

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



**ÇEŞİTLİ AĞIR KARBEN VE AĞIR ALLEN YAPILARI ÜZERİNE
DENEYSEL VE TEORİK ÇALIŞMALAR**

DOKTORA TEZİ

CEM BURAK YILDIZ

BALIKESİR, KASIM - 2015

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



**ÇEŞİTLİ AĞIR KARBEN VE AĞIR ALLEN YAPILARI ÜZERİNE
DENEYSEL VE TEORİK ÇALIŞMALAR**

DOKTORA TEZİ

CEM BURAK YILDIZ

BALIKESİR, KASIM - 2015

KABUL VE ONAY SAYFASI

Cem Burak YILDIZ tarafından hazırlanan “ÇEŞİTLİ AĞIR KARBEN VE AĞIR ALLEN YAPILARI ÜZERİNE DENEYSEL VE TEORİK ÇALIŞMALAR” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 04.11.2015 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

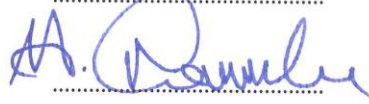
Danışman
Prof. Dr. Akın AZİZOĞLU



Eş Danışman
Prof. Dr. David SCHESCHKEWITZ



Üye
Prof. Dr. Hilmi NAMLI



Üye
Prof. Dr. Özkan DEMİRBAŞ



Üye
Prof. Dr. Halil İbrahim UĞRAŞ



Üye
Doç. Dr. Benan KILBAŞ



Üye
Yard. Doç. Dr. Muhsin KARAARSLAN



Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Necati ÖZDEMİR



Bu tez çalışması Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu tarafından KBAG 212T049 numaralı proje, 2214A yurt dışı doktora sırası araştırma bursu programı ve Balıkesir Üniversitesi BAP 2014/93 projesi ile desteklenmiştir.

ÖZET

**ÇEŞİTLİ AGIR KARBEN VE AGIR ALLEN YAPILARI ÜZERİNE
DENEYSEL VE TEORİK ÇALIŞMALAR
DOKTORA TEZİ
CEM BURAK YILDIZ
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. AKIN AZİZOĞLU)
(EŞ DANIŞMAN: PROF. DR. DAVID SCHESCHKEWITZ)
BALIKESİR, KASIM - 2015**

Yaklaşık 30 yıl öncesine kadar silen, silaallen, sililen ve silil gibi koordinasyon sayısı dörtten az silikon atomu içeren bileşikler reaktif ara ürünler olarak tanımlanırlardı ve bu bileşiklerin izole edilemeyecekleri düşünülürdü. 1981 yılında Si=Si ikili bağını içeren ilk kararlı disilen bileşiğinin West tarafından rapor edilmesiyle bu durum değişmiştir. İlk kararlı disilen yapısının sentezinden sonra 1993 yılında silaallen ve 1994 yılında karben yapılarının silikon analogu olan N–heterosiklik sililen (**5**) yapıları katılmıştır. 2011 yılında ise ilk dört üyeli halkalı diradikalik silikon (**74**) yapısı Sekiguchi tarafından başarılı bir şekilde izole edilmiştir. Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar genel olarak teorik ve deneysel sonuçlar olarak iki konu başlığı altında toplanmıştır. Teorik çalışmalar kapsamında elde edilen veriler; çeşitli siklopropilidenoid yapılarının ve Si ve Ge analoglarının yapısal özelliklerinin araştırılmasına ve ilgili yapıların allen ve silaallen yapılarına Doering–Moore–Skattebøl metodu ile halka açılma mekanizmalarının aydınlatılmasına dayanmaktadır. Gerçekleştirilen teorik hesaplamalar neticesinde genel olarak karbenoidal yapının diğerlerine göre daha kararlı olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra spiropentanoid (**90a–j**) yapısının sübstitüente bağlı olarak hem *basamak basamak* (stepwise) hem de *tek basamak* (concerted) halka açılma verdiği gözlemlenmiştir. Ayrıca disilasiklopropilidenoid ve trisilasiklopropilidenoid (**95–97**) yapılarının halka açılma mekanizmaları incelenmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda **95** numaralı disilasiklopropilidenoid yapısının hem *tek basamak* hem de *basamak basamak* halka açılma mekanizması verdiği; buna karşın **96** ve **97** numaralı yapıların yalnızca *tek basamak* (concerted) halka açılma mekanizması ile ilgili allen birimine düzenlendiği rapor edilmiştir. Tez konusunun deneysel kısmında ilk olarak kararlı bir şekilde izole edilebilen iki farklı N–heterosiklik sililen (**5** and **6**) yapılarının siklotrisilen (**62**) yapısına karşı reaktiviteleri test edilmiştir. Bunun sonucunda literatürde ilk defa dört üyeli ve halkalı Si₄ diradikal (**105**) yapısı ve iki farklı tetrasilasiklobüten bileşiği (**106** ve **107**) izole edilmiştir. Spektroskopik ve teorik yöntemlerle ilgili bileşiklerin yapısal ve elektronik özellikleri başarıyla aydınlatılmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Silaallen, diradikal, triplet, siklopropiliden, siklopropilidenoid, silasiklopropiliden, silasiklopropilidenoid.

