konjuge ve kümüle dienler halinde bulunurlar. Bu moleküller kararlılık ve reaktivite bakımından farklılıklar içermektedir.

Genel hatları ile anlatılacak olursa:

- *İzole dienler:* Çifte bağlar arasında iki ya da daha fazla sp^3 hibritleşmesi yapmış karbon atomu bulunduğu için, kararlılıkları olağan alkenlere benzer.



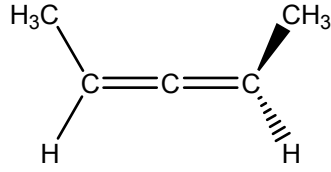
İzole Dien

- *Konjuge dienler:* İki çift bağ ve sp^2 hibriti yapan karbon atomları birbirlerine bağlıdır. Bu durum kararlılık ve reaktiviteyi etkileyen temel nedendir. Konjuge dienler izole dienlerden daha kararlıdır.



Konjuge Dien

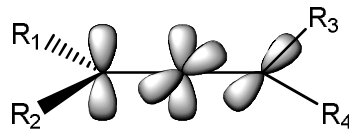
- *Kümüle dienler:* Bu yapılar bütün allen ve alken bileşiklerine göre hem daha reaktiftir hemde daha az kararlı olabilirler.



Kümüle Dien (Allen)

İzole ve konjuge dienler, yalnız kapalı kimyasal formül bakımından birbirlerine benzerler [1]. Kümüle allen (dien) yapısının ilk elde edilışinden beri, bu birim üzerine yapılan sentez çalışmaları, organik kimyacıların dikkate değer bir şekilde ilgisini çekmektedir [2–4]. Bu tip yapılar üzerine sentetik çalışmaların yanı sıra, hesapsal çalışmalarda yapılmaktadır. Böylece, allen bileşiklerinin bilinmeyen yapısal ve olağan dışı fiziksel özellikleri de irdelenmektedir [5–7].

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 yapmasıdır. Çünkü linear allen bileşigindeki hibritleşme neticesinde geometride s karakteri oranı yüksektir [8]. Allenlerin bu özellikleri IR ve ^{13}C -NMR spektrumlarını etkiler. Alkenlerin titreşim spektrumları 2650 cm^{-1} civarında sinyal verirken, allenlerin titreşim spektrumlarında bu sinyal $1900\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ civarındadır. 1,1-disübstitute allenlerin karakteristik sinyalleri 850 cm^{-1} 'dir [9]. Aynı şekilde, ^{13}C -NMR spektrumu, allenlerdeki C_2 merkez karbon atomunun $201\text{--}220\text{ ppm}$ 'de rezonans verdiğini gösterirken, olefinik karbonların çift bağ yapmış karbon atomları $120\text{--}140\text{ ppm}$ 'de rezonans verdiğini göstermektedir [10].



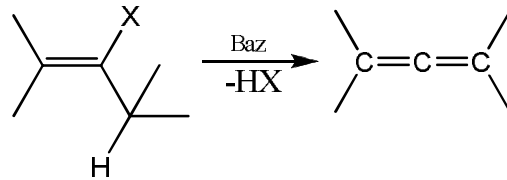
Şekil 2. Allen Molekülünün Π -bağı

Allen yapısında (Şekil 2) $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}_2$ ve $\text{R}_3\text{R}_4\text{C}_1$ atom grupları C_2 atomu üzerinde kesişirler ve böylece birbirlerine dik olurlar. Bu tip allen bileşiklerinin uç

kısımlarında yer alan süstitüent gruplardan herhangi biri farklı olduğu zaman, bu bileşiklerde optikçe aktiflik gözlenir.

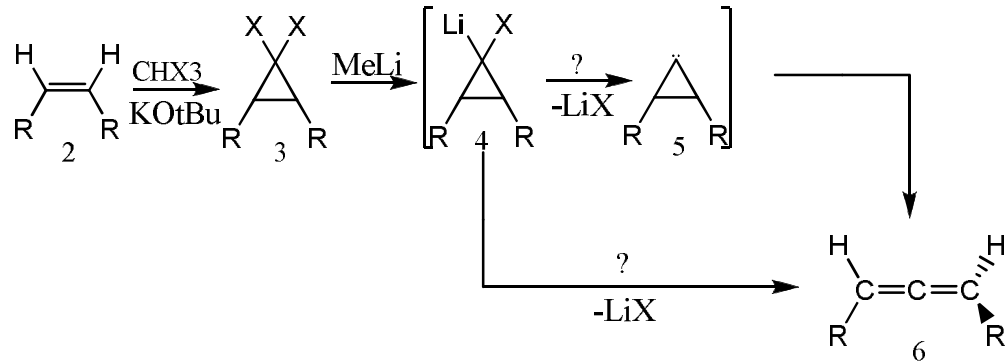
1.1. Allen Bileşiklerinin Sentezi

Allen bileşiklerinin sentezi üzerine sıklıkla kullanılan iki önemli metot vardır. Bunlardan biri β -eliminasyonu metodudur (Şekil 3). Bu yöntem, organik bir molekülden baz yardımıyla HX uzaklaştırılması sonucu allen yapısının sentezlenebileceğini göstermektedir. Bu yöntemle ilgili literatürde birçok çalışma mevcuttur [11–13].



Şekil 3. β -eliminasyonu

Diğer yöntem ise Doering-Moore-Skattebol reaksiyonudur (Şekil 4) [14–16]. Bu metodun ilk basamağında, α -eliminasyonu sonucu elde edilen dihalokarben bileşiği alken birimine katılarak gem-dihalosiklopropan halkası sentezlenir. İkinci basamakta, gem-dihalosiklopropan bileşiği alkil halojenürler ile muamele edilerek, allen biriminin sentezlenebileceği ortaya konulmuştur. Bu metodun yardımıyla günümüzde birçok allen bileşiği sentezlenmiştir.

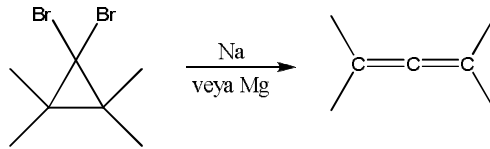


Şekil 4. Doering-Moore-Skattebol Reaksiyonu

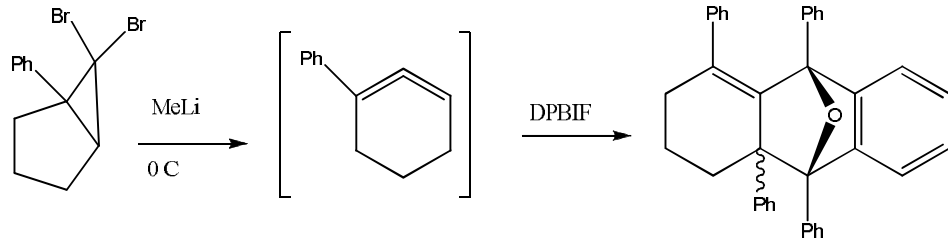
Ancak bu metodun reaksiyon mekanizması hala tam olarak netlik kazanabilmiş değildir. Teorik olarak düşünüldüğünde allen sentezi için iki yol mümkündür. Bunlardan birisi serbest karben üzerinden basamak basamak halinde allen birimine geçiş, diğeri ise reaksiyon ortamında serbest karben gözlenmeden, konserted mekanizma üzerinden karbenoid yapısının direk allene izomerizasyonudur.

1.2. Doering-Moore-Skattebol Metoduna Göre Yapılmış Deneysel Çalışmalara Örnekler

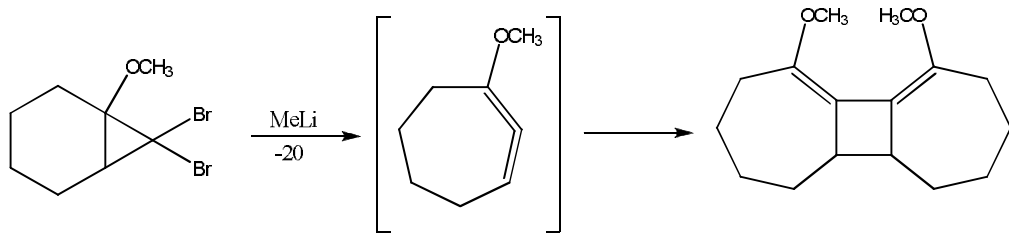
Sadece allen ürünü veren, Doering-Moore-Skattebol reaksiyonları üzerine yapılan deneysel çalışmalardan bazıları aşağıdaki şekillerle kısaca anlatılmaya çalışılmıştır.



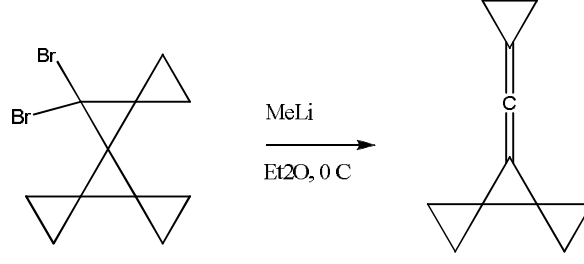
Şekil 5. Linear Allen Sentezi ile İlgili Bir Çalışma [14]



Şekil 6. Altı Üyeli Allen Sentezi İle Alakalı Bir Çalışma [53]



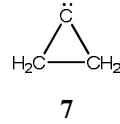
Şekil 7. Yedi Üyeli Allen Sentezi İle Alakalı Bir Çalışma [54]



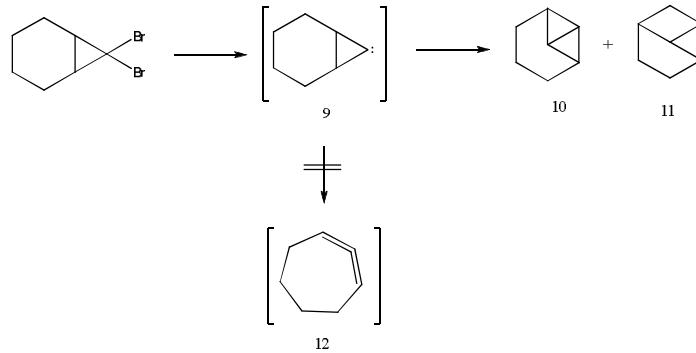
Şekil 8. Linear Allen Sentezi İle İlgili Bir Çalışma [55]

1.3. Doering-Moore-Skattebol Metoduna Göre Yapılmış Teorik Çalışmalara Örnekler

Bu tip çalışmalara literatürde birçok örnek verilebilir. Bunlardan biri Ruedenberg ve grubu tarafından yapılmıştır. Çalışmanın temel prensibi, siklopropiliden (7) bileşiğinin halka açılma hareketinin ters yönlü açılma (disrotatory motion) ile başladığını ve bununla birlikte Cs simetrisini koruduğuna dairdir. Ancak C-C-C açısı 80° dereceye geldiğinde senkronize hareketin kaybolduğu da veriler arasındadır. Reaksiyon yolu potansiyel enerji yüzeyinde incelendiğinde, halkada kırılma olduğu gözlenmiştir. C-C-C açısının 90° dereceyi bulması halinde ise, halkanın açılma hareketi aynı yönlü (conrotatory motion) açılma hareketinde devam etmektedir [56, 57].



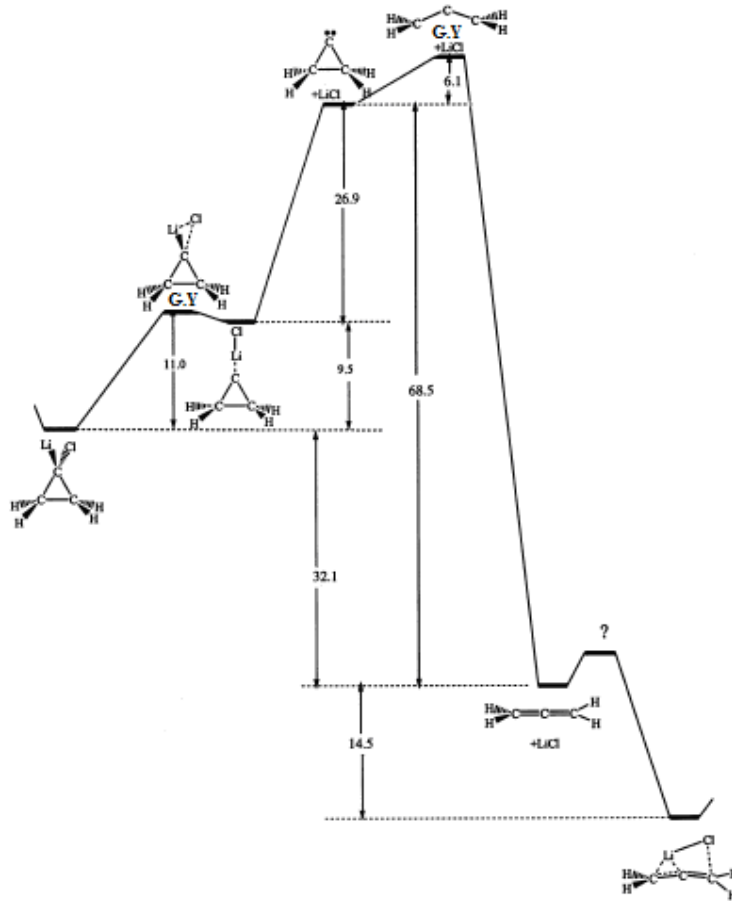
Diğer bir çalışma, 1,2-sikloheksadien bileşiğinin sentezine dairdir. Ancak, bu sentez başarısız olmuştur [2].



Şekil 9. 1,2-sikloheksadien Bileşiğinin Sentez Denemesi

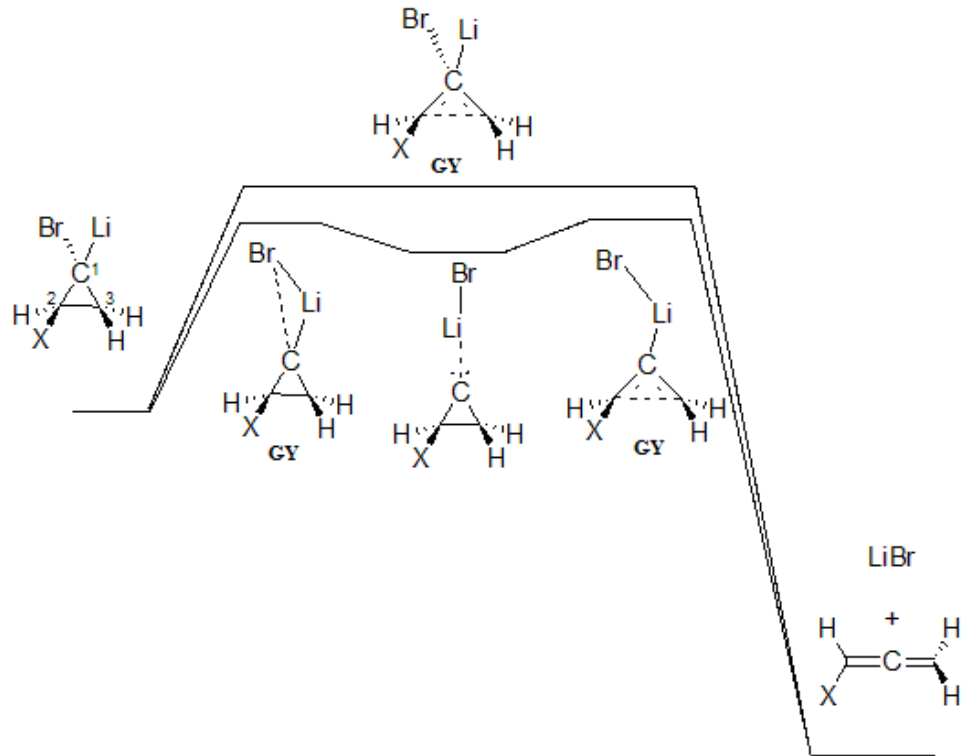
Bunun sebebi, Schleyer ve grubu tarafından yapılan bir çalışma ile açıklanmıştır. Elde edilen sonuçlar neticesinde, 9 numaralı bileşiğin konfrmasyonunun uygun olmadığı ve buna ilişkin olarak halka açılmasının zor olacağı tespit edilmiştir. Bu açılma reaksiyonu için gerekli aktivasyon enerjisi 14.6 kcal/mol ile çok yüksek olarak bulunmuştur [58].

Apeloig ve grubunun yapmış olduğu bir çalışmada, lityum klorokarbenoid bileşiğinin halka açılması enerji bakımından teorik olarak incelenmiştir (Şekil 10). Lityum klorokarbenoid bileşiklerinin, serbest karben üzerinden allene dönüşümü için gerekli aktivasyon enerjisi 42.5 kcal/mol 'dür. Reaksiyon yolu incelendiğinde, 46.6 kcal/mol 'lük bir enerji gerektirdiği görülmektedir. Ancak, serbest karben bileşiğinden allen bileşiğine halka açılması bu çalışmada bulunmamaktadır [40].



Şekil 10. Siklo-C₃H₄LiCl 'den LiCl 'ün Uzaklaşması İçin Hesaplanmış Reaksiyon Yolu (MP2/6-31G(d)//MP2/6-31G(d)+ZPE) [40].

Yakın zamanda bu metoda ilişkin bir çalışma Azizoğlu ve grubu tarafından yapılmıştır [17]. Bu çalışmada siklopropanoid bileşiklerinin allen bileşiklerine halka açılma reaksiyonu Doering-Moore-Skattebol mekanizması üzerinden teorik olarak önerilmiş ve farklı süstitüentler ($X = -H, -SiH_3, -CN, -CF_3, -Br, -Cl, -CH_2OH, -CH_3, -F, -Ph, -OH, -OCH_3, -NH_2$) ile denenmiştir (Şekil 11). Elektron alıcı-verici süstitüentler eşliğinde mekanizmaların hangi yolu izlediği tespit edilmiştir (Basamak basamak veya Konserted). Çalışmada kullanılan kuantum mekaniksel hesaplamalar, B3LYP/6-31G(d), B3LYP/6-311++G(d,p) ve MP2/6-31+G(d,p) düzeylerinde gerçekleştirilmiştir.

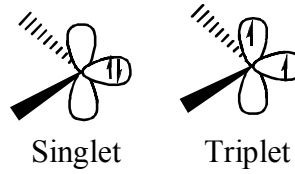


Şekil 11. Karbenoid Bileşiklerinin Allen Bileşiğine Halka Açılma Reaksiyonu [17].

Sonuç olarak, $-H, -SiH_3$ gruplarının bağlı olduğu karbenoid yapılarında sadece basamak basamak, $-Cl, -F, -OH, -OCH_3, -NH_2$ gruplarının bağlı olduğu yapılarda sadece konserted, $-Ph, -CH_3, -CN, -CF_3, -Br$ gruplarının bağlı olduğu yapılarda ise her iki mekanizmanın da gerçekleştiği gözlenmiştir.

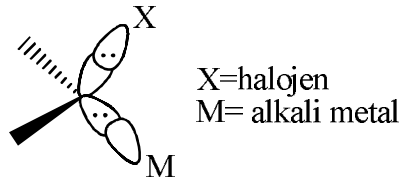
1.4. Karben ve Karbenoid Yapıları

Karbenler, divalent karbon atomu ara ürünleri olarak sınıflandırılabilir. Daha geniş bir tanımlama yapılacak olursa, karben merkezindeki karbon atomunun komşu karbon atomlarına kovalent bağla bağlandığı ve bir çift ortaklaşmamış elektron içerdiği bileşiklere karben denir. Bu yapılar bulundukları ortaklaşmamış elektronların spin yönlerine göre ikiye ayrılırlar. Eğer aynı spinlere sahipse singlet, farklı spinlere sahipse triplet karben olarak nitelendirilirler. Genel olarak, singlet karbenler triplet karbenlere göre daha kararlıdır [18].



Şekil 12. Karben Yapısı

Karbenoid terimi ilk kez 1964 yılında Closs ve Moss tarafından karbene benzeyen fakat serbest divalent karbon atomu yapısının oluşmasının şart olmadığı, ara ürünleri tanımlamak için kullanılmıştır [19]. Bu bileşiklere ilişkin bir diğer veri ise karbenoid bileşiklerinin organometalik ve karbene benzer ara ürünler olduğunu ve hangi reaksiyonun serbest karben, hangisinin karbenoid üzerinden yürüdüğünün deneysel olarak tespitinin güç olduğunu belirtmektedir [20].