ABSTRACT

EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDIES ON SEVERAL HEAVY CARBENE AND ALLENE COMPOUNDS

PH.D THESIS

CEM BURAK YILDIZ

BALIKESIR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR: PROF. DR. AKIN AZİZOĞLU)

(CO-SUPERVISOR: PROF. DR. DAVID SCHESCHKEWITZ)

BALIKESİR, NOVEMBER 2015

As recently as 30 years ago, compounds which have silicon atoms with a coordination number of less than four were considered as reactive intermediates such as disilenes, silaallenes, silylenes, and silicon centered radicals. This situation was changed after synthesis of first disilene by West in 1981. Then, the first silaallene and N-heterocyclic silylene were isolated in 1993 and 1994, respectively. In 2011, the first silicon centered four membered diradicalic compound (**75**) was reported by Sekiguchi. The thesis consists of two sections: theoretical and experimental part. In the theoretical part, structural properties of Si and Ge analogues of cyclopropylidenoids were investigated. On the basis of calculations, carbenoidal form generally is determined to be most stable as compared to inverted and tetrahedral forms. Additionally, Doering–Moore–Skattebøl rearrangement to related allenes and silaallenes of several cyclopropylidenes, cyclopropylidenoids, and their Si and Ge analogues were reported. Formally, two pathways can be considered: the reaction may either proceed in a *concerted* fashion or *stepwise* with the intermediacy of a free cyclopropylidene or silacyclopropylidene. In the case of spiropentanoid (**90a–j**), both reaction mechanisms are possible depending on the substituent. On the other hand, Di- and tri-silacyclopropylidenoids (**95–97**) can only give concerted mechanism except for **95**. In the experimental part, we would like to present the reactivity of two N-heterocyclic silylenes (**5** and **6**) against to cyclotrisilene cSi_3Tip_4 **62**, providing isolation of first stable Si_4 four-membered diradical (**105**) and synthesis of two different tetrasilacyclobutene (**106** and **107**).

KEYWORDS: Silaallene, diradical, triplet, cyclopropylidene, cyclopropylidenoid, silacyclopropylidene, silacyclopropylidenoid.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	vi
TABLO LİSTESİ	x
SEMBOL LİSTESİ	xiii
ÖNSÖZ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1 Karben ve Karbenoid Yapıları	1
1.2 Allen bileşikleri, Grup 14 Analogları ve Sentez Yöntemleri	4
1.3 Disilenid ve Siklotrisilen Yapıları ve Tepkimeleri	13
1.4 Diradikaller	19
2. KUANTUM KİMYASAL YÖNTEMLER	26
2.1 Moleküler Mekanik Yöntemi	27
2.2 Yarı Deneysel Yöntemi	27
2.3 Ab initio Yöntemi	27
2.4 Temel Setler	28
2.4.1 Minimal Temel Setler	28
2.4.2 Split Valans Temel Setler	29
2.4.3 Polarize Temel Setler	29
2.4.4 Difüz Fonksiyonlar	30
2.5 Elektronik Yapı Yöntemleri	30
2.5.1 Hartree–Fock Yöntemi	30
2.5.2 Möller–Plesset Yöntemi	31
2.5.3 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT)	31
2.6 Teorik Hesaplamalarda Çözücü Etkisinin Modellenmesi	32
2.7 İntrinsik Reaksiyon Koordinatı (IRC)	32
3. MATERYAL VE METOT	34
3.1 Genel	34
3.1.1 Deneysel Koşullar	34
3.1.2 Solvent Kurutma İşlemleri	34
3.1.3 Analiz ve Ölçüm Metotları	34
3.1.4 Hesapsal Detaylar	35
3.2 Başlangıç Ürünleri	35
3.2.1 1-Bromo-2,4,6-triizopropilbenzen (TipBr) Yapısının Sentezi	37
3.2.2 2,4,6-Triizopropilfenillityum (TipLi) Yapısının Sentezi	36
3.2.3 Trikloro(2,4,6-triizopropilfenil)silan (TipSiCl ₃) Yapısının Sentezi	37
3.2.4 Diklorobis(2,4,6-triizopropilfenil)silan (Tip ₂ SiCl ₂) Yapısının Sentezi	38