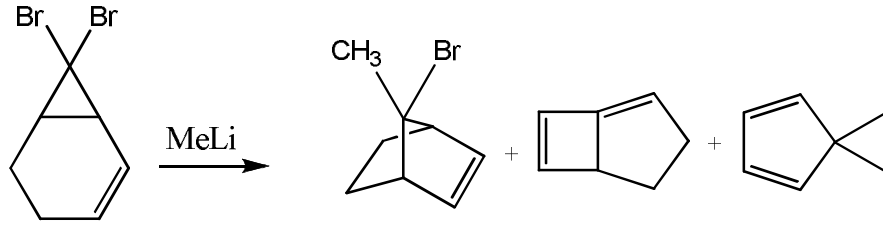


Şekil 13. Karbenoid Yapısı

Bu bağlamda, baz kullanarak gerçekleştirilen, α -eliminasyonu ile oluşturulan karbenoid yapısını, karben haline dönüştürebilmek için, krown eter kimyasalı kullanılmıştır. Elde edilen bulgular ile krown eter kullanılarak gerçekleştirilen α -eliminasyonu metodunun daha hızlı olduğu bulunmuştur. Krown eter, ortamdaki metal iyonları ile kompleks vermiş böylece karbenoid yapısının bozulmasına neden

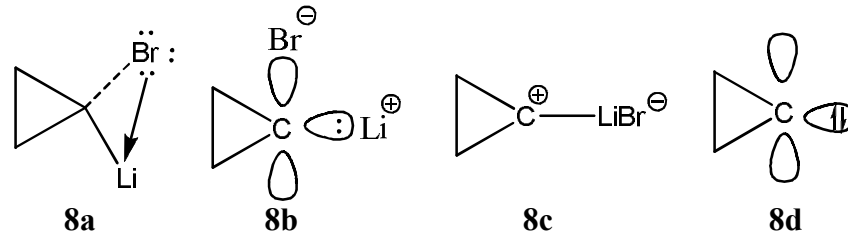
olmuştur. Böylece, reaksiyonun serbest karbene benzer bir ara ürün üzerinden gerçekleştiği gözlenmiştir [21].

Buna karşın, gem-dihalobileşiklerinin metillityum ile reaksiyonuna, 12-crown-4-eterin hiçbir etkisi olmadığı bulunmuş ve serbest karben oluşumu tespit edilmiştir (Şekil 14) [22]. Bunun nedeni, Scheleyer ve grubu tarafından 1984 yılından açıklanmıştır. Çalışmaya göre, karbenoid grubuna bağlı farklı metallerin etkisi hesapsal yöntemlerle incelenmiş ve lityum metalinin, sodyum ve potasyum metaline oranla, karbon atomuyla daha iyi bir şekilde koordine olduğu saptanmıştır (Şekil 15) [23].

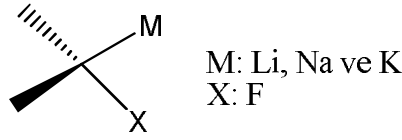


Şekil 14. gem-dihalobileşiklerinin Metillityum ile Reaksiyonu

Bu bileşiklere ilişkin yapılan çalışmada, karbenoidlerin oluşumunda 1,1-dibromopropanın metillityum ile reaksiyonu Seebach ve grubu tarafından $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ^{13}C -NMR spektroskopisi yardımı ile incelenmiştir. Sonuç olarak $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de **8a** yapısındaki C-Br bağının kuvvetsiz olduğu bulunmuştur. Sıcaklık arttırıldığında ise bu bağ bozunarak, serbest karben yapılarına benzer yapılar elde edilmiştir (**8b**, **8c**, **8d**) [24].



1,1-dibromosiklopropan bileşiklerinden elde edilen 1-bromo-1-lityosiklopropan bileşikleri ısıtılınca az, ya da çok koordine olmuş siklopropiliden bileşikleri oluşur. Böylece, organometalik yapılar bozunur.

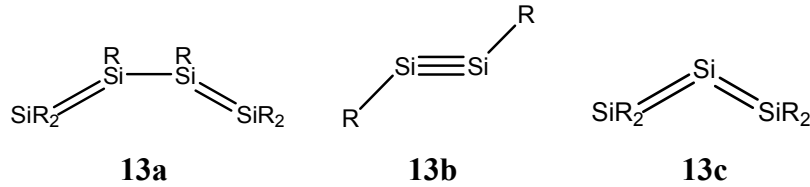


Şekil 15. Kararlılık Sırası: Li, Na, K

Bozunmanın gerçekleştiği bu sıcaklıkta lityumlaşmış karbon atomu bromun uzaklaşmış olmasından dolayı karbon kısmi pozitif yüklenir. Bu nedenden dolayı, bu tip bileşikler reaksiyon ortamında elektrofilik olarak davranır [25].

1.5. Silaallen Kimyası

Yaklaşık 30 sene öncesine kadar, koordinasyon sayısı dörtten az olan silikon atomlu bileşikler sadece reaktif ara ürün olarak düşünülürdü [26]. Ancak, bu düşünce 1981 yılında West, Fink ve Michel adlı bilim adamları tarafından değiştirildi [27]. Son on yıl içerisinde, tetrasilabuta-1,3-dien (**13a**) [28], spiropentasiladien [29], trisilaallen (**13c**) [30] ve Si-Si üçlü bağı içeren disiline (**13b**) bileşiklerinin sentezi oldukça dikkat çekti.



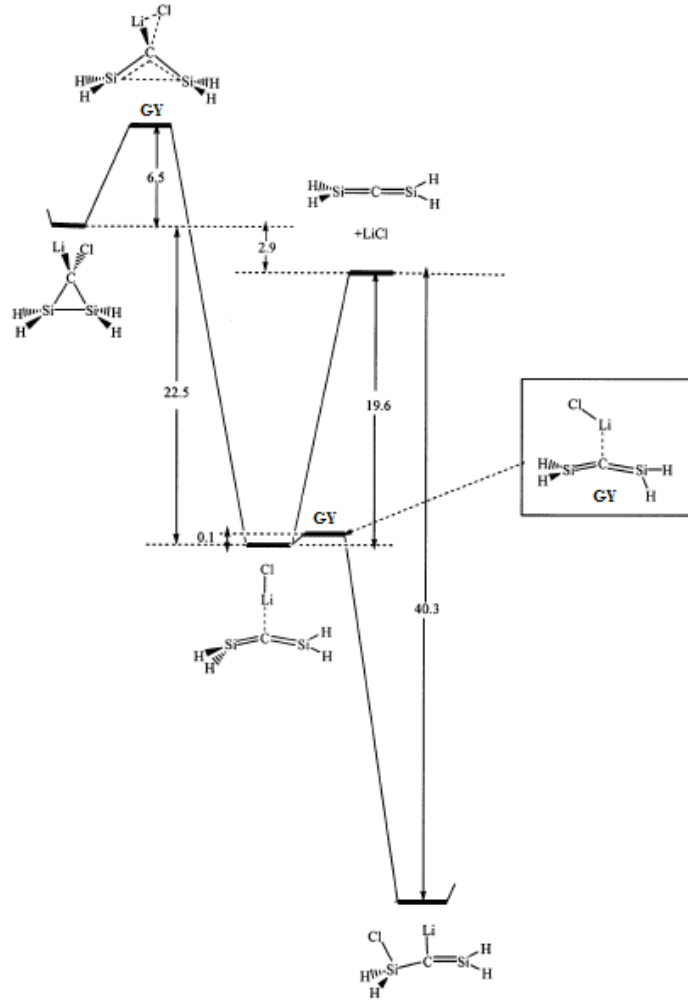
Genelde, sililenler termal ve fotokimyasal tepkimelerde ara ürün olarak gözlenmektedir. Bu bağlamda, silikon kimyası da bu yapıları literatürde ilk olarak geçiş hali olarak önermişlerdir [31]. Ancak, bu bileşikler daha sonraları matriks ortamında düşük sıcaklıklarda izole edilebilmişlerdir [32]. İlerleyen yıllarda sililen bileşikleri kararlı olarak elde edilebilmişlerdir [33].

Silaallen kimyası eşsiz yapıları ve karbon analogları ile karşılaştırıldığında fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki göze çarpan farklılıklarından dolayı son yıllarda oldukça ilgi çekmektedir [34]. İlk karalı silaallen bileşiği West tarafından 1993 yılında sentezlenmiştir. Sentezlenen 1-silaallen bileşiği Si=C=C kısmındaki büyük sterik engel ile kararlı hale gelmiş ve X-ray kristalografi yöntemi ile karakterize

edilmiştir. Sonuç olarak, elde edilen bileşik linear karbon analoguna göre 173.5° derece ile bent allenik yapıya sahiptir [35].

Siklopropiliden bileşikleri yüksek reaktiviteye sahip karbon türleridir. Bu bileşikler organik sentezlerde sıklıkla kullanılan ara ürünlerdir [36]. Lityum-brom yerdeğiştirme reaksiyonu sonucu oluşan 1,1-dihalosiklopropan bileşiklerinin alkillityum ile reaksiyonu allen sentezi için sıklıkla kullanılan bir yöntemdir [37]. Bu reaksiyona Doering-Moore-Skattebøl reaksiyonu denir [38, 39].

Apeloig tarafından yapılan bir çalışmada, Doering-Moore-Skattebøl reaksiyonu ile teorik olarak $R_2Si=C=SiR_2$ bileşiğinin sentezi için uygulanabilir bir yol önerilmiştir [40].

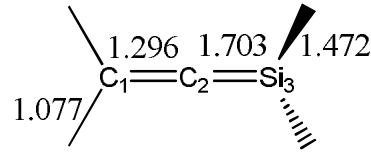


Şekil 16. Siklo- CSi_2H_4LiCl 'den $LiCl$ 'ün Uzaklaşması İçin Hesaplanmış Reaksiyon Yolu (MP2/6-31G(d)//MP2/6-31G(d)+ZPE) [40].

Lityum klorokarbenoid bileşiklerinin, serbest karben üzerinden allene dönüşümü için gerekli aktivasyon enerjisi 42.5 kcal/mol olduğu ve yapılan çalışma neticesinde teorik olarak bu enerji bariyerinin 46.6 kcal/mol olduğuna daha önceden değinilmişti. Bununla beraber lityum klorosilasiklopropanoid bileşiklerinin allenlere dönüşümü 2.9 kcal/mol ile ekzotermik olduğu teorik olarak bulunmuştur (Şekil 16). Böylece, disilaallen bileşikleri için uygun bir yol önerilmiştir. Ancak, şu ana kadar herhangi bir deneysel çalışma yapılmamıştır.

1.5.1. 1-Silaallen ve Türevleri

1-silaallen bileşiklerine dair ilk çalışma teorik olarak 1980 yılında Mark ve çalışma grubu tarafından yapılmıştır [41]. Yapılan çalışmada C_2SiH_4 kapalı formülünün izomerleri tartışılmıştır. Optimize edilen düzlemsel (linear) 1-silaallen bileşiği şekil 17 'de görülmektedir.

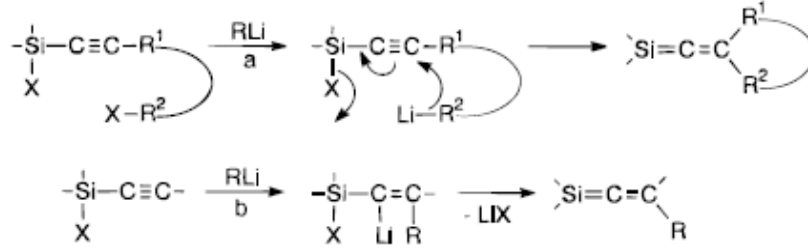


Şekil 17. 1-Silaallen Molekülünün Geometrik Yapısı

C_1-C_2 bağı uzunluğu 1.296 Å, C_2-Si_3 bağı uzunluğu 1.703 Å olarak Ab initio (6-31G**/3-21G) SCF düzeylerinde bulunmuştur. Bu bileşiğin toplam enerjisi ise 28.88 kcal/mol olarak bulunmuş ve diğer izomerler ile karşılaştırmalar yapılmıştır. Sonuç olarak, bağıl enerjisi silasiklopropiliden bileşiğinden daha fazladır. Buda serbest silakarbenden sentezin kolay gerçekleşmeyeceğini göstermektedir.

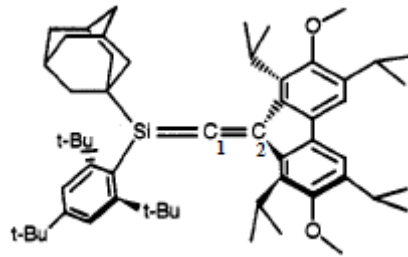
Bu çalışmanın ardından ilk kararlı 1-silaallen bileşiğinin sentezi 1993 yılında West ve grubu tarafından yapılmıştır [35]. Bu bileşikteki ilk dikkat çekici husus, oldukça büyük bağılı gruplar içermesidir (Şekil 19). Elde edilen X-ray spektroskopisi verilerine göre, 1-silaallen yapısı az miktarda bükülmüştür (bent, 173.5°). West ve grubu ilerleyen yıllarda çeşitli kararlı 1-silaallen bileşiklerinin sentezini de rapor etmişlerdir. Genel olarak, sterik yönden kalabalık gruplar içeren 1-silaallenlerin yeterince kararlı olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, sterik yönden daha küçük

gruplar içeren 1-silaallenlerin kararsız olduğu bulunmuştur. Bu durum, silikon-karbon ikili bağlarının reaktifliğinin fazla olmasıyla açıklanmıştır [62]. Yapılan çalışma Dehalonegatif intermoleküler karbometalasyon eliminasyonu metoduna dayanmaktadır (Şekil 18).



Şekil 18. Dehalonegatif intermoleküler karbometalasyon eliminasyonu

Yapılan çalışma sonucunda şekil 18 'deki 1-silaallen bileşiği sentezlenmiştir. Bileşikteki bağ uzunlukları: Si-C1, 1.704 Å; C1-C2, 1.324 Å olarak bulunmuştur. Silikon-karbon ve karbon-karbon bağ uzunluklarının ilk teorik çalışma ile çok yakın olduğu sonuçlardan kolayca görülebilmektedir.



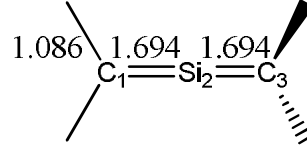
Şekil 19. Deneysel 1-silaallen Bileşiği

Bu bileşikle ilgili diğer bir önemli teorik çalışmada allenik yapının biçimi, bağ uzunlukları, açıları diğer analog sistemlere göre kararlılıkları ve enerji değişimleri YFT teori seviyesinde incelenmiştir [42].

1.5.2. 2-Silaallen ve Türevleri

Bu bileşiklerle ilgili ilk teorik çalışma 1978 yılında Barthelat ve çalışma arkadaşları tarafından yapılmıştır [43]. Çalışmanın genel içeriği C₂SiH₄ yapı

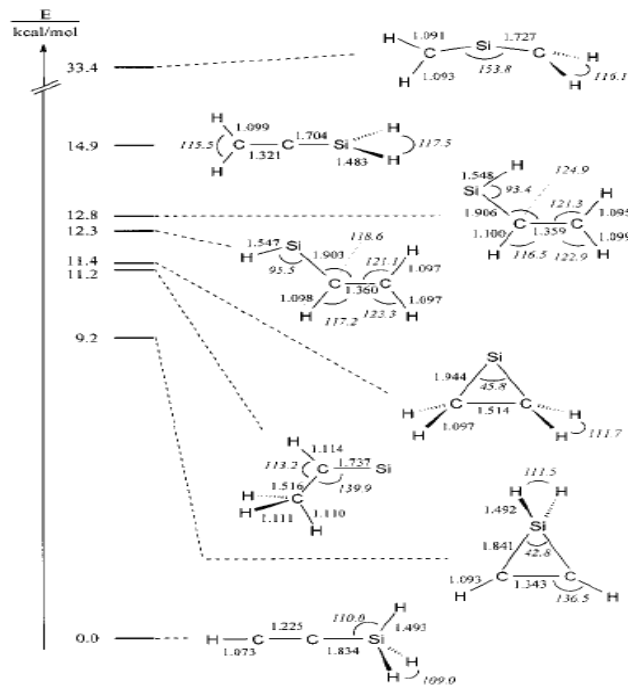
izomerlerinin C₃H₄ yapı izomerleri ile karşılaştırılarak bağıl kararlılıklarının tartışılmasıdır. Hesaplamalar PSIBMOL algoritma metoduna göre yapılmıştır.



Şekil 20. 2-Silaallen Molekülünün Geometrik Yapısı

Hesaplamalar sonucunda, optimize edilen 2-silaallen bileşiğindeki silikon atomunun karbon atomları ile arasında bağ uzunluğu 1.694 Å olarak bulunmuştur (Şekil 20). Ayrıca 2-silaallen bileşiğinin silasiklopropiliden bileşiğine nazaran bağıl enerjisinin daha yüksek olduğu, dolayısıyla kararlılığının daha düşük olduğu vurgulanmıştır.

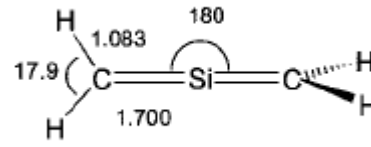
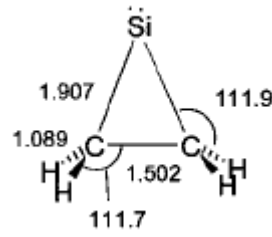
Buna benzer bir çalışma 90'lı yılların sonunda daha gelişmiş olanaklarla yinelenmiş B3LYP/6-31G** teori seviyesinde hesaplanmıştır [44]. Silasiklopropiliden bileşiğinin bağıl enerjisi 11.4 kcal/mol olarak tespit edilmiş buna karşın, 2-silaallenin bağıl enerjisi 33.4 kcal/mol olarak saptanmıştır (Şekil 21).



Şekil 21. C₂SiH₄ İzomerlerinin Geometri ve Enerjileri

Buda demek oluyor ki serbest silakarben bileşiği 2-silaallen bileşiğinden 20 kcal/mol daha kararlı durumdadır. Ayrıca optimize edilen 2-silaallen bileşiğinin geometrik yapısı da bu çalışmada verilmiştir. 153.8° ile bent allenik yapıya sahiptir. Silisyum-karbon bağ uzunluğu 1.727 \AA 'dur. Bir önceki çalışma ile kıyaslanınca bağ uzunluğunun yüksek seviyedeki hesaplamada arttığı görülmektedir.

Bu bileşiğe ilişkin son yıllarda yapılan bir çalışmada ise: 1-siliraniliden bileşiğinden 2-silaallen bileşiğine bir geçiş basamağı üzerinden izomerizasyonun mümkün olduğu gösterilmektedir [14].



Bu izomerizasyon sonucunda entalpi verileri G3//QCISD/6-31G(d) seviyesinde karşılaştırılmıştır. Yapılan hesaplamalar ile 1-siliraniliden bileşiğinden geçiş haline izomerizasyon için 23.5 kcal/mol enerji gerektiği bulunmuştur. Bir önceki çalışmada bent allenik yapıya sahip olan 2-silaallen farklı düzeyde yapılmış olan bu çalışmada düzlemsel olarak bulunmuştur.

2. HESAPSAL KİMYA

Teorik kimyanın hızla gelişen bir alt dalı olan hesaplamalı kimya yardımı ile kimya ve özellikle organik kimya ile ilgili bilinmeyenler aydınlatılmaya çalışılmaktadır. Bu konunun temeli üç önemli noktaya dayanmaktadır.

- Bunlardan biri kodların çözümüdür. Bu hususta hesaplamalı kimyada kullanılan birçok kısaltma ve kod bulunmaktadır ki bunların kesinlikle iyice benimsenmesi gerekmektedir.
- İkinci önemli nokta teknik kısımdır. Hesaplamaların tümü çeşitli programlar acılığı ile yapıldığından dolayı, kullanılan programların tamamının nasıl ve ne amaçla kullanıldığı bilinmelidir.
- Son nokta ise verilerin güvenilirliğidir. Yapılan hesaplamalar sonucunda alınan veriler literatürle uyumlu olmak zorundadır. Böylece hesaplamanın kalitesi gözlemlenebilir.