3.2.5	Lityum Tozu Eldesi	38
3.2.6	1,1,2-Tris(2,4,6-triizopropilfenil)disilenillityum Yapısının Sentezi (53).....	39
3.2.7	1,1-Dikloro-1,2,3,3-tetrakis(2,4,6-triizopropilfenil)-2- trisilen Yapısının Sentezi	39
3.2.8	1,2,2,3-Tetrakis(2,4,6-triizopropilfenil)-2-trisiliren Yapısının Sentezi (62).....	40
3.2.9	N,N'-Di-tert-bütül-etilendiamin Yapısının Sentezi	41
3.2.10	N,N'-1,3-Di-tert-bütül-2,2-dikloro-1H- [1,3,2]diazasilol Yapısının Sentezi	42
3.2.11	1,3-Di-tert-bütül-2,3-[1,3,2]-diazasilolidin-2-yiliden Yapısının Sentezi (6).....	42
3.2.12	N,N'-Di-tert-bütül-etilendiimin Yapısının Sentezi	43
3.2.13	N,N'-1,3-Di-tert-bütül-2,2-dikloro-2,3-dihidro-1H- [1,3,2]diazasilol Yapısının Sentezi	44
3.2.14	1,3-Di-tert-bütül-2,3-dihidro-1H-1,3,2-diazasilol-2- yiliden Yapısının Sentezi (5)	44
3.3	105 Numaralı Diradikal Yapısının Sentezi.....	45
3.4	Tetrasilasiklobüten Yapılarının Sentezi	46
3.4.1	1,2,3,3-Tetrakis(2,4,6-triizopropilfenil)-5,8-di-tert- bütül-5,8-diaza-1,2,3,4-tetrasilaspiro[3,4]okt-1-en Yapısının Sentezi (106).....	46
3.4.2	1,2,3,3-Tetrakis(2,4,6-triizopropilfenil)-5,8-di-tert- bütül-5,8-diaza-1,2,3,4-tetrasilaspiro[3,4]okt-1,6-dien Yapısının Sentezi (107).....	48
3.5	105 Numaralı Yapı Üzerine VT-NMR Çalışması	49
3.6	105 Numaralı Yapı Üzerine UV/Vis Titrasyon Çalışması	51
4.	AMAÇ	53
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER (TEORİK ÇALIŞMALAR)	57
5.1	Silasiklopropilidenoid Yapılarına Sübstitüent ve Çözücü Etkisinin Teorik Yöntemlerle İncelenmesi.....	57
5.2	Germasiklopropilidenoid Yapılarının Teorik Yöntemlerle İncelenmesi.....	67
5.3	gem-Dibromospiropentan Yapılarının Allen Birimlerine Halka Açılma Mekanizmalarına Sübstitüent Etkisi.....	73
5.3.1	Spiropentanoid Yapılarının (90a-j) Basamak Basamak Halka Açılma Mekanizmaları.....	77
5.3.2	Spiropentanoid Yapılarının (90a-j) Tek Basamak Halka Açılma Mekanizmaları.....	81
5.3.3	Spiropentaniliden Yapılarının (93a-j) Halka Açılma Mekanizmaları.....	82
5.3.4	Karbenoid ve Karben Yapıları Üzerine sEDA Hesaplamaları	84
5.4	Disilasiklopropilidenoid ve Trisilasiklopropilidenoidlerin Yapılarının Silaallen Birimlerine Halka Açılma Mekanizmaları	86
5.4.1	1,2-Disilasiklopropilidenoid Yapısının (95) Basamak Basamak ve Tek Basamak Halka Açılma Mekanizmaları	88
5.4.2	2,3-Disilasiklopropilidenoid Yapısının (96) Tek Basamak Halka Açılma Mekanizmaları	91
5.4.1	Trisilasiklopropilidenoid Yapısının (97) Tek Basamak Halka Açılma Mekanizmaları.....	92

5.4.2 Silasiklopropiliden Yapılarının Silaallen Birimlerine Halka Açılma Mekanizmaları.....	93
6. SONUÇ VE ÖNERİLER (DENEYSEL ÇALIŞMALAR)	98
6.1 Tetrasilasiklobütandiil Analogunun (105) Sentezi	98
6.2 Tetrasilasiklobüten Analoglarının (106 ve 107) Sentezi.....	102
7. KAYNAKLAR.....	107
8. EKLER.....	126