Birinci noktada belirtilen önem hesapsal kimyada alanında yazılan kodların kısaltılmış olması neticesinde ortaya çıkmıştır. Yapılan çalışmalar neticesinde kullanılan kısaltmaların tümü burada mevcuttur. Örneğin, YFT kodu yoğunluk fonksiyoneli teorisi (Density functional theory (DFT)) anlamına gelmektedir. Bu şekilde yüzlerce kod bulunmaktadır.

İkinci nokta kullanıcı ile direk ilişkilidir. Çünkü hesaplamaların tümü bilgisayar üzerinden yapılacağından, hesaplamacı kişinin bilgisayar programı kullanım bilgisi yüksek derecede önemli ve zorunludur.

Son noktada, çalışılan konu hakkında iyi bir bilgi birikimine sahip olmak gerekmektedir. Böylece, yapılan hesaplamalar neticesinde yorum yapılabilir. Ancak öncesinde, kullanılacak yöntemler sonraki sayfalarda açıklanmaya çalışıldı.

2.1. Ab initio Yöntemleri

Hesaplamalı kimya alanında deneysel veriler kullanmaksızın atomik ve moleküler sistemlere ait fiziksel ve kimyasal özelliklerin teorik olarak

incelenmesinde ab initio yöntemleri kullanılmaktadır. Ab initio hesaplamalarında pek çok matematiksel dönüşüm ve yaklaşım yöntemleri kullanılmaktadır.

Bütün ab initio hesaplamaları temelde zamana bağlı veya bağımsız olarak Schrödinger denklemini yaklaşık yöntemlerle çözmeyi amaçlamaktadır. Ab-initio teorisinde birçok basitleştirici yaklaşım ve ön kabuller vardır. Hesaplamalar daha doğrudur ve komplikedir. Bu nedenle, semiempirik yöntemlere göre daha fazla bilgisayar zamanı gerekmektedir. Bu yöntemle yapılan hesaplamaların, kimyasal doğruluk değeri daha fazla olmasına karşın, bilgisayar zamanı çok pahalı olduğundan ancak küçük moleküller ile çalışılabilmektedir. Çok atomlu sistemlerde atomlar arası etkileşimlerin tanımlanması zor olduğundan dolayı Schrödinger denkleminin çözümü oldukça zor hale gelmektedir. Bu zorluklardan dolayı, kuantum mekaniğin olarak yapılan hesaplamalarda bir dizi yaklaşık yöntemler kullanılır [46].

- Hartree-Fock Yöntemi (HF)
- Yoğunluk Fonksiyonelleri Teorisi (DFT)
- Spin Sınırsız Hartree-Fock Yöntemi (UHF)
- Elektron Korelasyonu ve Konfigürasyon Etkileşim Yöntemi (CI)
- Sınırlandırılmamış Konfigürasyon Etkileşim Yöntemi

Bu yaklaşımlardan sıklıkla kullandığımız Yoğunluk Fonksiyonelleri Teorisine ve Hartree-Fock yönteminin geliştirilmiş hali olan Moller-Plesset teorisine değinilecektir.

2.2. Hartree-Fock Yöntemi

Kuantum mekaniği ilkelerine dayanan hesapsal yöntemler, Hartree-Fock metodunu kullanarak, Schrödinger denklemini çözebilir ve enerjileri bulabilirler.

Schrödinger denkleminin çözümünün zorluğu üzerine daha öncede değinilmiştir. Fakat bazı yaklaşımlar, denklemin parametrelerinden bazılarını çözebilmek için uygulanabilmektedir.

$$H\Psi = E\Psi$$

Hartree-Fock yaklaşımı antisimetrik dalga fonksiyonlarını kullanarak tek-elektron dalga fonksiyonlarından, çok-elektron dalga fonksiyonunu Hartree teorisinden daha iyi ifade eder [47]. Bu yaklaşımın, Hartree yaklaşımından daha karışık olmasından dolayı Slater determinantı yardımı ile çözülebilir. Bu yaklaşımın önerilmesiyle hamiltonyen denklemini açıklamak tekrar mümkün hale geldi.

$$D(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_N) \\ \Psi_2(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \Psi_N(\vec{r}_1) & \Psi_N(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix}$$

Eşitlik 1: Slater Determinantı

Bu yaklaşımın avantajı tek elektron dalga fonksiyonunu içeren bir Slater determinantı kullanması, varyasyonel olması ve toplam enerjiyi minimize eden bir deneme dalga fonksiyonunu kullanmasıdır. Fakat Hartree-Fock metodu elektronlar arasındaki korelasyonu (ilişkiyi) göz önüne almaz. Ayrıca değiş-tokuş terimi yerel 40 olmadığından Hartree-Fock denkleminin çözümü oldukça zordur ve hesaplanması da yoğunluk fonksiyonel teorisine göre oldukça uzundur [48].

2.3. Basis Set (Temel Kümeler)

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 [49]:

- a) Minimal Basis Set; STO ve GTO fonksiyonlarının karışımı ile elde edilmiştir. (STO-nG) : STO-3G, STO-4G gibi.
- b) Split-Valence Basis Set; GTO fonksiyonlarının kullanılması ile elde edilmiştir. 4-21G, 6-31G gibi.
- c) Polarization Basis Set; Polarizasyon temel kümeleri ile elde edilmiştir. 6-31G*, 6-31G** gibi.
- d) Difüzyon Fonksiyonları; Geniş s ve p orbital fonksiyonlarının tanımlanması ile elde edilmiştir. 6-31+G*, 6-31+G** gibi.

2.4. Yoğunluk fonksiyoneli Teorisi (DFT)

Hohenberg ve Kohn [50], temel haldeki elektronik enerjinin tamamen elektron yoğunluğu tarafından belirlendiğini ileri sürdüler. Bir başka deyişle, enerji ve sistemin elektron yoğunluğu arasında bire bir uyum olduğu ortaya konuldu. Bunun önemi, belki dalga fonksiyonu yaklaşımı ile karşılaştırarak en iyi açıklanır. Bir dalga fonksiyonu, N elektronlu bir sistem için, $3N$ tane koordinat içerir. Elektron yoğunluğu dalga fonksiyonunun karesidir. Elektron yoğunluğu yalnız üç koordinata bağlıdır, elektronların sayısından bağımsızdır. Bir dalga fonksiyonunun karmaşıklığı, elektron sayısının artması ile artar. Elektron yoğunluğu, aynı sayıdaki değişkenlere sahip sistemlerin boyutundan bağımsızdır.

DFT, atom ve moleküllerin elektronik yapısını incelemek için kullanılan bir yöntemdir. Amacı enerji ile elektron yoğunluğu fonksiyonları birleştirip,

düzenlemektir. Bu teori kuantum mekaniğinde Slater 'in çalışmalarına göre geliştirilmiştir. Bütün ab initio yöntemleri, spin yörüngeleri ile sonuç veren ve elektron korelasyonlarını hesaba katan HF yaklaşımı ile başlar. Bu yöntemler ile yapılan hesaplamaların güvenilirliğinin yüksek olmasına karşın yoğun ve geniş molekülere kolaylıkla uygulanamaz. Ancak, DFT metotlarında bu değerlerde hesaba katılır.

Günümüzde DFT metotları elektronik enerjiyi birkaç terimin toplamı olarak tanımlarlar.

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC}$$

E^T = Elektronların hareketinden ortaya çıkan kinetik enerjiye ait terim

E^V = Çekirdek-elektron çekimlerine ve çekirdek çiftlerinin itmesine ait potansiyel enerjiyi tanımlayan terimleri içerir.

E^J = Elektron-elektron itmesine ait terim

E^{XC} = Geriye kalan diğer elektron-elektron etkileşimlerini kapsar. Kısaca değişim-korelasyon terimi olarak adlandırılır.

E^{XC} terimi genellikle “değişim” ve “korelasyon” olarak iki kısma ayrılır.

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho)$$

Bu denklemdeki her terim yine birer fonksiyoneldir. $E^X(\rho)$ değişim fonksiyoneli, $E^C(\rho)$ ise korelasyon fonksiyonelidir.

2.5. Moller-Plesset

Moller-Plesset pertürbasyon teorisi hesaplamalı kimya alanında kullanılan kuantum kimyasal ileri-Hatrrre-Fock ab initio yöntemlerinden biridir. Elektron korelasyon etkilerinin Hartrrre-Fock yöntemlerine katılması sonucu ortaya çıkmış bir teoridir. Katılma işleminde Rayleigh-Schrödinger pertürbasyon teorisi kullanılır. Moller-Plesset (MP) yöntemi genellikle ikinci, üçüncü ve dördüncü dereceden hesaplamalarda kullanılır.

Kullandığımız ikinci dereceden Moller-Plesset pertürbasyon teorisi (MP2) kısaca açıklanacak olursa: “ $H=H_0+\lambda H_1$ ” eşitliğinde Hartree-Fock Hamilton’u (H_0) ve Hartree-Fock ortalama elektronik arası etkileşimden (λH_1) farklı bir pertürbasyondur. Verilen eşitlikten dalga fonksiyonu ve enerjiler λ ’ da bir güç serisi gibi yazılabilir. Sonuç olarak aşağıdaki formüller elde edilir.

$$\begin{aligned}\psi &= \psi_0 + \lambda \psi_1 + \lambda^2 \psi_2 + \dots \\ E &= E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \lambda^3 E_3 + \lambda^4 E_4 + \dots\end{aligned}$$

Küçük pertürbasyonlar için sadece ψ_0 (Hartree-Fock dalga fonksiyonu) ve ψ_1 (ilk düzenlenen dalga fonksiyonu) değerlerinin hesaba katılması kâfidir. Daha büyük pertürbasyonlar için, ψ_2 , ψ_3 ve gerektiği durumlarda diğerleri mutlaka hesaba katılmalıdır.

2.6. Intrinsik Reaksiyon Koordinat (IRC)

Bir reaksiyonda geçiş hallerini tanımlamak için kullanılan yöntemlerden birisi sanal frekans (Imaginary Freq.) kontrolüdür. Bu frekanslar frekans veri dosyasındaki negatif değerlerdir. Eğer bir yapının geçiş hali olması isteniyorsa yalnızca bir sanal frekansın bulunması kâfidir. Ancak, bu yapının reaktant ve ürün ile ilgisi olmayabilir. Bu karmaşaya karşın geliştirilen en iyi yöntem “Intrinsic Reaction Coordinate (IRC) metodudur [51]. Bu metot ile başlangıç yapısından başlanarak reaktan ve ürünlerin her iki geçiş yolundaki yapılarının geometri ve enerjileri hesaplanır. Böylece, iki minimum nokta birleştirilir ve daha önce bulunan geçiş halinin bu reaksiyon yolu ile ilişkisi kolayca gözlenebilir. Bazı durumlarda iki nokta farklı reaksiyon koordinatları ile birleştirilebilir. Bu durumda birden fazla geçiş hali olması mümkündür. IRC hesabıyla bulunan yapılar en düşük enerjili halleri ile veri dosyasına işlenir. Bütün geçiş halleri tespit edildikten sonra sıfır noktası titreşim enerjileri de eklenerek izomerizasyon için gerekli enerji bariyerleri hesaplanabilir.

3. ARAÇLAR VE YÖNTEMLER

1- ve 2-silaallen bileşiklerinin sentezinde kullanılabilecek olan Doering-Moore-Skattebol reaksiyon mekanizmasına göre teorik olarak metodlarla incelenmiş ve buna ilişkin optimize edilmiş moleküllerin geometrik verileri, izomerizasyonlar için gerekli enerji bariyerleri çeşitli seviyelerde hesaplanmıştır. Bu amaçla, aşağıdaki bilgisayar programları ve donanımları kullanılmıştır.

3.1. Kullanılan Bilgisayar Programları

Bu çalışmada, Gauss View 3.0 ve GAUSSIAN03W bilgisayar programları kullanılmıştır [52]. Gauss View 3.0 adlı bilgisayar programının yardımıyla, çalışılan moleküllerin geometrileri hazırlanmış ve elde edilen moleküllerin simülasyonları irdelenmiştir. GAUSSIAN03W paket programı yardımıyla da, ilgili teorik hesaplamalar gerçekleştirilmiştir.

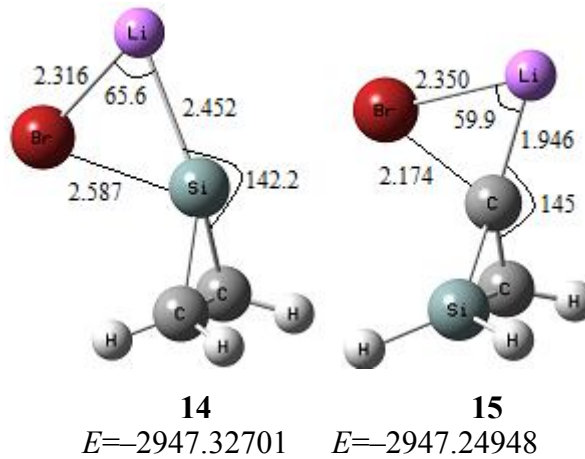
3.2. Kullanılan Bilgisayar Donanımları

Intel C2DUO E6400 2.13 GHz 1066 MHz 2 MB 64 BIT 775 pin işlemci, 2 GB DDR2 800MHz bellek, 74GB Western Dijital 1500 RPM SATA2 16 Cache sabit diske sahip bir masaüstü bilgisayarı hesaplamalarda kullanılmıştır.

4. TARTIŞMA ve SONUÇ

Daha önceki bölümlerde çeşitli teorik hesaplama yöntemleri anlatılmıştı. Öncelikle çalışmamız için en uygun yöntem, literatür verilerinden yararlanılarak tespit edilmeye çalışıldı. Bu amaçla, daha önce yapılmış olan deneysel-teorik verilerin karşılaştırıldığı çalışmalar tarandı. Bu çalışmalar genel anlamda, bağ uzunlukları, bağ açıları, titreşim frekansları vb. deneysel ve teorik olarak karşılaştırma yapılan sistemleri içermektedir. Böylece en uygun yöntemler seçilmiştir ve diğer yöntemler ile karşılaştırmaları yapılmıştır.

4.1. Silasiklopropilidenoid Yapıları



Şekil 22. Silasiklopropiliden-LiBr kompleks karbenoidlerin (**14** ve **15**) geometrik yapıları ve enerjileri (E, au). Bağ uzunluğu angstrom (Å) bağ açısı derece cinsinden B3LYP/6-31G(d) teori seviyesinde hesaplanmıştır.

1,1-dibromosiliran ve 2,2-dibromosiliran, metillityum ile lityum-brom yer değiştirme reaksiyonu üzerinden sırasıyla, 1-bromo-1-lityosiliran (**14**) ve 2-bromo-2-lityosiliran (**15**) bileşimini oluşturmak için tepkime verebilir. Bu tepkimelerin sonucu olarak, Şekil 22 'de verilen en kararlı konformasyonlara sahip **14** ve **15** numaralı bileşiklerin B3LYP/6-31G(d) teori seviyesinde konformasyon optimizasyonlarını belirlendi. Optimize ettiğimiz bileşiklerin enerji değerlerinden anlaşılıyor ki, **14** numaralı bileşik 48.7 kcal/mol enerji ile **15** numaralı bileşikten daha karardır. Yapısal veriler, lityum ve brom iyonlarının siliran halkası üzerinde aynı tarafta

konumlandığını, C-Br bağının lityum ile köprülendiğini ve karben merkezindeki tüm lignantların bir huni şeklinde olduğunu göstermektedir. **14** ve **15** numaralı bileşiklerin geometrik yapıları distorted-tetrahedron koordinasyonundadır. Bu moleküllerin önemli yapısal verileri Çizelge 1 de verilmektedir. Çizelgede, [%] işaretinin pozitif değerde olması bağdaki uzamayı, buna karşın [%] işaretinin negatif değerde olması referans bağ uzunlukları ile kıyaslanınca kısalmayı göstermektedir. Bu işlem, referans bağ uzunluğu ve hesaplanan bağ uzunluğu arasındaki matematiksel bir ifade ile açıklanır.

$$[\%] \text{ Uzama/Kısalma} = \frac{\text{Hesaplanan Bağ Uzunluğu} - \text{Referans Bağ Uzunluğu}}{\text{Referans Bağ Uzunluğu}} \cdot 100$$

Bu uygulamaya bir örnek gösterilecek olursa; H₃Si-Br bağ uzunluğu B3LYP/6-31G teori seviyesinde 2.229 Å olarak hesaplanmıştır. Buna karşın **14** numaralı bileşik için Si-Br bağ uzunluğu aynı teori seviyesinde 2.587 Å olarak bulunmuştur. Bu değerler aşağıdaki şekilde karşılaştırılmıştır.

$$[\%] \text{ Uzama/Kısalma} = \frac{2.587 \text{ \AA} - 2.229 \text{ \AA}}{2.229 \text{ \AA}} \cdot 100 = \% 16.1$$

14 ve **15** numaralı bileşiklerin Li-Br bağ uzunlukları referans Li-Br uzunluğu (2.176 Å) ile karşılaştırılınca bağ uzaması sırasıyla %6.7 ve %8.3 arasındadır. Karbon analoguna benzer olarak [17], **15** numaralı bileşiğin karben merkezindeki hesaplanan C(2)-Li bağ uzunluğu 1.946 Å 'dur. Dahası, **14** numaralı bileşikteki Si(1)-Li bağ uzunluğu 2.452 Å olarak hesaplanmıştır. Eğer bu değer H₃C-Li yapısındaki C-Li (1.980 Å) ve H₃Si-Li yapısındaki Si-Li (2.473 Å) bağ uzunlukları ile karşılaştırılırsa, **14** ve **15** numaralı karbenoid bileşiklerinin yapısında çok az bir değişme olduğunu görülmektedir. Ancak, C(2)-Br ve Si(1)-Br bağ uzunlukları, referans H₃C-Br (1.965 Å) ve H₃Si-Br (2.229 Å) bağ uzunluklarıyla karşılaştırılınca

sırasıyla %10.6 (**15** numaralı bileşik için minimum değer) ve %16.1 (**14** numaralı bileşik için maksimum değer) değerine bir uzaman bulundu. Bu değerler, çalışılan karbenoid yapıları üzerindeki bağ uzamalarından en yüksekinin Si(1)-Br bağı olduğunu göstermektedir. Bağ uzaması ve kısalmasına dair çeşitli teori ve düzeylerde yapılan hesaplamalar Ek 'ler kısmında, Çizelge A.1 başlığı altında verilmiştir.

Çizelge 1. **14** ve **15** Numaralı Bileşiklerdeki Hesaplanan Bağ Uzunlukları d (Å) ve Bağ Uzamaları [%]. Bağların Uzama Verileri B3LYP/6-31G(d) Teori Seviyesinde Hesaplanan H_3Si-Br (2.229 Å)^a, H_3Si-Li (2.473 Å)^b, $Li-Br$ (2.167 Å)^c, H_3C-Br (1.965 Å)^d ve H_3C-Li (1.980 Å)^e Bağ Uzunlukları ile Karşılaştırılarak Bulunmuştur.