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Karbenlerin elektronik konfigürasyonları.	1
Şekil 1.2: -100 °C'de incelenen karbenoid yapıları.	2
Şekil 1.3: 6 numaralı N-heterosiklik sililen yapısının tetramerizasyonu.	3
Şekil 1.4: Bilinen çeşitli sililen yapıları.	4
Şekil 1.5: Allen molekülünün π -bağı.	4
Şekil 1.6: İlk kararlı 1-Silaallen (14) ve 1-Germaallen (15) molekülünün yapıları.	5
Şekil 1.7: 1-stannaallen molekülünün yapısı.	6
Şekil 1.8: İlk kararlı trisilaallen (19) ve trigermaallen (20) molekülünün yapıları.	6
Şekil 1.9: Tristannaallen (22) yapısı üzerinden siklotristannen (23) bileşiğinin eldesi.	7
Şekil 1.10: β -eliminasyonu metodu.	8
Şekil 1.11: Doering-Moore-Skattebøl tepkimesi.	8
Şekil 1.12: Karbenoid 31 yapısının 33 nolu allene halka açılmasının mekanizması (GY: Geçiş Yapısı).	9
Şekil 1.13: 1-Bromo-1-lithiosiklopropan yapılarının <i>tek basamak</i> halka açılmasında torkuoseçicilik (GY: Geçiş Yapısı)	10
Şekil 1.14: Siklopropiliden yapılarının allen birimlerine halka açılmasında mekanizması (GY: Geçiş Yapısı)	11
Şekil 1.15: 1-bromo-1-lityosiliran (35) ve 2-bromo-2-lityosiliran (36) yapılarının silaallen yapılarına dönüşüm mekanizması.	12
Şekil 1.16: Silasiklopropiliden (39 ve 40) yapılarının silaallen yapılarına dönüşüm mekanizması.	12
Şekil 1.17: Germaallen (soldaki numaralar) ve Germasiklopropiliden (sağdaki numaralar) yapıları.	13
Şekil 1.18: R= Si(Me) <i>t</i> Bu ₂ ; Tip= 2,4,6-triizopropil fenil; Mes= 2,4,6-trimetil fenil <i>t</i> Bu= tert-bütül.	14
Şekil 1.19: 53 numaralı yapının sentezi (Tip= 2,4,6-triizopropil fenil).	15
Şekil 1.20: Disililen yapısının çeşitli reaktivite çalışmaları.	16
Şekil 1.21: İlk siklotrisilen yapısının sentezi.	17
Şekil 1.22: 63 ve 64 numaralı yapıların sentezi.	17
Şekil 1.23: 65 numaralı yapının sentezi.	18
Şekil 1.24: 65 ve 66 numaralı yapıların sentezi ve 66 ile 67 numaralı yapılar arasındaki denge tepkimesi.	18
Şekil 1.25: NHC ve siklotrisilene yapılarının 69 ve 70 numaralı yapılarla denge tepkimesi.	19
Şekil 1.26: Radikal konfigürasyonları.	20
Şekil 1.27: 1,3-Difosfa-2,4-diboretan yapısının (71) sentezi.	21
Şekil 1.28: 72 numaralı yapının sentezi.	22
Şekil 1.29: 73 numaralı yapının sentezi.	22
Şekil 1.30: 74 numaralı yapının sentezi.	23

Şekil 1.31: 75 numaralı yapının sentezi	23
Şekil 1.32: 76 ve 77 numaralı yapıların sentezi.....	24
Şekil 1.33: 79 numaralı yapının gözlemlenmesi	24
Şekil 4.1: Silasiklopropilidenoid yapılarının metal ve halojen etkisi ile olası konformasyonları	54
Şekil 4.2: Germasiklopropilidenoid yapılarının olası konformasyonları	54
Şekil 4.3: Spiropentanoit yapısının allen birimine halka açılma mekanizmasının olasılıkları	54
Şekil 4.4: Di- ve tri- silasiklopropilidenoid yapılarının silaallen birimine halka açılma mekanizmasının olasılıkları	55
Şekil 4.5: Siklotrisilen ve çeşitli NHSi yapılarının tepkimesi sonucu olası yeni yapılar (Tip: Triizopropil fenil, ^t Bu: <i>tert</i> -bütil)	56
Şekil 5.1: C ₂ H ₄ SiMX (80 , M = Li veya Na ve X = F, Cl veya Br) komplekslerinin genel gösterimi	58
Şekil 5.2: Silasiklopropliden yapısının MP2/6-31+G(d,p) ve MP2/aug- cc-pVTZ (parantez içerisinde) teori seviyelerinde optimizasyonları	59
Şekil 5.3: C ₂ H ₄ SiMX (M = Li veya Na ve X = F, Cl veya Br) komplekslerinin S , T ve I formlarının bağıl enerji diyagramı	60
Şekil 5.4: C ₂ H ₄ SiLiBr and C ₂ H ₄ SiNaCl yapılarının S , T ve I formlarının MP2/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan HOMO ve LUMO orbitalleri	61
Şekil 5.5: C ₂ H ₄ SiLiBr yapısının S , T ve I formlarının MP2/6- 31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan MEP haritaları	62
Şekil 5.6: Silasiklopropilidenoidal (S), inverted (I) ve tetrahedral (T1/T2) formlarının (R = -H, -CH ₃ , -SiH ₃ , -CN, -OH, - NH ₂) genel gösterimi. Si (yeşil), C (gri), Br (kırmızı), Li (mor), H (beyaz) ve R.....	64
Şekil 5.7: Siklopropilidenoid yapılarının germanyum analogları (81-85).	68
Şekil 5.8: Germanoidal (G) ve Inverted (I) formlarının genel gösterimi	68
Şekil 5.9: 76 numaralı yapının IRC grafiği	69
Şekil 5.10: 81-85 numaralı yapıların G ve I formlarının B3LYP/6- 31+G(d,p) teori seviyelerinde hesaplanan HOMO-LUMO enerjileri ve gösterimleri.....	72
Şekil 5.11: 81 numaralı yapının G ve I formlarının B3LYP/6- 31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan MEP haritaları	72
Şekil 5.12: <i>gem</i> -dibromospiropentan yapısının 87-89 numaralı yapılara düzenlenmesinin genel gösterimi	74
Şekil 5.13: C ₅ H ₅ R-LiBr (85a , R= -H) molekülünün B3LYP/6-31G(d) teori seviyesinde optimize edilen yapısı; bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (derece)	76
Şekil 5.14: 90a-j yapılarının 92a-j yapılarına basamak basamak halka açılma mekanizmalarının genel gösterimi	79
Şekil 5.15: 90a yapısının 92a yapısına <i>basamak basamak</i> halka açılma mekanizmasının B3LYP/6-31G(d) teori seviyesinde hesaplanan moleküler elektrostatik potansiyel haritası	80
Şekil 5.16: B3LYP/6-31G(d) teori seviyesinde GY2a yapısından 92a yapısına izomerizasyonu gösteren IRC grafiği	81