	Si(1)-Br		Si(1)-Li		Li-Br	
	$d(A^\circ)$	Uzama ^a (%)	$d(A^\circ)$	Uzama ^b (%)	$d(A^\circ)$	Uzama ^c (%)
14	2.587	16.1	2.452	-0.85	2.316	6.88
	C(2)-Br		C(2)-Li		Li-Br	
	$d(A^\circ)$	Uzama ^d (%)	$d(A^\circ)$	Uzama ^e (%)	$d(A^\circ)$	Uzama ^c (%)
15	2.174	10.6	1.946	-1.72	2.350	8.44

Alternatif olarak, **14** ve **15** numaralı bileşiklerdeki çeşitli bağlarının NBO analizleri ile hesaplanan Wiberg bond orders (WBO) [59] değerleri Çizelge 2 de verilmektedir. NBO analizi (Natural Bond Orbital Analysis) molekülde içindeki bütün atomların etkileşimlerini göstermek amacıyla kullanılan bir metottur. Atomların yükleri, hibritleşmeleri, polarlaşmaları, vb. gibi birçok veriyi NBO analizleri sonucunda elde edebiliriz. WBO (Wiberg Bond Orders) ise NBO analizi ile yapılabilen ve atomlar arasındaki kovalent bağ etkileşimini farklı bir pencereden görmemizi sağlayan hesapsal bir analiz yöntemidir. Örneğin; WBO analizi sonucunda ilgili iki atom arasındaki bağ değeri bir ise bir adet kovalent bağ vardır. Eğer birden düşük ise bağ zayıflığını yüksek ise bağın kuvvetliliğini gösterir. İki civarında bir değer ilgili atomlar arasında bir ikili bağın olduğuna işaretir. Sonuçlar, **15** numaralı bileşiğin C(2)-Br bağının 0.838 'lik yüksek WBO değerinden dolayı kuvvetli bir kovalent bağa sahip olduğunu belirtmektedir. Buna karşın, **14** numaralı bileşiğin Si(1)-Br bağının 0.580 'lik WBO değeri zayıf bir kovalent bağa sahip

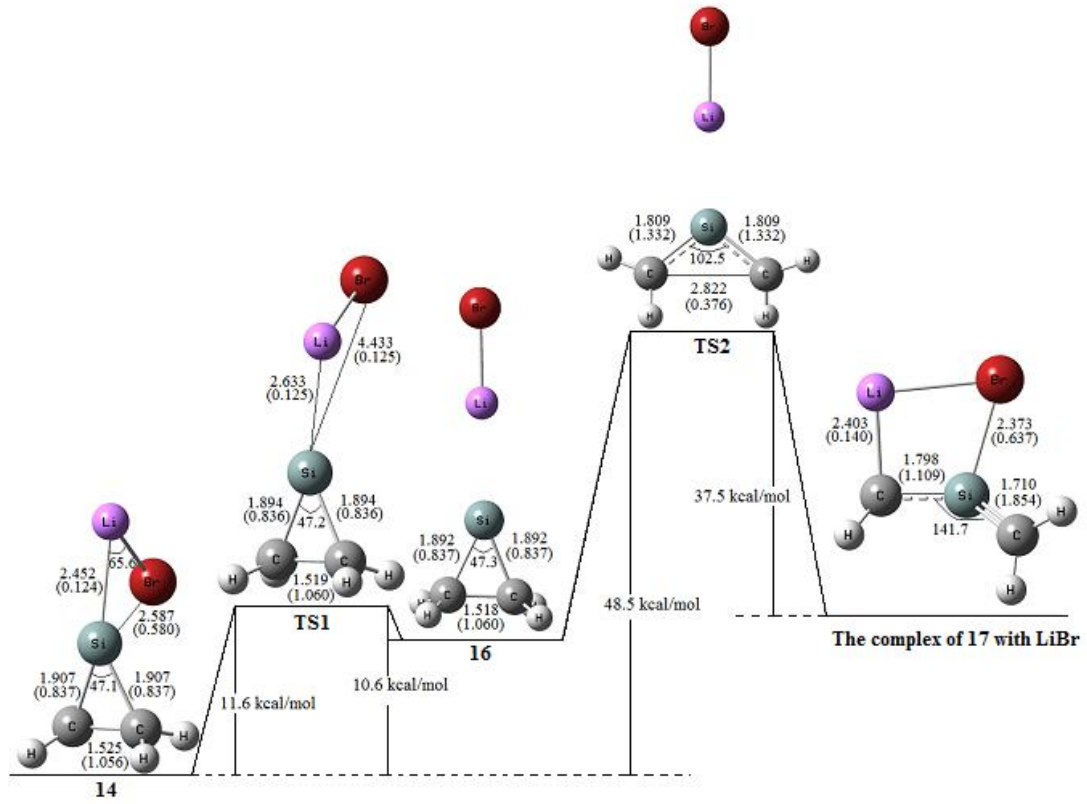
olduğunu göstermektedir. Buna ek olarak, Si(1)-Li ve C(2)-Li bağları sırasıyla 0.124 ve 0.101 'lik çok düşük WBO değerlerinden ötürü kovalent yerine iyonik karaktere sahiptir.

Çizelge 2. 14 ve 15 Numaralı Bileşiklerden Silaallen Bileşiklerine Doğru B3LYP/6-31G(d) Teori Seviyesinde Hesaplanan Wiberg Bond Order (WBO) değerleri.

	Si(1)-Br	Si(1)-Li	Li-Br
14	0.580	0.124	0.121
TS1	0.075	0.125	0.255
16	0.026	0.125	0.282
TS2	0.014	0.132	0.279
	C(2)-Br	C(2)-Li	Li-Br
15	0.838	0.101	0.092
TS3	0.426	0.096	0.137

4.2. Silasiklopropilidenoid Yapılarının Halka Açılması

Bu çalışmada, 1-bromo-1-lityosiliran (**14**) ve 2-bromo-2-lityosiliran (**15**) bileşiklerinin reaktiviteleri üzerine iki önemli durum düşünülecektir. Sonuçlar Lityum ve Brom iyonlarının karben reaktivitesi üzerine etkilerinden elde edilecektir. Buna karşın serbest siklopropiliden bileşiklerinin hesaplamaları karben kimyasının açıklanmasında yardımcı olacaktır.



Şekil 23. 1-bromo-1-lityosiliran (**14**) Bileşiğinin 2-silaallen-LiBr (**17**) Kompleksine “basamak basamak (stepwise)” Halka Açılmasının B3LYP6-31G(d) Seviyesinde Hesaplanan Reaksiyon Yolu. Bağ Uzunlukları ve Açıları Sırasıyla Angstrom ve Derece Olarak, WBO Değerleri Parantez İçerisinde Verilmektedir.

Lityum bromosilasiklopropilidenoidlerin silaallen bileşiklerine halka açılma reaksiyonu için iki yol düşünülebilir: Bunlardan biri serbest siklopropiliden ara ürünü ile “basamak basamak (stepwise)” diğeri ise “konserted (concerted)”

tarzındadır. 1-bromo-1-lityosiliran (**14**) bileşiğinin stepwise halka açılması için gerekli enerji değerleri Şekil 23 'de gösterilmektedir. **14** numaralı bileşikten LiBr eliminasyonu basamak basamak (stepwise) halka açılma reaksiyonunun ilk basamağıdır ve bu açılma Si-Br bağ kırılımının gerçekleştiği **TS1 (14→16)** geçiş basamağı ile kolayca başlar. Daha sonra karbenoid (**14**) pozitif yüklü lityumun karben üzerindeki ortaklaşmamış elektron çifti ile etkileşime giren silikon-lityum kompleksine (**16**) düzenlenir. B3LYP/6-31G(d) teori seviyesinde **14**, **TS1** ve **16** kodlu bileşikler için hesaplanan karbenik silikon üzerindeki doğal atomik yükler (Natural Atomic Charges) sırasıyla +0.443, +0.791 ve +0.815 'dir. Bu sonuçlar **14** numaralı bileşikten brom iyonunun uzaklaşması ile silikon atomunun elektrofilik karakterinin arttığını göstermektedir. **14** numaralı karbenoid bileşiğinin **16** numaralı bileşiğe izomerizasyonu için çeşitli seviyelerde (B3LYP/6-31G(d), B3LYP/6-31+G(d,p), MPW1PW91/6-31+G(d,p), ve MP2/6-31+G(d,p)) hesaplanan enerji bariyerleri sırasıyla 11.6, 12.6 ve 14.8 kcal/mol 'dür. Buna karşın **16** numaralı bileşiğin geri reaksiyonu için aynı seviyelerde hesaplanan enerji bariyerleri sırasıyla 1, 0.7 ve 0.8 kcal/mol 'dür. Düşük geri reaksiyon enerji bariyerleri çok ılıman koşullarda (örneğin düşük sıcaklıklarda) bile **16** numaralı bileşiğin hızlı bir düzenlenmeye girip **14** numaralı bileşiğe geçişin mümkün olduğunu göstermektedir. Bir sonraki basamakta, üç üyeli halka 2-silaalle-LiBr kompleksine (**TS2 (16→17)**) B3LYP6-31G(d) teori seviyesinde 37.9 kcal/mol gibi yüksek bir aktivasyon enerjisini geçerek açılır. **14** numaralı yapıdan **TS2** kodlu yapıya geçiş için gerekli toplam enerji 48.5 kcal/mol ile çok yüksektir. **16** numaralı bileşiğin **17** numaralı bileşiğe halka açılma reaksiyonunun karbon analogu ile karşılaştırmasında metilen gruplarının basit bir disrotasyon hareketini izlediği görünmektedir. Siklopropiliden bileşiğinin allene halka açılma reaksiyonu da metilen gruplarının disrotasyon hareketi ile başlar. Ancak, bu geometri değişimlerine rağmen allen bileşiğinin en son hali düzlemsel (linear) olmalıdır [17,60]. Siklopropiliden bileşiğinden allen bileşiğine geçişi için 2.3 kcal/mol enerji gerekmektedir. Ancak, bu durumda reaksiyon 47.0 kcal/mol ile yüksek derecede ekzotermiktir (B3LYP6-31G(d)) [17].

14 numaralı bileşiğin basamak basamak (stepwise) halka açılma reaksiyonu için, **TS1** ve **TS2** kodlu bileşiklerin NBO analizleri ile hesaplanan WBO değerleri de Şekil 23 üzerinde parantez içerisinde verilmiştir. **TS1** numaralı yapının

sonuçlarından Si(1)-Br bağ kırılmasının gerçekleşmesi ve siklopropan kısmındaki silikon-karbon bağlarının az bir miktar güçlendiğini çıkarabiliriz. Dahası, **TS2** kodlu yapı için Si(1)-C(2) ve Si(1)-C(3) bağlarının WBO değerleri 1.322 'ye eşittir. Bu değer ilgili atomlar arasında bir π -bağı oluşumunu göstermektedir. Buna karşılık, C(2)-C(3) bağının WBO değeri 0.376 'dır. Burada da C(2) ve C(3) atomları arasındaki σ -bağının kırıldığı gözlenmektedir.

Çizelge 3. Serbest Silasiklopropiliden ve Silasiklopropilidenoid Silaallen Bileşiklerine Konserted (Concerted) ve Basamak Basamak (Stepwise) Halka Açılmaları İçin Hesaplanan Enerji Bariyerleri ((B3LYP/6-31G(d), B3LYP/6-31+G(d,p) (parantez içerisinde) ve MPW1PW91/6-31+G(d,p) (Altı çizili), MP2/6-31+G(d,p) (Parantez İçerisinde ve Altı Çizili) Teori Seviyelerinde).

		<i>Basamak Basamak</i>		<i>Konserted</i>		<i>Serbest Karben</i>
	TS1^a	16	TS2^a	TS3^b		TS4^a
14	11.6/(12.6)/ <u>17.0/(14.8)</u>	10.6/(11.9)/ <u>16.3/(14.0)</u>	48.5/(49.6)/ <u>60.7/(57.1)</u>	-		43.7/(42.7)/ <u>49.0/(47.3)</u>
15	-	-	-	1.2/(1.7)/ <u>5.5/(5.2)</u>		-

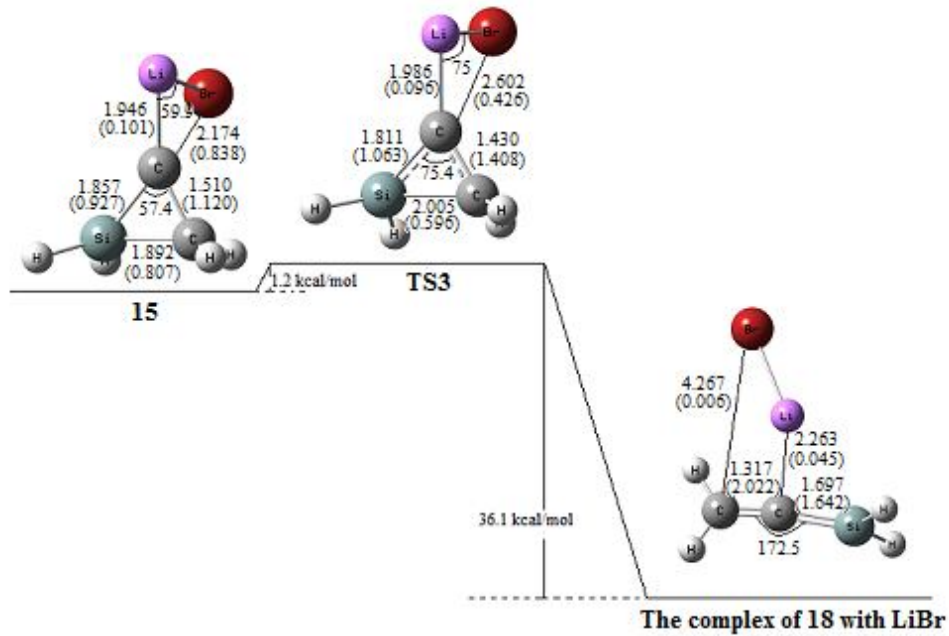
^a 14 numaralı bileşik ile ilgili kcal/mol cinsinden enerjiler.

^b 15 numaralı bileşik ile ilgili kcal/mol cinsinden enerjiler.

^c Potansiyel enerji yüzeyinde optimize edilemeyen bileşikler.

Bu çalışmada, 2-bromo-lityosiliran (**15**) bileşiğinin basamak basamak halka açılması da incelenmiştir. Ancak, basamak basamak halka açılmasına dair lokal minimaların B3LYP/6-31G(d), B3LYP/6-31+G(d,p), MPW1PW91/6-31+G(d,p) ve MP2/6-31+G(d,p) gibi çeşitli teori seviyelerinde hesaplamaları sonucunda bu yapının ilgili allene konserted mekanizma ile geçtiği gözlenmiştir. Çizelge 3 de verilen kesik çizgi (-) bu yapıların uygun optimizasyonlarının bulunamadığını ve bunun neticesinde enerji bariyerlerinin hesaplanamadığını göstermektedir. **15** numaralı bileşik için 1-silaallen bileşiğinin oluşumunun serbest karben ara ürünü olmadan karbenoid bileşiğinin allen bileşiğine **TS3** kodlu yapı üzerinden konserted

mekanizma üzerinden geçiş yaptığı hesaplanmıştır (Şekil 24). **TS3** kodlu yapıda Si(1)-C(3) bağının WBO değeri 0.596 ile çok düşüktür ve bu değer bize Si(1) ve C(3) atomları arasında çok zayıf bir kovalent bağ olduğunu göstermektedir. Buna karşın, Si(1)-C(2) ve C(2)-C(3) bağlarının WBO değerleri sırasıyla 1.06 ve 1.408 'dir. Bu verilerden de birbirine bağlı olan bu atomlar arasında bir π -bağı oluşumu gözlenmektedir. Dahası, **15** numaralı bileşiğin 1-silaallen-LiBr (**18**) bileşiğine konserted halka açılma reaksiyonu için hesaplanan reaksiyon bariyeri 1.2 kcal/mol ile çok düşüktür. Ancak bu durum da reaksiyon B3LYP/6-31G(d) teori seviyesinde hesaplanan 36.1 kcal/mol 'lük enerji ile eksotermiktir.



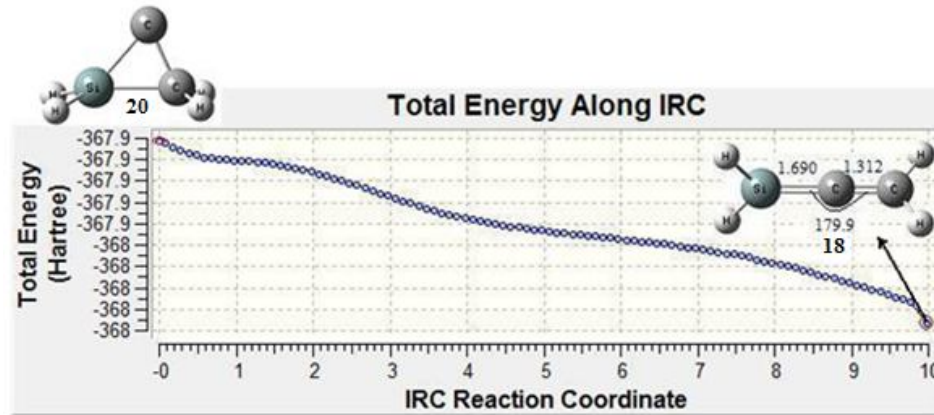
Şekil 24. 2-bromo-2-lityosiliran (**15**) Bileşiğinin 2-silaallen-LiBr (**18**) Kompleksine “konserted (concerted)” Halka Açılmasının B3LYP6-31G(d) Seviyesinde Hesaplanan Reaksiyon Yolu. Bağ Uzunlukları ve Açıları Sırasıyla Angstrom ve Derece Olarak, WBO Değerleri Parantez İçerisinde Verilmektedir.

1-bromo-1-lityosiliran (**14**) bileşiğinin konserted halka açılma reaksiyonu için uygun geçiş hali bulunamamıştır. Bunun yerine **TS2** kodlu yapı B3LYP/6-31G(d), B3LYP/6-31+G(d,p), MPW1PW91/6-31+G(d,p) ve MP2/6-31+G(d,p) gibi farklı teori seviyelerinde saptanmış ve karakterize edilmiştir. IRC hesaplamaları sonucunda **TS3** kodlu yapı ile 2-silaallen-LiBr kompleksi arasında herhangi bir bağıntı tespit edilememiştir. Apeloig'in sonuçları gibi [42], 1-silaallen (**18**)

bileşiminin 2-silaallen (**17**) bileşiminden enerji bakımından MP2/6-31G(d,p) seviyesinde 14.8 kcal/mol daha kararlı olduğunu bulduk. Bu sonuç beklide silikon atomunun çoklu bağlara karşı düşük yeterlilikte olduğunu göstermektedir.

4.3. Serbest Karben ve Serbest Silasiklopropiliden Yapılarının Halka Açılması

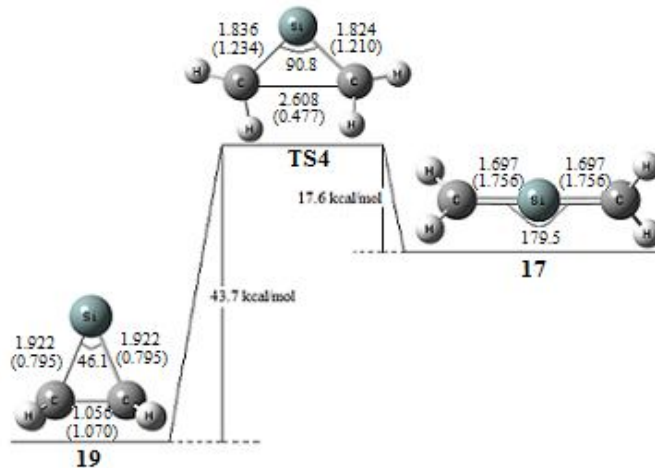
Alternatif olarak, 1- ve 2-silaallen bileşiklerinin halka açılma reaksiyonları sırasıyla serbest karben (**20**) ve serbest silasiklopropiliden veya 1-siliraniliden (**18**) bileşiminden gerçekleşebilir (Şekil 25 ve 26). **20** numaralı bileşimin geometri optimizasyonu HF/3-21G teori seviyesinde Gordon tarafından yayınlanmış olmasına rağmen [41], bütün teori seviyelerinde yapmış olduğumuz hesaplamalarda potansiyel enerji yüzeyinde **20** numaralı bileşime ait hiçbir lokal minima elde edilememiştir. Bunun yerine bütün denemeler sonucunda **20** numaralı yapının direk olarak 1-silaallen (**18**) bileşimine izomerizasyonunun gerçekleştiğini gözlemledik. Buna bağlı olarak, IRC hesaplamaları ile **20** numaralı bileşimin **18** numaralı bileşime izomerizasyonunda hiçbir geçiş halini tespit edilememektedir (Şekil 25). Buda **20** numaralı bileşimin **18** numaralı bileşime dönüşümünde kayda değer bir enerji bariyerinin olmadığını göstermektedir.



Şekil 25. B3LYP/6-31G(d) seviyesinde **18** numaralı bileşimin IRC plot hesaplaması.