Şekil 5.17: 93a–j yapılarının ilgili allen (94a–j) birimlerine halka açılma mekanizmasının genel gösterimi.	83
Şekil 5.18: 93a–j ve 90a–j yapılarının sEDA değerleri ile C1 atomlarının yükleri arasındaki lineer korelasyon grafikleri.	85
Şekil 5.19: Çalışılan moleküllerin yapıları.	87
Şekil 5.20: 95 numaralı yapının <i>basamak basamak</i> halka açılma mekanizması.	88
Şekil 5.21: 95 numaralı yapının <i>basamak basamak</i> halka açılma mekanizmasının MEP haritası.	89
Şekil 5.22: 95 numaralı yapının <i>tek basamak</i> halka açılma mekanizması.	91
Şekil 5.23: 96 numaralı yapının <i>tek basamak</i> halka açılma mekanizması.	92
Şekil 5.24: 97 numaralı yapının <i>tek basamak</i> halka açılma mekanizması.	93
Şekil 5.25: 101 numaralı yapının halka açılma mekanizması.	94
Şekil 5.26: 102 numaralı yapının halka açılma mekanizması.	95
Şekil 5.27: 103 numaralı yapının halka açılma mekanizması.	95
Şekil 6.1: 6, 62 ve 105 numaralı yapılar arasında ki denge tepkimesi ve 106 numaralı yapının sentezi.	100
Şekil 6.2: 105 numaralı yapının katı haldeki moleküler yapısı. Termal ellipsoid 50%. Hidrojen atomları daha iyi bir görüntü için kaldırılmıştır. Seçilen bağ uzunlukları [Å]: Si(1)–N(2) 1.734(4), Si(1)–N(1) 1.742(4), Si(1)–Si(3) 2.3061(15), Si(1)–Si(2) 2.3150(15), Si(2)–Si(4) 2.3289(14), Si(3)–Si(4) 2.3144(14), N(1)–C(1) 1.441(7), N(2)–C(2) 1.490(7), C(1)–C(2) 1.420(10).	101
Şekil 6.3: 106 numaralı yapının katı haldeki moleküler yapısı. Termal ellipsoid 50%. Hidrojen atomları ve krstal toluen daha iyi bir görüntü için kaldırılmıştır. Seçilen bağ uzunlukları [Å]: Si(1)–N(2) 1.7527(19), Si(1)–N(1) 1.7555(19), Si(1)–Si(2) 2.3432(8), Si(1)–Si(4) 2.4732(8), Si(2)–Si(3) 2.1701(8), Si(3)–Si(4) 2.3396(8), N(1)–C(1) 1.467(3), N(2)–C(2) 1.479(3), C(1)–C(2) 1.509(4)	103
Şekil 6.4: 107 numaralı yapının sentezi.	104
Şekil 6.5: 107 numaralı yapının katı haldeki moleküler yapısı. Termal ellipsoid 50%. Hidrojen atomları daha iyi bir görüntü için kaldırılmıştır. Seçilen bağ uzunlukları [Å]: Si(4)–Si(1) 2.4582(5), Si(4)–Si(3) 2.3278(5), Si(3)–Si(2) 2.1671(5), Si(2)–Si(1) 2.3531(5), Si(1)–N(1) 1.7754(12), Si(1)–N(2) 1.7765(12), N(1)–C(1) 1.4142(19), N(1)–C(3) 1.4918(18), C(1)–C(2) 1.331(2).	105
Şekil A. 1: 105 numaralı yapının 6 ve 62 numaralı yapılarla denge halindeki ¹ H NMR spektrumu (C ₆ D ₆ , 300 K).	132
Şekil A. 2: 105 numaralı yapının 6 ve 62 numaralı yapılarla denge halindeki ¹³ C NMR spektrumu (C ₆ D ₆ , 300 K).	132
Şekil A. 3: 105 numaralı yapının 6 ve 62 numaralı yapılarla denge halindeki ²⁹ Si NMR spektrumu (C ₆ D ₆ , 300 K).	133
Şekil A. 4: 105 numaralı yapının ¹ H NMR spektrumu (d ₈ –toluen, 193K).	133
Şekil A. 5: 105 numaralı yapının ¹³ C NMR spektrumu (d ₈ –toluen, 193K).	134