Silasiklopropiliden (**19**) bileşiminin kimyasına dair çeşitli deneysel ve teorik çalışmalar yapılmıştır [44,45,61]. Mairer ve çalışma arkadaşları ilk olarak 10 K⁰'de etilen ile silikon atomunun reaksiyonundan **19** numaralı bileşimin matriks-

izolasyonunu yayınlamışlardır. Bu yapı IR spektrum analizini ile karşılaştırılarak ve B3LYP/6-31G(d,p) seviyesinde DFT hesaplamaları elde edilerek tanımlanmıştır. Örneğin, **19** numaralı bileşikte C(2)-C(3) bağının gözlenen ve hesaplanan simetrik gerilme frekansı sırasıyla 1011.9 ve 1029 cm^{-1} 'dir [44]. Biz bu değerleri B3LYP/6-31G(d), B3LYP/6-31+G(d,p), MPW1PW91/6-31+G(d,p) ve MP2/6-31+G(d,p) teori seviyelerinde sırasıyla 1065.3, 1046.5, 1071.6 ve 1083.9 cm^{-1} olarak bulduk. Özellikle B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde bulduğumuz değer deneysel C(2)-C(3) gerilme frekansına diğerlerine nazaran çok yakındır. Singlet silasiklopropiliden (**19**) bileşiği 42.9 kcal/mol enerji ile triplet halinden daha karardır. **19** numaralı bileşik için, halka açılması 2-silaallen (**17**) bileşiğini vermektedir. Bunun için gerekli enerji bariyerleri B3LYP/6-31G(d), B3LYP/6-31+G(d,p), MPW1PW91/6-31+G(d,p) ve MP2/6-31+G(d,p) teori seviyelerinde hesaplanmış ve sırasıyla 43.7, 42.7, 49.0 ve 47.3 kcal/mol olarak bulunmuştur. Görüldüğü gibi **19** numaralı bileşiğin halka açılması için geçmesi gereken enerji bariyeri oldukça yüksektir. Buna karşın, **19** numaralı bileşiğin karbon analogunda halka açılması için gerekli enerji bariyeri 7.0 kcal/mol 'den düşüktür. Bu yüzden, silasiklopropiliden ve siklopropiliden bileşiklerindeki yapı ve halka açılmasına dair karşılaştırmalar, karbon kimyasının düşük koordinasyonlu silikon bileşiklerinin özelliklerinin belirlenmesi hususunda çok zayıf kaldığını göstermektedir.



Şekil 26. **19** Numaralı Bileşiğin 2-silaallen (**17**) Bileşiğine Halka Açılmasının B3LYP6-31G(d) Seviyesinde Hesaplanan Reaksiyon Yolu. Bağ Uzunlukları ve Açıları Sırasıyla Angstrom ve Derece Olarak, WBO Değerleri Parantez İçerisinde Verilmektedir.

Özet olarak, 1-bromo-1-lityosiliran (**14**) bileşiği 2-silaallen-LiBr bileşiğine serbest silasiklopropiliden ara ürünü üzerinden basamak basamak (stepwise) halka açılma reaksiyonu üzerinden gerçekleştirilebilir. Buna karşın 2-bromo-2-lityosiliran (**15**) bileşiği 1-silaallen-LiBr bileşiğine konserted (concerted) halka açılma reaksiyonu üzerinden gerçekleşir. **20** numaralı bileşiğe dair elektronik olarak kullandığımız teori seviyelerinde hiçbir minima tespit edilememiş ve kararsız olduğu sonucuna varılmıştır. Halka açılması için gerekli enerjinin dikkate alınmadığı varsayılarak, halka açılma reaksiyonunun direk olarak gerçekleştiği gözlenmiştir. Bunun aksine, silasiklopropiliden (**19**) bileşiği kararlı olarak elde edilmiş ve 2-silaallen bileşiğine izomerizasyon için gerekli enerji bariyerinin çok yüksek olduğu sonucuna varılmıştır [63].

EKLER

Ek A: B3LYP/6-31G(d), B3LYP/6-31+G(d,p), MPW1PW91/6-31+G(d,p) ve MP2/6-31+G(d,p) metotları ile hesaplanan minima ve geçiş hallerinin geometrik verileri.

Çizelge A.1. B3LYP/6-31G(d), B3LYP/6-31+G(d,p), MPW1PW91/6-31+G(d,p) ve MP2/6-31+G(d,p) metotları ile hesaplanan **14** ve **15** numaralı bileşiklerin bazı bağ uzama ve kısalma değerleri.

Molekül Numarası	Teori ve Düzey	Bağ Yapan Atomlar					
		Si(1)-Br		Si(1)-Li		Li-Br	
		d(A°)	Uzama ^a (%)	d(A°)	Uzama ^b (%)	d(A°)	Uzama ^c (%)
14	B3LYP/6-31G(d)	2.587	16.1	2.452	-0.85	2.316	6.8
	B3LYP/6-31+G(d,p)	2.587	15.5	2.457	-0.72	2.347	6.9
	MPW1PW91/6-31+G(d,p)	2.517	13.3	2.446	-1.25	2.366	7.7
	MP2/6-31+G(d,p)	2.535	13.5	2.486	-0.56	2.386	7.3
15		Bağ Yapan Atomlar					
		C(2)-Br		C(2)-Li		Li-Br	
		d(A°)	Uzama ^a (%)	d(A°)	Uzama ^b (%)	d(A°)	Uzama ^c (%)
	B3LYP/6-31G(d)	2.174	10.6	1.946	-1.72	2.350	8.44
	B3LYP/6-31+G(d,p)	2.155	9.7	1.944	-2.1	2.406	9.6
	MPW1PW91/6-31+G(d,p)	2.078	7.1	1.942	-1.9	2.426	10.4
MP2/6-31+G(d,p)	2.054	5.4	1.976	-1.8	2.480	11.6	

Referans Bağ Uzunlukları

	Si-Br	Si-Li	Li-Br	C-Br	C-Li
B3LYP/6-31G	2.229	2.473	2.169	1.967	1.980
B3LYP/6-31+G(d,p)	2.239	2.475	2.195	1.963	1.985
MPW1PW91/6-31+G(d,p)	2.220	2.477	2.196	1.939	1.981
MP2/6-31+G(d,p)	2.232	2.500	2.222	1.947	2.013

Çizelge A.2. B3LYP/6-31G(d), B3LYP/6-31+G(d,p), MPW1PW91/6-31+G(d,p) ve MP2/6-31+G(d,p) metotları ile hesaplanan **14**, **16**, **17-LiBr**, **TS1**, **TS2** numaralı bileşiklerin geometrik verileri.

Molekül numarası	Bağ uzunluk ve açıları	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-31+G(d,p)	MPW1PW91/6-31+G(d,p)	MP2/6-31+G(d,p)
14	C ² -C ³	1.525	1.530	1.523	1.524
	C ² -Si ¹	1.907	1.905	1.895	1.898
	C ³ -Si ¹	1.907	1.905	1.895	1.898
	Si-Li	2.452	2.457	2.446	2.486
	Si-Br	2.587	2.587	2.517	2.535
	Si-Li-Br	65.6	65.1	63.05	62.6
	C ² -Si ¹ -C ³	47.1	47.3	47.4	47.3
TS1	C ² -C ³	1.519	1.523	1.516	1.518
	C ² -Si ¹	1.894	1.890	1.879	1.882
	C ³ -Si ¹	1.894	1.890	1.879	1.882
	Si-Li	2.633	2.678	2.694	2.709
	Si-Br	4.433	4.640	4.685	4.667
	C ² -Si ¹ -C ³	47.2	47.5	47.5	47.5
	16	C ² -C ³	1.518	1.522	1.516
C ² -Si ¹		1.892	1.890	1.878	1.881
C ³ -Si ¹		1.892	1.890	1.878	1.881
C ² -Si ¹ -C ³		47.3	47.5	47.6	47.6
TS2	C ² -C ³	2.822	2.826	2.789	2.835
	C ² -Si ¹	1.809	1.810	1.805	1.804
	C ³ -Si ¹	1.809	1.810	1.805	1.804
	C ² -Si ¹ -C ³	102.5	102.6	101.2	103.5
17-LiBr	C ² -Si ¹	1.798	1.795	1.787	1.798
	C ³ -Si ¹	1.710	1.712	1.707	1.710
	C ² -Li	2.043	2.046	2.046	2.043
	Si-Br	2.373	2.369	2.338	2.373
	C ² -Si ¹ -C ³	141.7	142.05	142.4	141.7

Çizelge A.3. B3LYP/6-31G(d), B3LYP/6-31+G(d,p), MPW1PW91/6-31+G(d,p) ve MP2/6-31+G(d,p) metotları ile hesaplanan **15**, **18-LiBr**, **TS4** numaralı bileşiklerin geometrik verileri.

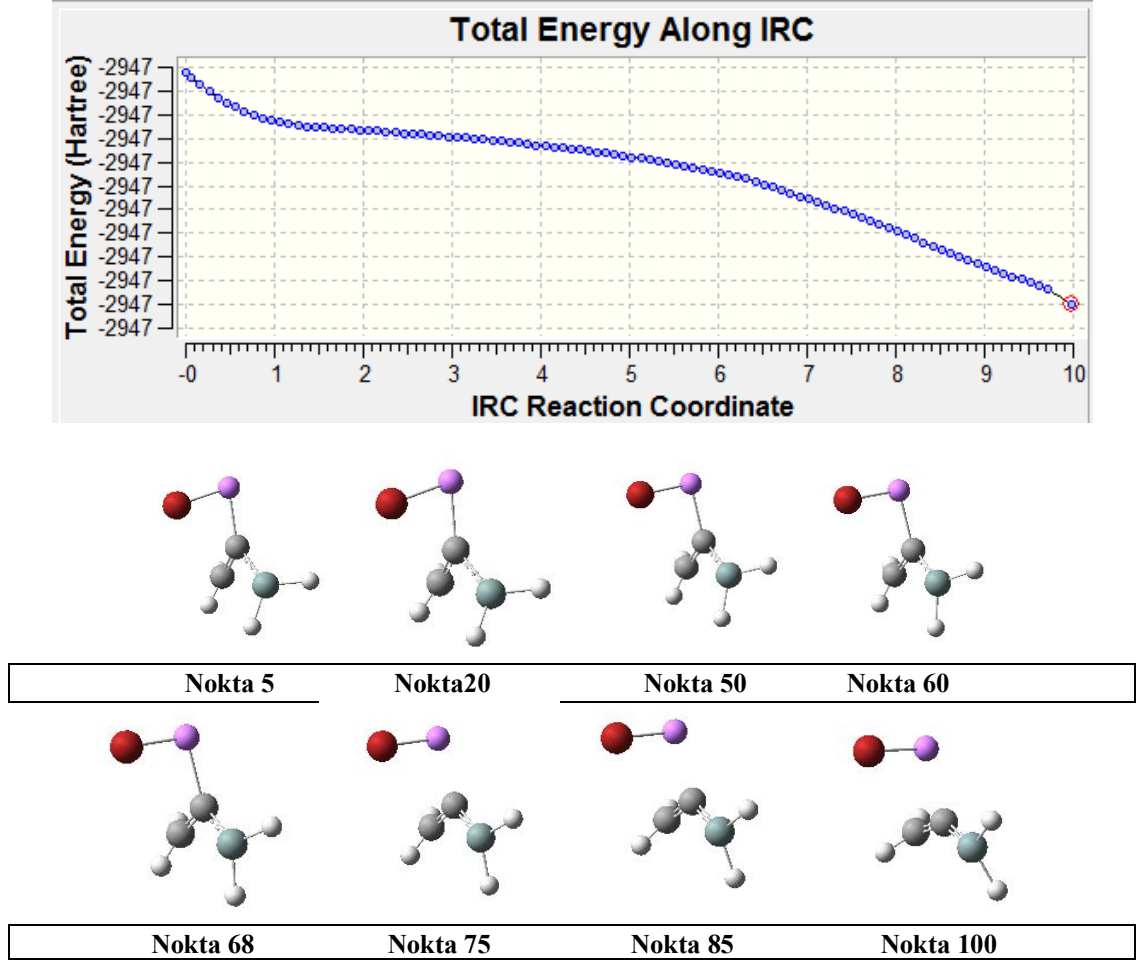
Molekül numarası	Bağ uzunluk ve açıları	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-31+G(d,p)	MPW1PW91/6-31+G(d,p)	MP2/6-31+G(d,p)
15	Si ² -C ³	1.892	1.891	1.879	1.880
	Si ² -C ¹	1.857	1.857	1.849	1.851
	C ³ -C ¹	1.510	1.514	1.516	1.527
	C ¹ -Li	1.946	1.944	1.942	1.976
	C ¹ -Br	2.174	2.155	2.078	2.054
	C ¹ -Li-Br	59.9	58.2	55.4	52.4
	Si ² -C ¹ -C ³	57.4	67.3	67.05	66.8
TS3	Si ² -C ³	2.005	2.018	2.077	2.030
	Si ² -C ¹	1.811	1.809	1.789	1.795
	C ³ -C ¹	1.430	1.425	1.397	1.424
	C ¹ -Li	1.986	1.990	2.018	2.024
	C ¹ -Br	2.602	2.632	2.864	2.520
	C ¹ -Li-Br	75	75.1	83.3	70.1
	Si ² -C ¹ -C ³	75.4	76.1	80.3	77.2
18-LiBr	Si ² -C ¹	1.697	1.699	1.695	1.703
	C ³ -C ¹	1.317	1.318	1.315	1.328
	C ¹ -Li	2.263	2.271	2.301	2.258
	C ³ -Br	4.267	4.178	3.812	4.177
	Si ² -C ¹ -C ³	172.5	172.8	175	174

Çizelge A.4. B3LYP/6-31G(d), B3LYP/6-31+G(d,p), MPW1PW91/6-31+G(d,p) ve MP2/6-31+G(d,p) metotları ile hesaplanan **19**, **17**, **TS4** numaralı bileşiklerin geometrik verileri.

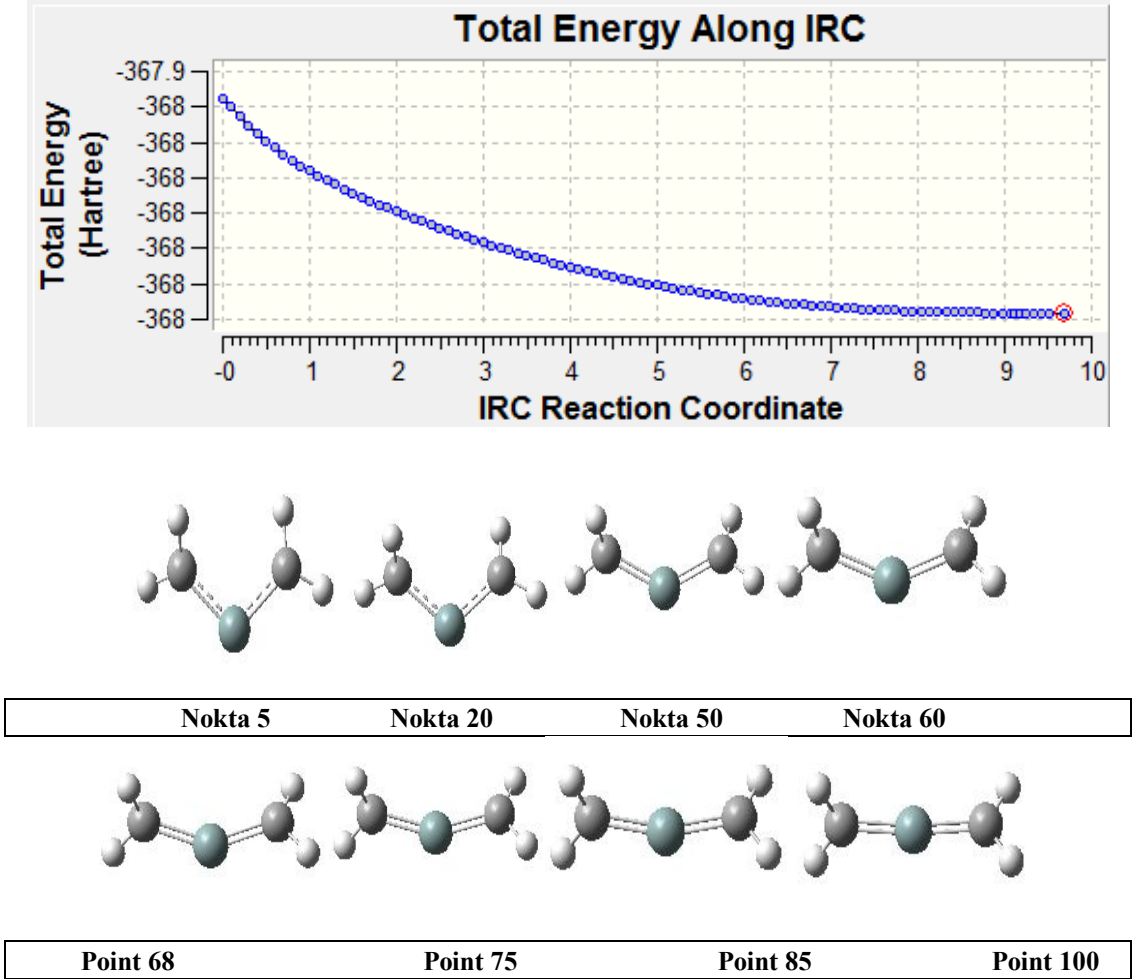
Molekül numarası	Bağ uzunluk ve açıları	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-31+G(d,p)	MPW1PW91/6-31+G(d,p)	MP2/6-31+G(d,p)
19	C ² -C ³	1.506	1.512	1.506	1.507
	C ² -Si ¹	1.922	1.918	1.906	1.909
	C ³ -Si ¹	1.922	1.918	1.906	1.909
	C ² -Si ¹ -C ³	46.1	46.4	46.5	46.5
TS4	C ² -C ³	2.607	2.617	2.604	2.643
	C ² -Si ¹	1.836	1.838	1.827	1.835
	C ³ -Si ¹	1.824	1.824	1.812	1.813
	C ² -Si ¹ -C ³	90.8	91.2	91.3	92.8
17	C ² -Si ¹	1.697	1.698	1.693	1.703
	C ³ -Si ¹	1.697	1.698	1.693	1.703
	C ² -Si ¹ -C ³	179.5	179.6	179.9	179.6

Ek B: B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanan IRC analizi sonuçları.

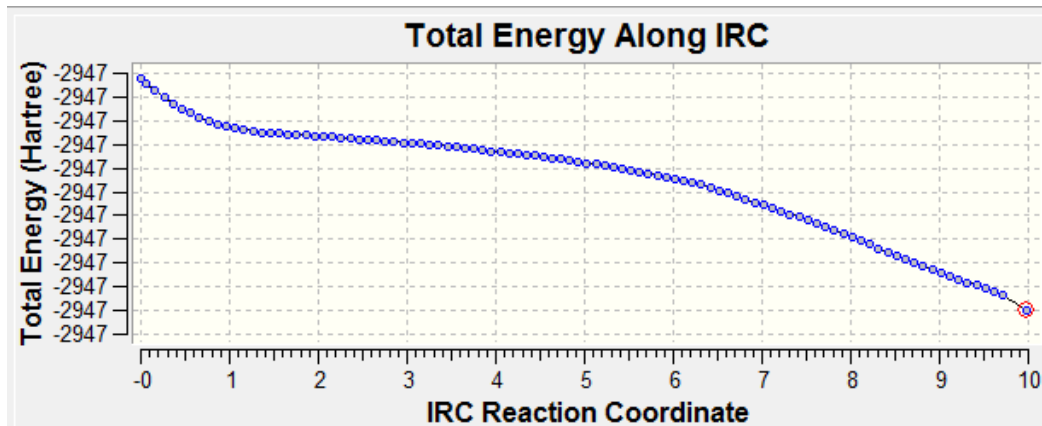
Şekil B.1. B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanan TS2 numaralı bileşik için IRC analizi.

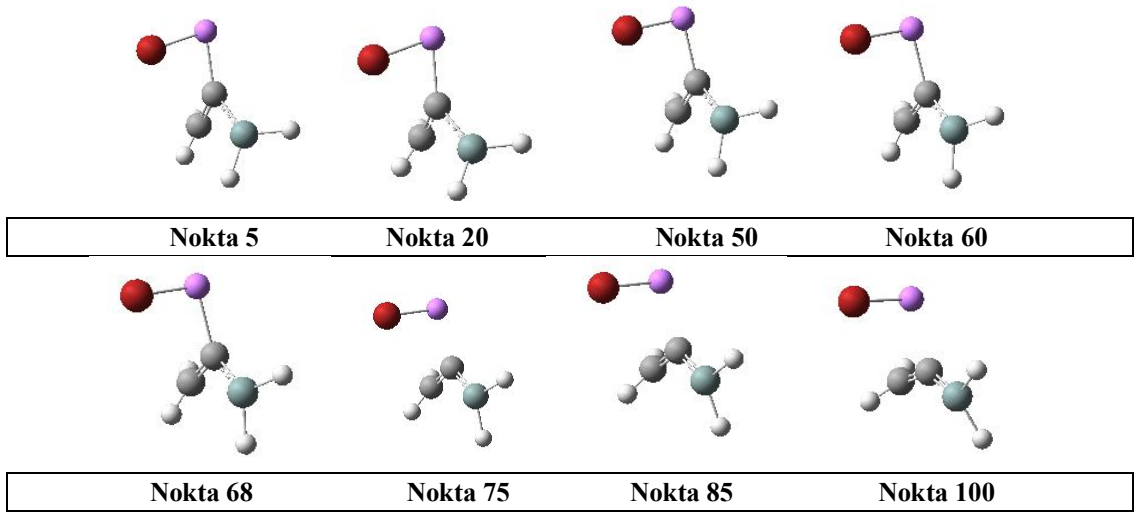


Şekil B.2. B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanan TS4 numaralı bileşik için IRC analizi.