Şekil A. 6: 105 numaralı yapının ^{29}Si NMR spektrumu (d_8 -toluen, 193K).....	134
Şekil A. 7: 105 numaralı yapının ^1H - ^{29}Si NMR korelasyonu (d_8 -toluen, 193K).....	135
Şekil A. 8: 105 numaralı yapının katı hal ^{29}Si NMR spektrumu (300 K).....	135
Şekil A. 9: 106 numaralı yapının ^1H NMR spektrumu (C_6D_6 , 300 K).	136
Şekil A. 10: 106 numaralı yapının ^{13}C NMR spektrumu (C_6D_6 , 300 K).	136
Şekil A. 11: 106 numaralı yapının ^{29}Si NMR spektrumu (C_6D_6 , 300 K).	137
Şekil A. 12: 107 numaralı yapının ^1H NMR spektrumu (C_6D_6 , 300 K).	137
Şekil A. 13: 107 numaralı yapının ^{13}C NMR spektrumu (C_6D_6 , 300 K).	138
Şekil A. 14: 107 numaralı yapının ^{29}Si NMR spektrumu (C_6D_6 , 300 K).	138
Şekil A. 15: 106 numaralı yapının UV-Vis spektrumu.	139
Şekil A. 16: 106 numaralı yapının UV-Vis spektrumu sonucunda konsantrasyona karşı absorpsiyon korelasyonları.	139
Şekil A. 17: 107 numaralı yapının UV-Vis spektrumu.	140
Şekil A. 18: 107 numaralı yapının UV-Vis spektrumu sonucunda konsantrasyona karşı absorpsiyon korelasyonları.	140

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 5.1: SiC ₂ H ₃ R (R = -H, -CH ₃ , -SiH ₃ , -CN, -OH ve -NH ₂) yapılarının MP2/6-311+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan Singlet E_S ve Triplet E_T enerjileri.	63
Tablo 5.2: SiC ₂ H ₃ RLiBr (R= -H, -OH, -CH ₃ , -SiH ₃ , -NH ₂ ve -CN) yapısının S formunun MP2/6-311+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan çözücü (Dimetil sülfoksit (DMSO), dietil eter, Aseton ve Tetrahidrofuran (THF)) içerisindeki ve gaz fazındaki enerjilerinin bağlı değerleri (E, a.u.).....	65
Tablo 5.3: SiC ₂ H ₃ RLiBr (R= -H, -OH, -CH ₃ , -SiH ₃ , -NH ₂ ve -CN) yapısının I formunun MP2/6-311+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan çözücü (Dimetil sülfoksit (DMSO), dietil eter, Aseton ve Tetrahidrofuran (THF)) içerisindeki ve gaz fazındaki enerjilerinin bağlı değerleri (E, a.u.).....	65
Tablo 5.4: SiC ₂ H ₃ RLiBr (T1 için R= -H, -CH ₃ , -SiH ₃ ve T2 için R= -OH, -NH ₂ , -CN) yapısının T1/T2 formlarının MP2/6-311+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan çözücü (Dimetil sülfoksit (DMSO), dietil eter, Aseton ve Tetrahidrofuran (THF)) ve gaz fazındaki enerjilerinin bağlı değerleri (E, a.u.).....	66
Tablo 5.5: Spiropentanoid yapılarının (90a-j) allen birimlerine (92a-j) B3LYP/6-31G(d) (ilk), B3LYP/6-31+G(d,p) (ikinci), X3LYP/6-31G(d) (üçüncü) ve X3LYP/6-31+G(d,p) (dördüncü) teori seviyelerinde tek basamak ve basamak basamak halka açılma mekanizmaları için hesaplanan enerji bariyerleri.....	78
Tablo 5.6: Spiropentaniliden yapılarının (93a-j) allen birimlerine (94a-j) B3LYP/6-31G(d) (ilk), B3LYP/6-31+G(d,p) (ikinci), X3LYP/6-31G(d) (üçüncü) ve X3LYP/6-31+G(d,p) (dördüncü) teori seviyelerinde halka açılma mekanizmaları için hesaplanan enerji bariyerleri.	83
Tablo 5.7: 90a-j yapıları için hesaplanan sEDA değerleri ve C1 atomlarının yükleri.	84
Tablo 5.8: 93a-j yapıları için hesaplanan sEDA değerleri ve C1 atomlarının yükleri.	84
Tablo 5.9: 95-97 numaralı yapıların <i>tek basamak</i> ve <i>basamak basamak</i> halka açılma mekanizmaları için B3LYP/6-31G(d), B3LYP/6-31+G(d,p) (parantez içinde), B3LYP/cc-pVTZ (italic ve parantez içinde), MP2/6-31G(d) (altıçizili) ve MP2/6-31+G(d,p) (altıçizili ve parantez) teori seviyelerinde hesaplanan enerji bariyerleri.	90
Tablo 5.10: 101-103 numaralı yapıların halka açılma mekanizmaları için B3LYP/6-31G(d), B3LYP/6-31+G(d,p) (parantez içinde), B3LYP/cc-pVTZ (italic ve parantez içinde), MP2/6-31G(d) (altıçizili) ve MP2/6-31+G(d,p) (altıçizili)	