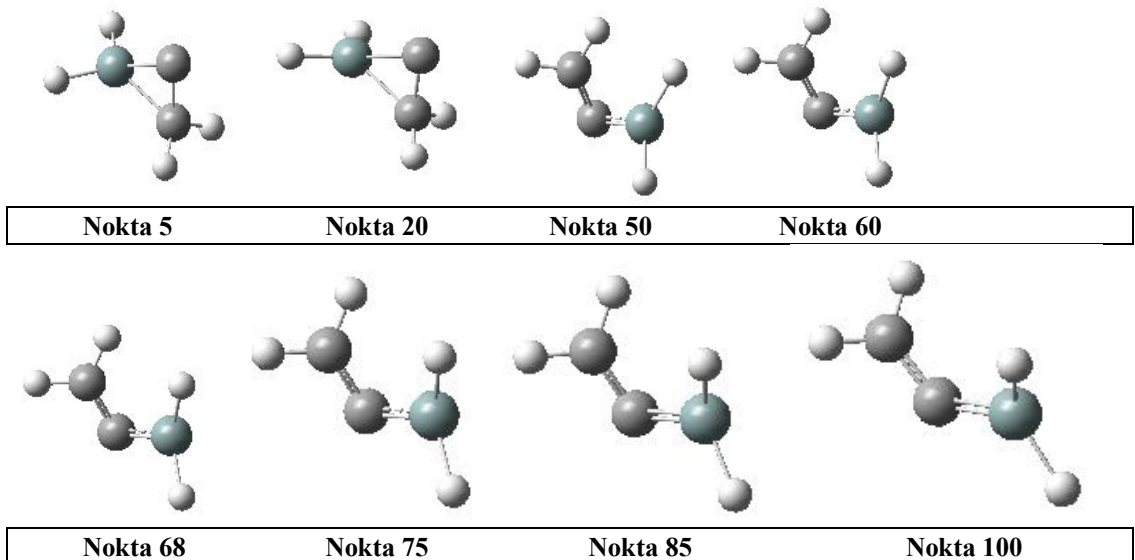
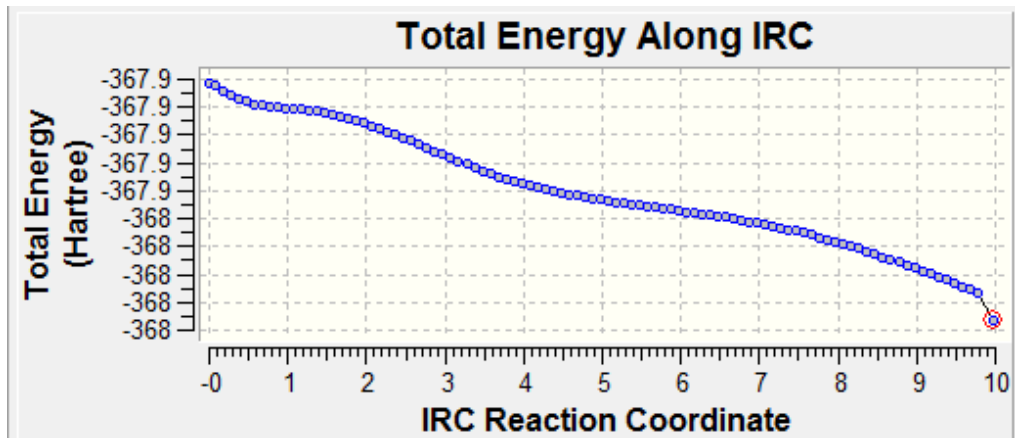


Şekil B.3. B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanan TS3 numaralı bileşik için IRC analizi.





Şekil B.4. B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanan 20 numaralı bileşik için IRC analizi.



Ek C: B3LYP/6-31G(d), B3LYP/6-31+G(d,p) ve MP2/6-31+G(d,p) metotları ile hesaplanan minima ve geçiş hallerinin Kartezyen koordinatları.

Çizelge C.1. B3LYP/6-31G (d) teori seviyesinde hesaplanan **15** numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.

C,1.6471409167,-0.6319489271,-0.7763557098
C,0.7243513703,-0.4466115933,0.4049196062
H,1.3946234837,-0.1754622438,-1.7380856502
H,2.7190064543,-0.5746635386,-0.5765373151
Br,-0.742458153, 1.1435844886,0.18368614
Li,0.4602443408,0.4856866,2.0927399845
Si,0.4311376413,-2.0515564581,-0.4829344883
H,0.7399008879,-3.3263223533,0.21 04684318
H,-0.5131091921,-2.2129152309,-1.6133808611

ENERGY VALUES:

Zero-point vibrational energy 128943.0 (Joules/Mol)
30.81812 (Kcal/Mol)
Zero-point correction= 0.049112 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.056042
Thermal correction to Enthalpy= 0.056986
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.017323
Sum of electronic and zero-point Energies= -2947.249479
Sum of electronic and thermal Energies= -2947.242549
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -2947.241605
Sum of electronic and thermal Free Energies= -2947.281268

Çizelge C.2. B3LYP/6-31G (d) teori seviyesinde hesaplanan **18** numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.

C,-0.0000495273,-0.0004294236,-1.8763173618
C,0.0001997197,-0.0001467921,-0.563967876
H,0.9234231333,0.0002492981,-2.4603279602
H,-0.9241066438,-0.0011792957,-2.4593988858
Si,-0.0000228304,0.000272864,1.1266637626
H,-0.0011830539,1.2606582543,1.893949931
H,0.0012850352,-1.2600910578,1.8941956644

ENERGY VALUES:

Zero-point vibrational energy 119662.8 (Joules/Mol)
28.60011 (Kcal/Mol)
Zero-point correction= 0.045577 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.050273
Thermal correction to Enthalpy= 0.051217
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.019527
Sum of electronic and zero-point Energies= -367.967281
Sum of electronic and thermal Energies= -367.962585
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -367.961641
Sum of electronic and thermal Free Energies= -367.993331

Çizelge C.3. B3LYP/6-31G (d) teori seviyesinde hesaplanan **TS3** numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.

C,1.3932296611,-1.2957713974,-0.9483443025
C,0.3272914316,-1.0764887775,-0.0206929372
H,1.567460748,-0.6873105765,-1.8472250076
H,2.3070405563,-1.8007292141,-0.6228530925
Br,-0.1547424252,1.3460675362,0.7971818308
Li,-0.0749260941,-0.6484344983,1.8769577186
Si,-0.4832386244,-1.737389844,-1.5000383101
H,-0.5936522916,-1.0882819757,-2.8259387651
H,-1.1978716631,-3.0337196406,-1.4214605898

ENERGY VALUES:

Zero-point vibrational energy	127566.4 (Joules/Mol)
	30.48910 (Kcal/Mol)
Zero-point correction=	0.048587 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.055071
Thermal correction to Enthalpy=	0.056015
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.017079
Sum of electronic and zero-point Energies=	-2947.247555
Sum of electronic and thermal Energies=	-2947.241071
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-2947.240127
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-2947.279064

Çizelge C.4. B3LYP/6-31G (d) teori seviyesinde hesaplanan **14** numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.

C,-0.1582161465,-2.2282552732,-0.5996632494
C,-0.1961867929,-2.1122822244,0.9211310792
H,0.8033357523,-2.0722287613,-1.0857043272
H,0.7405877305,-1.8803790685,1.4249666321
H,-0.7852752408,-2.8540509323,1.4616483597
Br,0.6494714534,1.1651818049,-0.0723858125
Li,-1.6056073374,1.6874032798,-0.1682286956
Si,-1.1302839841,-0.7105963339,0.0256105056
H,-0.7229336872,-3.0453405871,-1.0500751989

ENERGY VALUES:

Zero-point vibrational energy	146466.6 (Joules/Mol)
	35.00635 (Kcal/Mol)
Zero-point correction=	0.055786 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.062704
Thermal correction to Enthalpy=	0.063648
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.023595
Sum of electronic and zero-point Energies=	-2947.327012
Sum of electronic and thermal Energies=	-2947.320095
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-2947.319151
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-2947.359203

Çizelge C.5. B3LYP/6-31G (d) teori seviyesinde hesaplanan **16** numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.

C,1.1884463019,-3.7657700079,-0.4469904928
C,1.1586600187,-3.7068516692,1.0702031738
H,2.1590389616,-3.8312140521,-0.9403932603
H,2.1110638447,-3.7250234178,1.6019000523
H,0.3930629929,-4.2835268153,1.5907028886
Br,-0.7936166377,2.5388342911,-0.2373419461
Li,-0.149304141,0.4662525366,-0.0246349494
H,0.4378809259,-4.3796266455,-0.9468269301
Si,0.6457721495,-2.0859169145,0.2383010089

ENERGY VALUES:

Zero-point vibrational energy 143471.1 (Joules/Mol)
34.29042 (Kcal/Mol)
Zero-point correction= 0.054645 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.062251
Thermal correction to Enthalpy= 0.063195
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.019706
Sum of electronic and zero-point Energies= -2947.310020
Sum of electronic and thermal Energies= -2947.302414
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -2947.301470
Sum of electronic and thermal Free Energies= -2947.344959

Çizelge C.6. B3LYP/6-31G (d) teori seviyesinde hesaplanan **19** numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.

C,0.1557725901,-0.7540882583,-0.7643446606
C,0.1418830449,-0.7787588822,0.7421587152
H,1.1099047302,-0.9039943192,-1.2717416727
H,1.0864127143,-0.9457025385,1.261987692
H,-0.6858920692,-1.2869912813,1.2390427074
H,-0.6623160536,-1.245850869,-1.2928597811
Si,-0.188145938,0.9699729893,0.0140490519

ENERGY VALUES:

Zero-point vibrational energy	135851.8 (Joules/Mol)
	32.46936 (Kcal/Mol)
Zero-point correction=	0.051743 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.055541
Thermal correction to Enthalpy=	0.056485
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.026318
Sum of electronic and zero-point Energies=	-367.977661
Sum of electronic and thermal Energies=	-367.973863
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-367.972919
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-368.003086

Çizelge C.7. B3LYP/6-31G (d) teori seviyesinde hesaplanan **17** numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.

C,0.0067782912,0.0003569202,-1.6975773738
C,-0.0005150213,-0.0001117257,1.6975831661
H,0.9376119115,-0.0001615203,-2.2547037454
H,-0.0044115133,-0.9264668445,2.2619868712
H,-0.0038903465,0.9261900072,2.2620793258
Si,-0.0037079851,-0.0000161739,-0.0000087655
H,-0.9149778794,-0.0008063744,-2.269274489

ENERGY VALUES:

Zero-point vibrational energy	126280.5 (Joules/Mol)
	30.18176 (Kcal/Mol)
Zero-point correction=	0.048098 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.053364
Thermal correction to Enthalpy=	0.054308
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.020293
Sum of electronic and zero-point Energies=	-367.936073
Sum of electronic and thermal Energies=	-367.930807
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-367.929863
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-367.963878

Çizelge C.8. B3LYP/6-31G (d) teori seviyesinde hesaplanan **TS1** numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.

C,-0.030399467,-3.52007035,-0.8720585344
C,-0.0496668258,-3.5806863186,0.6455885785
H,0.9398172913,-3.4781399425,-1.3685178958
H,0.9073298549,-3.580445927,1.1687034213
H,-0.7725655352,-4.2450226181,1.1208012933
Br,0.3595061226,2.3749165362,0.0734634301
Li,-1.0078929832,0.6749625778,0.027044083
H,-0.7393606224,-4.144379776,-1.4173140473
Si,-0.6724184694,-1.935317016,-0.0569432384

ENERGY VALUES:

Zero-point vibrational energy 143275.2 (Joules/Mol)
34.24360 (Kcal/Mol)
Zero-point correction= 0.054571 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.061305
Thermal correction to Enthalpy= 0.062249
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.021036
Sum of electronic and zero-point Energies= -2947.308457
Sum of electronic and thermal Energies= -2947.301723
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -2947.300779
Sum of electronic and thermal Free Energies= -2947.341992

Çizelge C.9. B3LYP/6-31G (d) teori seviyesinde hesaplanan **TS2** numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.

C,-2.2281227119,-2.6118976834,-1.4833722928
C,-2.1384343896,-2.7646580719,1.3332311813
H,-1.9315682594,-2.3723417499,-2.5057462269
H,-1.9951224987,-2.4589792607,2.370891974
H,-2.4760181742,-3.7984536012,1.2420947489
Br,1.5915707709,1.9602209021,0.054598902
Li,0.2127075023,0.2615190699,0.0073658546
H,-3.1727176172,-3.1565749104,-1.4359942179
Si,-1.4691664523,-1.8104717664,-0.0502470531

ENERGY VALUES:

Zero-point vibrational energy	133796.7 (Joules/Mol)
	31.97818 (Kcal/Mol)
Zero-point correction=	0.050960 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.058867
Thermal correction to Enthalpy=	0.059811
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.015319
Sum of electronic and zero-point Energies=	-2947.249635
Sum of electronic and thermal Energies=	-2947.241729
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-2947.240785
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-2947.285277

Çizelge C.10. B3LYP/6-31G (d) teori seviyesinde hesaplanan TS4 numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.

C,0.4990517904,-0.2820394961,-1.28478463
C,0.5307321569,-0.0735583281,1.3145499391
H,1.5756548099,-0.0947688536,-1.2445070004
H,1.5219480696,-0.5031800403,1.1533707321
H,0.1972884238,-0.2009895662,2.3484536555
H,0.2042829196,-0.7482643044,-2.2299474179
Si,-0.6912769934,0.2629135507,-0.0147115589

ENERGY VALUES:

Zero-point vibrational energy	126634.2 (Joules/Mol)
	30.26631 (Kcal/Mol)
Zero-point correction=	0.048232 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.052189
Thermal correction to Enthalpy=	0.053133
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.022446
Sum of electronic and zero-point Energies=	-367.907963
Sum of electronic and thermal Energies=	-367.904007
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-367.903062
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-367.933749

Çizelge C.11. B3LYP/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan **15** numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.

C,-0.9259487302,-0.1144759968,-1.6742519366
C,-0.914908118,-0.1072635725,-0.159654585
H,0.0245966194,-0.1267316891,-2.2157221806
H,-1.6733381142,-0.7421363396,-2.162375942
Br,0.986732747,-0.6090004645,0.7231693284
Li,-1.2411145281,-1.1878287796,1.4235461106
Si,-1.1224317749,1.5916364911,-0.8807684007
H,-2.4095406388,2.2967010829,-0.6794490642
H,0.0051655105,2.4981960829,-1.1898209007

ENERGY VALUES:

Zero-point vibrational energy 128219.2 (Joules/Mol)
30.64513 (Kcal/Mol)
Zero-point correction= 0.048836 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.055817
Thermal correction to Enthalpy= 0.056761
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.016968
Sum of electronic and zero-point Energies= -2947.272250
Sum of electronic and thermal Energies= -2947.265270
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -2947.264325
Sum of electronic and thermal Free Energies= -2947.304118
Sum of electronic and thermal Free Energies= -2947.304118

Çizelge C.12. B3LYP/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan **18** numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.

C,0.0006477625,-0.0000707962,-1.8787047295
C,0.0002856412,-0.0000288848,-0.5643367693
H,0.9259232423,0.0000564315,-2.458931814
H,-0.9243128163,0.0000307423,-2.4594307598
Si,-0.0006178244,0.0000286598,1.1280362151
H,0.0006900506,1.2594824809,1.8920092142
H,0.0007486424,-1.2593728054,1.8920953407

ENERGY VALUES:

Zero-point vibrational energy	119136.2 (Joules/Mol)
	28.47423 (Kcal/Mol)
Zero-point correction=	0.045377 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.050063
Thermal correction to Enthalpy=	0.051008
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.019354
Sum of electronic and zero-point Energies=	-367.978624
Sum of electronic and thermal Energies=	-367.973938
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-367.972993
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-368.004647

Çizelge C.13. B3LYP/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan **TS3** numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.

C,-0.8876657573,0.5981709553,-1.8359388721
C,-0.9052480369,0.5743564832,-0.4108025999
H,0.0261027822,0.5711813333,-2.4465355232
H,-1.7620640229,0.2713325218,-2.404563569
Br,0.5747616619,-1.2324542575,0.8030789551
Li,-1.5789500069,-0.479346111,1.1376746786
Si,-0.2143703613,2.1993616494,-0.8079673603
H,1.0692092715,2.4914006642,-1.4803422732
H,-0.9543883521,3.4137951048,-0.3973542236

ENERGY VALUES:

Zero-point vibrational energy	126484.2 (Joules/Mol)
	30.23045 (Kcal/Mol)
Zero-point correction=	0.048175 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.054767
Thermal correction to Enthalpy=	0.055711
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.016523
Sum of electronic and zero-point Energies=	-2947.269620
Sum of electronic and thermal Energies=	-2947.263028
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-2947.262083
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-2947.301272

Çizelge C.14. B3LYP/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan **14** numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.

C,-0.6604096956,-2.0832096997,-0.7650955187
C,-0.6603936369,-2.0832579634,0.7649265297
H,0.307271207,-2.1089598052,-1.2626999162
H,0.3072993359,-2.1090408188,1.2625057365
H,-1.4003574632,-2.7109676947,1.2619103375
Br,0.8956728766,0.9942612838,0.0000324515|
Li,-1.2187187447,2.0138596351,0.0002271465
Si,-1.2558143773,-0.4430047095,-0.0000295675
H,-1.4003862486,-2.7108836078,-1.262105521

ENERGY VALUES:

Zero-point vibrational energy 145382.3 (Joules/Mol)
34.74719 (Kcal/Mol)
Zero-point correction= 0.055373 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.062337
Thermal correction to Enthalpy= 0.063281
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.023150
Sum of electronic and zero-point Energies= -2947.349677
Sum of electronic and thermal Energies= -2947.342713
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -2947.341769
Sum of electronic and thermal Free Energies= -2947.381899

Çizelge C.15. B3LYP/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan **16** numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.

C,1.3819879054,-3.6924667847,-0.7605633505
C,1.3820892522,-3.6924058664,0.7621763335
H,2.3453588132,-3.6914306822,-1.2714204675
H,2.3455939964,-3.6910279652,1.2727954564
H,0.6544468538,-4.3236832321,1.2731426353
Br,-0.9409869296,2.5136760324,-0.0006792204
Li,-0.1717176967,0.4577778957,-0.0000546619
H,0.6540367044,-4.323619241,-1.2712599248
Si,0.7761283082,-2.0723569853,0.0007857931

ENERGY VALUES:

Zero-point vibrational energy	143020.1 (Joules/Mol)
	34.18262 (Kcal/Mol)
Zero-point correction=	0.054473 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.061949
Thermal correction to Enthalpy=	0.062893
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.020049
Sum of electronic and zero-point Energies=	-2947.330709
Sum of electronic and thermal Energies=	-2947.323234
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-2947.322290
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-2947.365134

Çizelge C.16. B3LYP/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan **19** numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.

C,0.2717817425,-0.728921443,-0.7562280162
C,0.2717675314,-0.7289260346,0.7562295846
H,1.2347194933,-0.7290558318,-1.2688997305
H,1.2346581827,-0.7292282846,1.2689814621
H,-0.4563693785,-1.359224833,1.2687184105
H,-0.4562069088,-1.359319707,-1.2687975911
Si,-0.344149788,0.9231366802,-0.0000008544

ENERGY VALUES:

Zero-point vibrational energy	134886.3 (Joules/Mol)
	32.23860 (Kcal/Mol)
Zero-point correction=	0.051375 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.055193
Thermal correction to Enthalpy=	0.056137
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.025944
Sum of electronic and zero-point Energies=	-367.990006
Sum of electronic and thermal Energies=	-367.986189
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-367.985245
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-368.015438

Çizelge C.17. B3LYP/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan 17 numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.

C,0.0026094769,0.0004308455,-1.6984786244
C,0.0017319442,-0.0001415915,1.6984804364
H,0.9320412197,-0.0005134633,-2.2577174771
H,0.0000870372,-0.9277519858,2.2606924371
H,0.0000206313,0.927325913,2.2609321522
Si,-0.0025119642,-0.0000056827,-0.0000018164
H,-0.9230299159,-0.0007164299,-2.263892554

ENERGY VALUES:

Zero-point vibrational energy 125888.2 (Joules/Mol)
30.08799 (Kcal/Mol)
Zero-point correction= 0.047948 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.053110
Thermal correction to Enthalpy= 0.054054
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.020899
Sum of electronic and zero-point Energies= -367.951758
Sum of electronic and thermal Energies= -367.946597
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -367.945653
Sum of electronic and thermal Free Energies= -367.978807

Çizelge C.18. B3LYP/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan TS1 numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.

C,0.1649281939,-3.719394585,-0.7623732691
C,0.1651021042,-3.719750618,0.7605384861
H,1.128347421,-3.737455489,-1.272761666
H,1.1286388709,-3.7380508093,1.2706963892
H,-0.5754292401,-4.3362296548,1.271068096
Br,0.1458247599,2.5230055899,0.0005981945
Li,-0.8511685066,0.5554374374,0.0002248201
H,-0.5757202485,-4.3356356011,-1.2730203063
Si,-0.4025985478,-2.0849475133,-0.000470363

ENERGY VALUES:

Zero-point vibrational energy	141834.8 (Joules/Mol)
	33.89932 (Kcal/Mol)
Zero-point correction=	0.054022 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.060903
Thermal correction to Enthalpy=	0.061847
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.020015
Sum of electronic and zero-point Energies=	-2947.329511
Sum of electronic and thermal Energies=	-2947.322630
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-2947.321686
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-2947.363518

Çizelge C.19. B3LYP/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan **TS2** numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.

C,-3.1657994989,-1.4633400833,-1.4131048861
C,-3.1646429141,-1.4658591319,1.413096532
H,-2.7900257835,-1.4455771791,-2.4369482602
H,-2.9078718509,-1.1909286489,2.4369415005
H,-3.9177944347,-2.2536330067,1.3619255926
Br,2.3106484963,1.0691756016,0.0000020256
Li,0.3068907564,0.1420032405,0.0000035848
H,-4.25378398,-1.5274894366,-1.3619386509
Si,-2.1386599366,-0.9895951582,-0.0000008362

ENERGY VALUES:

Zero-point vibrational energy	133300.7 (Joules/Mol)
	31.85964 (Kcal/Mol)
Zero-point correction=	0.050772 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.058602
Thermal correction to Enthalpy=	0.059546
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.015252
Sum of electronic and zero-point Energies=	-2947.270654
Sum of electronic and thermal Energies=	-2947.262823
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-2947.261879
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-2947.306173

Çizelge C.20. B3LYP/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan **TS4** numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.

C,0.4606236665,-0.2864438631,-1.3016956454
C,0.4591855857,-0.2928287227,1.3162306385
H,1.5515942682,-0.3261872796,-1.2405954477
H,1.3390112401,-0.912032839,1.1298998285
H,0.0619406464,-0.4346413433,2.324837671
H,0.0914698669,-0.6216304822,-2.2752682006
Si,-0.6116336811,0.4121519614,-0.0018631292

ENERGY VALUES:

Zero-point vibrational energy 125884.9 (Joules/Mol)
30.08721 (Kcal/Mol)
Zero-point correction= 0.047947 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.051915
Thermal correction to Enthalpy= 0.052860
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.022158
Sum of electronic and zero-point Energies= -367.921960
Sum of electronic and thermal Energies= -367.917991
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -367.917047
Sum of electronic and thermal Free Energies= -367.947749

Çizelge C.21. MP2/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan **15** numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.

C,-0.9103438153,-0.1464649916,-1.6278685028
C,-0.8679559845,-0.120094579,-0.1014708433
H,0.0306974396,-0.2108071736,-2.1755614895
H,-1.6900148417,-0.7485859306,-2.0840247612
Br,0.9736645427,-0.5732547916,0.6870388864
Li,-1.2794736905,-1.2838442967,1.4417627602
Si,-1.1090324021,1.5547029434,-0.8519712119
H,-2.3960402365,2.2441046692,-0.6754477956
H,0.0117721458,2.4642552477,-1.1329822144

ENERGY VALUES:

Zero-point vibrational energy	132920.5 (Joules/Mol)
	31.76876 (Kcal/Mol)
Zero-point correction=	0.050627 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.057402
Thermal correction to Enthalpy=	0.058346
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.018950
Sum of electronic and zero-point Energies=	-2944.726925
Sum of electronic and thermal Energies=	-2944.720150
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-2944.719206
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-2944.758601

Çizelge C.22. MP2/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan **18** numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.

C,-0.0001360263,-0.0003008085,-1.8882766865
C,0.0001494143,-0.0001009961,-0.5647563562
H,0.92259818,0.0003496399,-2.4615027947
H,-0.923117787,-0.0011435441,-2.4611043659
Si,-0.0000072587,0.0001836297,1.1322600253
H,-0.0007660736,1.2485281512,1.894365111
H,0.0013069739,-1.2478942361,1.8947999512

ENERGY VALUES:

Zero-point vibrational energy	122030.8 (Joules/Mol)
	29.16606 (Kcal/Mol)
Zero-point correction=	0.046479 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.051195
Thermal correction to Enthalpy=	0.052139
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.020360
Sum of electronic and zero-point Energies=	-367.193778
Sum of electronic and thermal Energies=	-367.189062
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-367.188118
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-367.219898

Çizelge C.23. MP2/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan **TS3** numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.

C,-0.9099297802,0.4228809576,-1.8051900939
C,-0.9011193858,0.46832785,-0.3814034051
H,-0.0134480777,0.4668619591,-2.4348128311
H,-1.7689404008,0.0190004227,-2.3355560858
Br,0.6503445143,-1.1288378263,0.7987824671
Li,-1.5905214818,-0.5865712908,1.2025636796
Si,-0.359966057,2.1192507294,-0.834247901
H,0.8636071265,2.4847570374,-1.5586840161
H,-1.165892409,3.2816553156,-0.4369928459

ENERGY VALUES:

Zero-point vibrational energy 130452.4 (Joules/Mol)
31.17887 (Kcal/Mol)
Zero-point correction= 0.049687 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.056201
Thermal correction to Enthalpy= 0.057145
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.018139
Sum of electronic and zero-point Energies= -2944.718595
Sum of electronic and thermal Energies= -2944.712081
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -2944.711137
Sum of electronic and thermal Free Energies= -2944.750143

Çizelge C.24. MP2/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan **14** numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.

C,-0.5981414935,-2.0326110716,-0.7622824425
C,-0.5981234523,-2.0327286517,0.7618850706
H,0.3653624307,-2.0106232295,-1.2590281731
H,0.365390033,-2.0108503792,1.2586159408
H,-1.3070922771,-2.6957125356,1.2482499782
Br,0.8685151589,0.9582290711,0.0000737671
Li,-1.2459343664,2.0636649367,0.0005785886
Si,-1.2570852898,-0.4231616769,-0.0000728753
H,-1.3071039182,-2.6955243375,-1.2487508743

ENERGY VALUES:

Zero-point vibrational energy	150104.9 (Joules/Mol)
	35.87593 (Kcal/Mol)
Zero-point correction=	0.057172 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.063967
Thermal correction to Enthalpy=	0.064911
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.025184
Sum of electronic and zero-point Energies=	-2944.809158
Sum of electronic and thermal Energies=	-2944.802363
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-2944.801418
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-2944.841145

Çizelge C.25. MP2/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan **16** numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.

C,1.375239076,-3.7362534269,-0.6327373635
C,1.3603756719,-3.6905268038,0.8849242942
H,2.3417587861,-3.7563623503,-1.1271660237
H,2.3171868078,-3.6795969765,1.3982049049
H,0.6259712631,-4.3016929613,1.4008259609
Br,-0.9338380718,2.5341374586,-0.0861934739
Li,-0.1668971328,0.4524420593,-0.0153411702
H,0.6501499547,-4.3773936846,-1.1249297395
Si,0.7740191866,-2.0983149908,0.0716241721

ENERGY VALUES:

Zero-point vibrational energy	147238.4 (Joules/Mol)
	35.19082 (Kcal/Mol)
Zero-point correction=	0.056080 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.063466
Thermal correction to Enthalpy=	0.064410
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.021791
Sum of electronic and zero-point Energies=	-2944.786862
Sum of electronic and thermal Energies=	-2944.779476
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-2944.778532
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-2944.821151

Çizelge C.26. MP2/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan **19** numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.

C,0.2699809386,-0.7252201339,-0.7535895735
C,0.2699358371,-0.7251585003,0.7536620553
H,1.2300670693,-0.7258885674,-1.2606839833
H,1.2299448888,-0.7259961511,1.2608903951
H,-0.45680576,-1.3529098918,1.2603592778
H,-0.4565414089,-1.3531542953,-1.2603621718
Si,-0.3418689602,0.9185871937,-0.0000456006

ENERGY VALUES:

Zero-point vibrational energy 139220.9 (Joules/Mol)
33.27459 (Kcal/Mol)
Zero-point correction= 0.053026 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.056759
Thermal correction to Enthalpy= 0.057703
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.027647
Sum of electronic and zero-point Energies= -367.210920
Sum of electronic and thermal Energies= -367.207188
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -367.206244
Sum of electronic and thermal Free Energies= -367.236300

Çizelge C.27. MP2/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan **17** numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.

C,0.0033294812,-0.0001633055,-1.7035821014
C,0.0022938897,0.0003029912,1.7035859662
H,0.9325279321,0.0003198423,-2.2550739876
H,0.0004894437,-0.9263590748,2.259279925
H,-0.0007842381,0.9272139653,2.2588603486
Si,-0.0032101133,-0.0000791175,-0.0000028675
H,-0.9210317769,-0.0009052014,-2.2630493305

ENERGY VALUES:

Zero-point vibrational energy	128320.2 (Joules/Mol)
	30.66927 (Kcal/Mol)
Zero-point correction=	0.048875 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.054080
Thermal correction to Enthalpy=	0.055024
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.021529
Sum of electronic and zero-point Energies=	-367.170226
Sum of electronic and thermal Energies=	-367.165021
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-367.164077
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-367.197572

Çizelge C.28. MP2/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan **TS1** numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.

C,-0.0849989378,-3.7246599902,-0.7361057242
C,-0.0838938964,-3.714933781,0.7820441926
H,0.8737028886,-3.7885430254,-1.2418839505
H,0.8756727718,-3.7723441837,1.2869584668
H,-0.849545778,-4.2937972068,1.2896026075
Br,0.3306087717,2.5108137754,-0.0156053717
Li,-0.8604830796,0.6255266372,-0.002513447
H,-0.8514928519,-4.3100205168,-1.2348669966
Si,-0.5732026997,-2.0680567493,0.0127348153

ENERGY VALUES:

Zero-point vibrational energy	145998.9 (Joules/Mol)
	34.89456 (Kcal/Mol)
Zero-point correction=	0.055608 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.062422
Thermal correction to Enthalpy=	0.063366
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.021517
Sum of electronic and zero-point Energies=	-2944.785576
Sum of electronic and thermal Energies=	-2944.778763
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-2944.777818
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-2944.819667

Çizelge C.29. MP2/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan **TS2** numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.

C,-3.2566216828,-1.2999348098,-1.416728294
C,-3.2574180725,-1.2959102952,1.4185511389
H,-2.8706986494,-1.322285574,-2.4323773607
H,-2.9922246123,-1.0139013916,2.4339933394
H,-4.0164190285,-2.0746735705,1.3678273799
Br,2.3840697358,0.9500967855,-0.0006659622
Li,0.3138378547,0.125018212,-0.0001025527
H,-4.3431831415,-1.2565801907,-1.3654253782
Si,-2.2197993108,-0.8847093407,0.0006186633

ENERGY VALUES:

Zero-point vibrational energy 136845.6 (Joules/Mol)
32.70687 (Kcal/Mol)
Zero-point correction= 0.052122 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.059852
Thermal correction to Enthalpy= 0.060796
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.016857
Sum of electronic and zero-point Energies= -2944.718088
Sum of electronic and thermal Energies= -2944.710358
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -2944.709413
Sum of electronic and thermal Free Energies= -2944.753352

Çizelge C.30. MP2/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan **TS4** numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.

C,0.4711225693,-0.2535489276,-1.3115630683
C,0.4725188554,-0.2483983168,1.332146399
H,1.5586158877,-0.2014995868,-1.2451757364
H,1.3467947485,-0.868250227,1.1350489769
H,0.100562721,-0.3514958742,2.3505715375
H,0.1242277473,-0.5792846532,-2.2913466505
Si,-0.6280035466,0.358015272,-0.0051855794

ENERGY VALUES:

Zero-point vibrational energy	129195.2 (Joules/Mol)
	30.87840 (Kcal/Mol)
Zero-point correction=	0.049208 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.053145
Thermal correction to Enthalpy=	0.054089
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.023408
Sum of electronic and zero-point Energies=	-367.135477
Sum of electronic and thermal Energies=	-367.131540
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-367.130596
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-367.161277

Çizelge C.31. MPW1PW91/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan **15** numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.

C,-0.8547753167,-0.1534504968,-1.6711210652
C,-0.8653986388,-0.1705267098,-0.1552497954
H,0.1036063582,-0.1261930917,-2.1950685651
H,-1.5742959207,-0.7970059785,-2.176070483
Br,0.9846159879,-0.5430889991,0.7147273929
Li,-1.2208561262,-1.3050422627,1.3804197665
Si,-1.1717592323,1.51175419,-0.8595005586
H,-2.508723614,2.1285221542,-0.6918760756
H,-0.0939050372,2.4972232503,-1.1024699418

ENERGY VALUES:

Zero-point vibrational energy	129926.7 (Joules/Mol)
	31.05323 (Kcal/Mol)
Zero-point correction=	0.049486 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.056350
Thermal correction to Enthalpy=	0.057294
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.017763
Sum of electronic and zero-point Energies=	-2947.390188
Sum of electronic and thermal Energies=	-2947.383324
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-2947.382380
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-2947.421911

Çizelge C.32. MPW1PW91/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan **18** numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.

C,0.0002454447,-0.0000223611,-1.875045135
C,0.0002331273,-0.0000086509,-0.5635294078
H,0.9252615899,-0.000009297,-2.4522021073
H,-0.9247562464,-0.0000463192,-2.4522242636
Si,-0.0002170151,0.0000137999,1.1256289522
H,-0.0001944007,1.261141556,1.888516897
H,-0.0001441629,-1.2610930656,1.8885514008

ENERGY VALUES:

Zero-point vibrational energy 120074.9 (Joules/Mol)
28.69859 (Kcal/Mol)
Zero-point correction= 0.045734 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.050389
Thermal correction to Enthalpy= 0.051333
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.019768
Sum of electronic and zero-point Energies= -367.940061
Sum of electronic and thermal Energies= -367.935407
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -367.934462
Sum of electronic and thermal Free Energies= -367.966028

Çizelge C.33. MPW1PW91/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan **TS3** numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.

C,-0.9127766507,0.616590885,-1.973237149
C,-0.9605282613,0.6371878493,-0.5767847035
H,-0.0156207233,0.7366123917,-2.6000041958
H,-1.763020539,0.2498190107,-2.5527844825
Br,0.5821538567,-1.2650317015,0.9081530678
Li,-1.5524379707,-0.4705310771,1.0029021432
Si,-0.2013135935,2.2294065208,-0.8745744585
H,1.0212254167,2.5081430164,-1.6593395028
H,-0.9024354478,3.4587646687,-0.4377620878

ENERGY VALUES:

Zero-point vibrational energy	127395.1 (Joules/Mol)
	30.44815 (Kcal/Mol)
Zero-point correction=	0.048522 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.055235
Thermal correction to Enthalpy=	0.056179
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.016443
Sum of electronic and zero-point Energies=	-2947.381318
Sum of electronic and thermal Energies=	-2947.374606
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-2947.373662
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-2947.413397

Çizelge C.34. MPW1PW91/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan **14** numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.

C,-0.6479041676,-2.0444249567,-0.7618448846
C,-0.6478917176,-2.0444627882,0.7616884005
H,0.3187004174,-2.0740989752,-1.2581939891
H,0.3187233366,-2.0741617002,1.2580156076
H,-1.3911345234,-2.6661886455,1.2575943379
Br,0.880705002,0.961273723,0.0000294457
Li,-1.2275701483,2.0360235267,0.0002602948
Si,-1.2301656696,-0.4099110963,-0.0000369452
H,-1.3911591704,-2.6661197452,-1.2577713016

ENERGY VALUES:

Zero-point vibrational energy	147247.3 (Joules/Mol)
	35.19296 (Kcal/Mol)
Zero-point correction=	0.056084 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.062936
Thermal correction to Enthalpy=	0.063880
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.024076
Sum of electronic and zero-point Energies=	-2947.470890
Sum of electronic and thermal Energies=	-2947.464037
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-2947.463093
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-2947.502897

Çizelge C.35. MPW1PW91/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan **16** numaralı bileşğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.

C,1.3822675237,-3.692984188,-0.7574089041
C,1.3823208809,-3.692956527,0.7590284248
H,2.3445233297,-3.6902400522,-1.2673914089
H,2.344722116,-3.6897118822,1.2687590259
H,0.6541807882,-4.3219367575,1.2691503674
Br,-0.9426274727,2.517608559,-0.0006872339
Li,-0.172579509,0.4602400938,-0.0000663273
H,0.6536985955,-4.3217089994,-1.2672592938
Si,0.780360344,-2.082698419,0.0008054539

ENERGY VALUES:

Zero-point vibrational energy 144505.3 (Joules/Mol)
34.53758 (Kcal/Mol)
Zero-point correction= 0.055039 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.062477
Thermal correction to Enthalpy= 0.063421
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.020639
Sum of electronic and zero-point Energies= -2947.444867
Sum of electronic and thermal Energies= -2947.437430
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -2947.436486
Sum of electronic and thermal Free Energies= -2947.479268

Çizelge C.36. MPW1PW91/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan **19** numaralı bileşğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.

C,0.2699846368,-0.7240917131,-0.7533028955
C,0.2699708298,-0.7240962179,0.7533044413
H,1.2313016765,-0.7217908511,-1.2655164097
H,1.2312410098,-0.7219634967,1.2655982314
H,-0.4585431467,-1.3514928387,1.2653237699
H,-0.4583807557,-1.3515883531,-1.2654033316
Si,-0.3418108273,0.916854509,-0.0000008239

ENERGY VALUES:

Zero-point vibrational energy	136413.3 (Joules/Mol)
	32.60356 (Kcal/Mol)
Zero-point correction=	0.051957 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.055737
Thermal correction to Enthalpy=	0.056681
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.026556
Sum of electronic and zero-point Energies=	-367.959671
Sum of electronic and thermal Energies=	-367.955891
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-367.954947
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-367.985072

Çizelge C.37. MPW1PW91/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan **17** numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.

C,0.0017704943,0.000119139,-1.6937686282
C,-0.0012396674,0.0000306517,1.6937685315
H,0.9296968862,-0.0000457333,-2.2533477641
H,-0.0018201131,-0.9271355834,2.254598671
H,-0.0019481221,0.9272274086,2.2545467719
Si,-0.000317906,-0.000054165,0.0000003615
H,-0.9246629286,-0.0001865255,-2.2558021598

ENERGY VALUES:

Zero-point vibrational energy	127266.7 (Joules/Mol)
	30.41747 (Kcal/Mol)
Zero-point correction=	0.048473 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.053513
Thermal correction to Enthalpy=	0.054457
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.021892
Sum of electronic and zero-point Energies=	-367.916275
Sum of electronic and thermal Energies=	-367.911235
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-367.910291
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-367.942856

Çizelge C.38. MPW1PW91/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan **1TS1** numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.