ve parantez) teori seviyelerinde hesaplanan enerji bariyerleri.....	96
Tablo A.1: S–C ₂ H ₄ SiMX (80S , M=Li veya Na ve X=F, Cl veya Br) yapılarının MP2/6–31+G(d,p) ve MP2/aug–cc–pVTZ (Parantez içerisinde) teori seviyelerinde hesaplanan bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve ZPVE corrected enerjileri (E, a.u.).	126
Tablo A.2: T–C ₂ H ₄ SiMX (80T , M=Li veya Na ve X=F, Cl veya Br) yapılarının MP2/6–31+G(d,p) ve MP2/aug–cc–pVTZ (Parantez içerisinde) teori seviyelerinde hesaplanan bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve ZPVE corrected enerjileri (E, a.u.).	126
Tablo A.3: I–C ₂ H ₄ SiMX (80I , M=Li veya Na ve X=F, Cl veya Br) yapılarının MP2/6–31+G(d,p) ve MP2/aug–cc–pVTZ (Parantez içerisinde) teori seviyelerinde hesaplanan bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve ZPVE corrected enerjileri (E, a.u.).	126
Tablo A.4: S–C ₂ H ₄ SiMX (80S , M=Li veya Na ve X=F, Cl veya Br) yapılarının HF/6–31+G(d,p) ve HF/aug–cc–pVTZ (Parantez içerisinde) hesaplanan WBİ değerleri.	127
Tablo A.5: T–C ₂ H ₄ SiMX (80T , M=Li veya Na ve X=F, Cl veya Br) yapılarının HF/6–31+G(d,p) ve HF/aug–cc–pVTZ (Parantez içerisinde) hesaplanan WBİ değerleri.	127
Tablo A.6: I–C ₂ H ₄ SiMX (80I , M=Li veya Na ve X=F, Cl veya Br) yapılarının HF/6–31+G(d,p) ve HF/aug–cc–pVTZ (Parantez içerisinde) hesaplanan WBİ değerleri.	127
Tablo A.7: SiC ₂ H ₃ RLiBr (R= –H, –OH, –CH ₃ , –SiH ₃ , –NH ₂ ve –CN) yapısının 80I formunun MP2/6–311+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (derece).	127
Tablo A.8: SiC ₂ H ₃ RLiBr (T1 için R= –H, –CH ₃ , –SiH ₃ ve T2 için R= –OH, –NH ₂ , –CN) yapısının 80T1/T2 formlarının MP2/6–311+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (derece).	127
Tablo A.9: SiC ₂ H ₃ RLiBr (R= –H, –OH, –CH ₃ , –SiH ₃ , –NH ₂ ve –CN) yapısının 80S formunun MP2/6–311+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (derece).	128
Tablo A.10: SiC ₂ H ₃ RLiBr (R= –H, –OH, –CH ₃ , –SiH ₃ , –NH ₂ ve –CN) yapısının 80I formunun MP2/6–311+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan WBİ değerleri.	128
Tablo A.11: SiC ₂ H ₃ RLiBr (T1 için R= –H, –CH ₃ , –SiH ₃ ve T2 için R= –OH, –NH ₂ , –CN) yapısının 80T1/T2 formlarının MP2/6–311+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan WBİ değerleri.	128
Tablo A.12: SiC ₂ H ₃ RLiBr (R= –H, –OH, –CH ₃ , –SiH ₃ , –NH ₂ ve –CN) yapısının 80S formunun MP2/6–311+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan WBİ değerleri.	128
Tablo A.13: SiC ₂ H ₃ RLiBr (R= –H, –OH, –CH ₃ , –SiH ₃ , –NH ₂ ve –CN) yapısının 80S formunun MP2/6–311+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan çözücü (Dimetil sülfoksid (DMSO)),	