C,0.1804098335,-3.7487335112,-0.7591039848
C,0.1805809635,-3.7491980756,0.7573611866
H,1.1418708419,-3.785066392,-1.2691571596
H,1.1421457832,-3.7858412738,1.2671964566
H,-0.5724886892,-4.3476451374,1.2678675401
Br,0.11424725,2.5488662994,0.0005119176
Li,-0.8023476393,0.5422122346,0.0002668474
H,-0.5727661172,-4.3468627455,-1.2698259787
Si,-0.3497369594,-2.1131394366,-0.0003101234

ENERGY VALUES:

Zero-point vibrational energy 143192.4 (Joules/Mol)
34.22381 (Kcal/Mol)
Zero-point correction= 0.054539 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.061420
Thermal correction to Enthalpy= 0.062364
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.020351
Sum of electronic and zero-point Energies= -2947.443761
Sum of electronic and thermal Energies= -2947.436880
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -2947.435936
Sum of electronic and thermal Free Energies= -2947.477950

Çizelge C.39. MPW1PW91/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan **TS2** numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.

C,-3.1788470041,-1.4709567653,-1.3947109847
C,-3.1789293506,-1.4708930694,1.3947611611
H,-2.822720245,-1.4533960972,-2.424465748
H,-2.9350625199,-1.2108112249,2.4245260918
H,-3.9455505319,-2.2421551986,1.3212226958
Br,2.3178807642,1.0725279425,-0.0000313617
Li,0.3123060744,0.1445058717,0.0000272712
H,-4.2629674233,-1.5560512481,-1.3212051618
Si,-2.1392704373,-0.9898916304,0.0000454935

ENERGY VALUES:

Zero-point vibrational energy	134403.9 (Joules/Mol)
	32.12329 (Kcal/Mol)
Zero-point correction=	0.051192 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.059011
Thermal correction to Enthalpy=	0.059956
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.015705
Sum of electronic and zero-point Energies=	-2947.374172
Sum of electronic and thermal Energies=	-2947.366352
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-2947.365408
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-2947.409658

Çizelge C.40. MPW1PW91/6-31+G (d,p) teori seviyesinde hesaplanan TS4 numaralı bileşiğin Kartezyen koordinatları toplam enerjisi.

C,0.4545471811,-0.2875439422,-1.2950258545
C,0.4530082122,-0.2965591088,1.3092434383
H,1.5458648622,-0.2939297554,-1.2526296436
H,1.3169682153,-0.9349227635,1.1219202609
H,0.0450290682,-0.4351385589,2.3126010482
H,0.0765594042,-0.6523136298,-2.2529669774
Si,-0.6021252792,0.4157802153,-0.0010164422

ENERGY VALUES:

Zero-point vibrational energy	127251.4 (Joules/Mol)
	30.41382 (Kcal/Mol)
Zero-point correction=	0.048468 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.052388
Thermal correction to Enthalpy=	0.053333
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.022726
Sum of electronic and zero-point Energies=	-367.881456
Sum of electronic and thermal Energies=	-367.877535
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-367.876591
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-367.907197

KAYNAKÇA

- [1] Fischer, H., The chemistry of Allenes, ed. Patai, S., Interscience Publishers Inc., London, (1964).
- [2] Balci, M., Taşkesenligil, Y., Recent Developments in Strained Cyclic Allenes, Advances in Strained and Interesting Organic Molecules, ed. Halton, B., Vol: 8, JAI yayınevi, Stamford, CT, (2000), p. 43.
- [3] Christl, M., Modern Allene Chemistry, ed. Krause, N., Hashmi, S. K., Vol:1, Wiley-VCH, Weinheim, (2004), p. 242.
- [4] Taylor, D. R., “The Chemistry of Allenes”, *Chem. Rev.*, (1967), **67**, 317.
- [5] Kosa, M., Karni, M., Apeloig, Y., “Trisilaallene and the Relative Stability of SiH₃ Isomers”, *J. Chem. Theory Comput.*, (2006), **2**, 959.
- [6] Nori-Shargh, D., Deyhimi, F., Boggs, J. E., Jemeh-Bozorgi, S., Shakibazadeh, R., “DFT Study and NBO Analysis of The Mutual interconversion of Cumulene Compounds”, *J. Phys. Org. Chem.*, (2007), **20**, 355.
- [7] Zhao, Y. L., Kan, W., Zhong, H., Yu, H. T., Fu, H. G., “Combined DFT, QCISD(T), and G2 Mechanism Investigation For the Reactions of Carbon Monophosphide CP with unsaturated Hydrocarbons Allene CH₂CCH₂ and Methylacetylene CH₃CCH”, *J. Comp. Chem.*, (2003), **28**, 1221.
- [8] Algi, F., Özen, R., Balci, M., “The first generation and trapping of a five-membered ring allene: 2-dehydro-3a,4,5,6,6a-pentahydropentalene”, *Tetrahedron Lett.* (2002), **43**, 3129.
- [9] (a) Wotiz, J. H., Mancuso, D. E., *J. Org. Chem.*, (1957), **22**, 207. (b) Simmons, H. E., Blanchard, E. P., Hartzler, H. D., *J. Org. Chem.*, (1966), **31**, 295.
- [10] Friedel, R. A., Retcofsky, H. L., *J. Am. Chem.Soc.*, (1963), **85**, 1300.
- [11] (a) Yildiz, Y. K., Secen, H., Krawiec, M., Watson, W. H., Balci, M., “A Seven-Membered Ring Allene Dimer: Synthesis of 1,2-Benzo-1,3,4-cycloheptatriene and Attempted Synthesis of 1,2-Benzo-1,4,5-cycloheptatriene”, *J. Org. Chem.*, (1993), **58**, 5355. (b) Ceylan, M., Yalcin, S., Secen, H., Sutbeyaz, Y., Balci, M., “Evidence for The Formation of A New Five-Membered Ring cyclic Allene: Generation of 1-Cyclopenta-1,2-dien-1-ylbenzene”, *J. Chem. Res.*, (2003), **21**.
- [12] Kilbas, B., Azizoglu, A., Balci, M., “Incorporation of an Allene Unit into Alpha-Piene via Beta-Elimination”, *Helv. Chem. Acta*, (2006), **9**, 1449.

- [13] Schoneboom, J. C., Groetsch, S., Christl, M., Engels, B., “Computational Assessment of The Electronic Structure of 1-Azacyclohexa-2,3,5-Triene (3 Delta(2)-1H-Pyridine) and Its Benzo Derivative (3 Delta(2)-1H-Quinoline) as well as Generation and Interception of 1-Methyl-3 Delta(2)1H-Quinoline”, *Chem-Eur. J.*, (2003), **9**, 4641.
- [14] Doering, W.v.e., LaFlamme, P.M., “A Two-Step Synthesis of Allenes From Olefins”, *Tetrahedron*, (1958), **2**, 75.
- [15] Moore, W.R., Ward, H.R., “Reactions of gem-Dibromocyclopropanes with Alkylolithium Reagents Formation of Allenes, Spiropentanes, and A Derivative of Cicyclopropylidene”, *J. Org. Chem.*, (1960), **25**, 2073.
- [16] Skattebol, L., “Allenens from gem-Dihalocyclopropane Derivatives and Alkylolithium”, *Tetrahedron Lett.*, (1961), **2**, 167.
- [17] Azizoglu, A., Balci, M., Miesusset, J-L., Brinker, U. H., “Substituent Effects on the Ring-Opening Mechanism of Lithium Bromocyclopropylidenoids to Allenes”, *J. Org. Chem.*, (2008), **73**, 8182.
- [18] Kirmse, W., “Carbene Chemistry”, ed. Blomquist, A., Wasserman, H., Vol: 1, Academic Pres, New York, (1971), p.1.
- [19] Closs G. L., Moss R. A., “Carbenoid Formation of Arylcyclopropanes from Olefins, Benzal Bromides and Organolithium Compounds and from Photolysis of Aryldiazomethanes”, *J. Am. Chem. Soc.*, (1964), **86**, 4042.
- [20] Gilchrist T. L., Rees C. W., Thomas Nelson and Sons Ltd., London., (1969), p. 1.
- [21] Moss, R. A., Pilkiwicz, F. G., “Crown Ethers in Carbene Chemistry. The Generation of free Phenylhalocarbenes”, *J. Am. Chem. Soc.*, (1974), **96**, 5632.
- [22] Brinker, U. H., Ritzer, J., “Temperature Dependence of Carbene-Carbene rearrangements. A New Method for the Generation of Carbenes”, *J. Am. Chem. Soc.*, (1981), **103**, 2116.
- [23] Schleyer, P. V. R., Clark, T., Kos, A. A., Spintznagel, G. W., Rohde, C., Arad, D., Houk, K. N., Rondan, N. G., “Structures and Stabilities of α -Hetero-Substitued Organolithium and Organosodium Compounds. Energetic Unimptance of Second-Row d-Orbital Effects”, *J. Am. Chem. Soc.*, (1984), **106**, 6467.
- [24] Miesusset, 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.(6,14).0(10,14).0(10,15)] pentadecane”, *J. Org. Chem.*, (2005), **70**, 10572.
- [25] Seebach, D., Siegel, H., Müllen, K., Hiltbrunner, K., “Direct ^{13}C -NMR spectroscopic Observation of Cyclopropylidene Bromolithiocarbenoids”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (1979), **18**, 784.
- [26] Weidenbruch, M., “A Stable Silylenoid and a Donor-Stabilized Chlorosilylene: Low-Coordinate Silicon Compounds-A Never ending story”, *Angew. Chem. Int., Ed.*, (2006), **45**, 4241.
- [27] West, R., Fink, M. J., Michl J., “Tetramesityldisilen, a Stable Compound Containing a Silicon-Silicon Double Bond”, *Science*, (1981), **214**, 1343.
- [28] Weidenbruch, M., Willms, S., Saak, W., Henkel, G., “Hexaaryltetrasilabuta-1,3-diene: A Molecule with Conjugated Si=Si Double Bonds”, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1997), **6**, 2503.
- [29] Iwamoto, T., Kabuto, C., Kira, M., “The First Stable Cyclotrisilene”, *J. Am. Chem. Soc.*, (1999), **121**, 886.
- [30] Ishida, S., Iwamoto, T., Kabuto, C., Kira, M., “A Stable Silicon-Based Allene Analogue with Formally sp-hybridized Silicon Atom”, *Nature*, (2003), **421**, 725.
- [31] Drahnak, T. J., Michl J., West, R., “Dimethylsilylene, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ ”, *J. Am. Chem. Soc.*, (1979), **101**, 5427.
- [32] Punanik, D. B., Fink, M. J., “The thermal Isomerization of a Silacyclobutadiene to a Cyclopropenylsilylene: Evidence for a Stable Silylene in Fluid solution”, *J. Am. Chem. Soc.*, (1989), **111**, 5951.
- [33] (a) Karsch, H. H., Keller, U., Gamper, S., Müller, G., “ $\text{Si}[(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}(\text{SiMe}_3)]_2$, A Stable σ -Bonded Compound Containing Divalent Silicon”, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1990), **29**, 295.
- [34] (a) Escudie, J., Ranaivonjatovo, H., Rigon, L., “Heavy Allenes and Cumulenes $\text{E}=\text{C}=\text{E}'$ and $\text{E}=\text{C}=\text{C}=\text{E}'$ ($\text{E}=\text{P, As, Si, Ge, Sn}$; $\text{E}'=\text{C, N, P, As, O, S}$)”, *Chem. Rev.*, (2000), **100**, 3639. (b) Karni, M., Apeloig, Y., Kapp, J., Schleyer, P., von R., In *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, ed. Rappoport, Z., Apeloig, Y., Wiley&Sons, Vol. 3, Chichester, (2001), p. 1. (c) Escudie, J., Ranaivonjatovo, H., “Group 14 and 15 Heteroallenes $\text{E}=\text{C}=\text{C}$ and $\text{E}=\text{C}=\text{E}'$ ”, *Organometallics*, (2007), **26**, 1542.

- [35] (a) Miracle, G. E., Ball, J. L., Powell, D. R., West, R. J., "The 1ST Stable 1-Silaallene", *Am. Chem. Soc.*, (1993), **115**, 11598. (b) Trommer, M., Miracle, G. E., Eichler, B. E., Powell, D. R., West, R., "Synthesis and Reactivity of Several Stable 1-Silaallenes", *Organometallics*, (1997), **16**, 5737.
- [36] (a) De Meijere, A., Faber, D., Heinecke, U., Walsh, R., Muller, T., Apeloig, Y., "On the question of cyclopropylidene intermediates in cyclopropene-to-allene rearrangements - Tetrakis(trimethylsilyl)cyclopropene, 3-alkenyl-1,2,3-tris(trimethylsilyl)cyclopropenes, and related model compounds", *Eur. J. Org. Chem.*, (2001), **663**. (b) Miesusset, 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.*, (2005), **70**, 10572. (c) Satoh, T., "Recent advances in the chemistry of magnesium carbenoids", *Chem. Soc. Rev.*, (2007), **36**, 1561.
- [37] (a) Backes, J., Brinker, U. H., In Houben-Weyl (Methoden der Organischen Chemie) ed. Regitz, M., Thieme: Stuttgart, Germany, (1989), Vol.E19b, 391. (b) Siegel, H., "Lithium Halocarbenoids-Carbanions of High Synthetic Versatility", *Top. Curr. Chem.*, (1982), **106**, 55.
- [38] (a) Averina, E. B., Sedenkova, K. N., Borisov, I. S., Grishin, Y. K., Kuznetzova, T. S., Zefirov, N. S., "Unusual methylation reaction of gem-bromofluorospirpentanes with methyllithium", *Tetrahedron*, (2009), **65**, 5693. (b) Kilbas, B., Azizoglu, A., Balci, M., "Endo- and Exo-Configured Cyclopropylidenes Incorporated into the Norbornadiene Skeleton: Generation, Rearrangement to Allenes, and the Effect of Remote Substituents on Carbene Stability", *J. Org. Chem.* (2009), **74**, 7075.
- [39] (a) Özen, 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. (b) Azizoglu, A., Özen, R., Hokelek, T., Balci, M., "Incorporation of An Allene Unit into Alpha-Rinene: Generation of The Cyclic Allene 2,7,7-Trimethylbicyclo[4.1.]octa-2,3-diene and Its Dimerization", *J. Org. Chem.*, (2004), **69**, 1202. (c) 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.

- (d) Mahlokozera, T., Goods, J. B., "Crystal Structure of a Cyclotetramer from a Strained Cyclic Allene", *Org. Lett.*, (2009), **11**, 5095
- [40] Sigal, N., Apeloig, Y., J. "Are disilacyclopropylidenes and their carbenoids good precursors for the unknown 1,3-disilaallenes?", *J. Organomet. Chem.*, (2001), **636**, 148.
- [41] Gordon, M. S., Koob, R. D., "Relative Stability of multiple Bonds to Silicon- An ab initio Study of C₂SiH₄ Isomers", *J. Am. Chem. Soc.*, (1981), **103**, 2939.
- [42] Sigal, N., Apeloig, Y., "Theoretical Study of Heavier Group 14 Analogues of Allene", *Organometallics*, (2002), **21**, 5486.
- [43] Barthelet, J. C., Trinquier, G., Bertrand, G., "Theoretical Investigations on Some C₂SiH₄ Isomers", *J. Am. Chem. Soc.*, (1978), **79**, 3785.
- [44] Maier, G., Reisenauer, H. P., Egenolf, H., "Reaction of Silicon Atoms with Acetylene and Ethylene: Generation and Matrix-Spectroscopic Identification of C₂H₂Si and C₂H₄Si Isomers", *Eur. J. Org. Chem.*, (1998), **28**, 1313.
- [45] Becerra, R., Cannady, J. P., Dormer, G., Walsh, R. J., "The Addition Reaction between Silylene and Ethyne: Further Isotope Studies, Pressure Dependence Studies, and Quantum Chemical Calculations", *Phys. Chem.*, (2008), **112**, 8665.
- [46] <http://www.shodor.org/chemviz/overview/ccbasics.html>
- [47] Haug, A., "Theoretical Solid State Physics", Pergamon, New York, (2005), 302.
- [48] Pople, J.A., Nesbet, R.K., *J. Chem. Phys.*, (1954), **22**, 571.
- [49] (a) Hehre, W. J., Radom, L., Schleyer, P. v. 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 III, H. F., "The Electronic Structure of Atoms and Molecules. A Survey of Rigorous Quantum Mechanical Results". Addison-Wesley Publ., Reading, Massachusetts (1972).
- [50] (a) Parr, R. G., Yang. W., "Density Functional Theory in Atoms and Molecules", Oxford University Press, New York, (1989). (b) Hohenberg, W., Kohn, P., *Phys. Rev. B*, (1964), **136**, 864.
- [51] (a) Fukui, K., *J. Phys. Chem.* (1970), **74**, 4161. (b) Fukui, K., *Acc. Chem. Res.* (1981), **14**, 363.
- [52] Gaussian 03, Revision C.2, Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Montgomery, Jr., J. A., Vreven, T., Kudin, K. N., Burant, J.C., Millam, J. M., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Barone, V.,

Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J. E., Hratchian, H. P., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Ayala, P. Y., Morokuma, K., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Zakrzewski, V. G., Dapprich, S., Daniels, A. D., Strain, M. C., Farkas, O., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cui, Q., Baboul, A. G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Gonzalez, C., Pople, J. A., Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2004).

[53] Taylor, K. G., Hobbs, W. E., Clark, M. S., Chaney, J., "Carbenoids with Neighboring Heteroatoms. III. Electrophilic Reactions of Two α -Halocyclopropyllithium Compounds", *J. Org. Chem.*, (1972), **37**, 2436.

[54] Tolbert, L. M., Islam, Md. N., Jhonson, R. P., Loisel, P. M., Shakespeare, W. C., "Carbanion Photochemistry: A New Photochemical Route to Strained Cyclic Allenes", *J. Am. Chem. Soc.*, (1990), **112**, 6416.

[55] De Meijere, A., von Seebach, M., Zollner, S., Kozhushkov, S. I., Belov, V. N., Boese, R., Haumann, T., Benet-Buchholz, J., Yufit, D. S., Howard, J. A. K., "Spirocyclopropanated Bicyclopropylidenes: Straightforward Preparation, Physical Properties, and Chemical Transformations", *Chem. Eur. J.*, (2001), **7**, 4021.

[56] (a) Valtazanos, P., Elbert, S. T., Zantzas, S., Ruedenberg, K., "The Ring Opening of Cyclopropylidene to Allene- Global Features of The Reaction Surface", *Theor. Chim. Acta.*, (1991), **78**, 287. (b) Valtazanos, P., Ruedenberg, K., "The Ring Opening of Substituted Cyclopropylidenes to Substituted Allenes- The Effect of Steric and Long-Range Electrostatic Interactions", *Theor. Chim. Acta.*, (1991), **78**, 397.

[57] (a) Xantheas, S., Ruedenberg, K., "The Ring Opening of Cyclopropylidene to Allene and the Isomerization of Allene- An ab initio Interpretation of The Electronic Rearrangements in terms of Quasi-Atomic Orbitals", *Theor. Chim. Acta.*, (1991), **78**, 365. (b) Xantheas, S., Elbert, S. T., Ruedenberg, K., "The Ring Opening of

Cyclopropylidene to Allene-Key Features of The Accurate Reaction Surface”, *Theor. Chim. Acta*, (1991), **78**, 365.

[58] Bettinger, H. F., Schleyer, P. V., Schreiner, P., Schaefer, H. F., “Ring Opening of Substituted Cyclopropylidenes to Cyclic allenes”, *J. Org. Chem.*, (1997), **62**, 9267.

[59] Wiberg, K. B., *Tetrahedron*, (1967), **24**, 1083.

[60] Bettinger, H. F., Schreiner, P. R., Schleyer, P. v. R., Schaefer, H. F., “Ring Opening of Cyclopropylidene and Internal Rotation of Allene”, *J. Phys. Chem.* (1996), **100**, 16147.

[61] Skancke, P. N., Hrovat, D. A., Borden, W. “Computational Study of Isomerization Reactions of Silacyclopropene”, *T. J. Phys. Chem. A.*, (1999), **103**, 4043.

[62] Kerts, C., Rogers, C. W., Ruffolo, R., Leigh, W. J., “Direct Detection and Characterization of a Transient 1-Silaallene Derivative in Solution”, *J. Am. Chem. Soc.*, (1997), **119**, 466.

[63] Azizoglu, A., Yildiz, C.B., “Ring-Opening Mechanism of Lithium Bromosilacyclopropylidenoids to Silaallenes”, *Organometallics*, (2010), **29**, 6739.