	dietil eter, Aseton ve Tetrahidrofuran (THF)) içerisindeki ve gaz fazındaki enerji değerleri (E, a.u.)	128
Tablo A.14:	$\text{SiC}_2\text{H}_3\text{RLiBr}$ (R= -H, -OH, -CH ₃ , -SiH ₃ , -NH ₂ ve -CN) yapısının 80I formunun MP2/6-311+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan çözücü (Dimetil sülfoksit (DMSO), dietil eter, Aseton ve Tetrahidrofuran (THF)) içerisindeki ve gaz fazındaki enerji değerleri (E, a.u.)	129
Tablo A.15:	$\text{SiC}_2\text{H}_3\text{RLiBr}$ (T1 için R= -H, -CH ₃ , -SiH ₃ ve T2 için R= -OH, -NH ₂ , -CN) yapısının 80T1/T2 formlarının MP2/6-311+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan çözücü (Dimetil sülfoksit (DMSO), dietil eter, Aseton ve Tetrahidrofuran (THF)) ve gaz fazındaki enerji değerleri (E, a.u.).....	129
Tablo A.16:	81 numaralı yapının G ve I formlarının B3LYP/6-31+G(d,p), MP2/6-31+G(d,p) (altı çizili), M05-2X/6-31+G(d,p) (parantez içinde ve altı çizili) ve M06-2X/6-31+G(d,p) (parantez içinde ve yıldızlı) teori seviyelerinde hesaplanan bağ uzunlukları, açıları, titreşim frekansları ve ZPVE-corrected enerjileri (a.u.). B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan WBİ değerleri (parantez içinde).....	129
Tablo A.17:	82 numaralı yapının G formunun B3LYP/6-31+G(d,p), MP2/6-31+G(d,p) (altı çizili), M05-2X/6-31+G(d,p) (parantez içinde ve altı çizili) ve M06-2X/6-31+G(d,p) (parantez içinde ve yıldızlı) teori seviyelerinde hesaplanan bağ uzunlukları, açıları, titreşim frekansları ve ZPVE-corrected enerjileri (a.u.). B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan WBİ değerleri (parantez içinde).....	129
Tablo A.18:	83 numaralı yapının G ve I formlarının B3LYP/6-31+G(d,p), MP2/6-31+G(d,p) (altı çizili), M05-2X/6-31+G(d,p) (parantez içinde ve altı çizili) ve M06-2X/6-31+G(d,p) (parantez içinde ve yıldızlı) teori seviyelerinde hesaplanan bağ uzunlukları, açıları, titreşim frekansları ve ZPVE-corrected enerjileri (a.u.). B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan WBİ değerleri (parantez içinde).....	130
Tablo A.19:	84 numaralı yapının G formunun B3LYP/6-31+G(d,p), MP2/6-31+G(d,p) (altı çizili), M05-2X/6-31+G(d,p) (parantez içinde ve altı çizili) ve M06-2X/6-31+G(d,p) (parantez içinde ve yıldızlı) teori seviyelerinde hesaplanan bağ uzunlukları, açıları, titreşim frekansları ve ZPVE-corrected enerjileri (a.u.). B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan WBİ değerleri (parantez içinde).....	130
Tablo A.20:	85 numaralı yapının G ve I formlarının B3LYP/6-31+G(d,p), MP2/6-31+G(d,p) (altı çizili), M05-2X/6-31+G(d,p) (parantez içinde ve altı çizili) ve M06-2X/6-31+G(d,p) (parantez içinde ve yıldızlı) teori seviyelerinde hesaplanan bağ uzunlukları, açıları, titreşim frekansları ve ZPVE-corrected enerjileri (a.u.). B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan WBİ değerleri (parantez içinde).....	131
Tablo A. 21:	105 numaralı yapının X-ray verileri	141
Tablo A. 22:	106 numaralı yapının X-ray verileri	142
Tablo A. 23:	107 numaralı yapının X-ray verileri	143

SEMBOL LİSTESİ

B3LYP	:	Becke 3 parametre fonksiyoneli ve Lee, Yang, Parr korelasyon Fonksiyoneli
CPCM	:	Conductor-like polarize continuum modeli
DFT	:	Density functional theory (Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi, YFT)
DME	:	1,2-dimetoksieter
DMSO	:	Dimetil sülfoksit
GY	:	Geçiş yapısı
HF	:	Hartree-Fock
IRC	:	Intrinsik reaksiyon koordinatı
MeLi	:	Metillityum
MP2	:	Möller Plesset
NBO	:	Natural Bond Orbital (Doğal Bağ Orbitali)
NHSi	:	N-heterosiklik sililen
VT-NMR	:	Değişken sıcaklıklarda nükleer manyetik rezonans
SCF	:	Self-consistent field (Kendi İçinde Tutarlı Alan)
Tip	:	2,4,6-triizopropilfenil
<i>t</i> Bu	:	<i>tert</i> -bütil
THF	:	Tetrahidrofuran
UV/VIS	:	Ultraviolet-visible spektroskopisi
WBI	:	Wiberg Bağ İndeksi

ÖNSÖZ

Bu tezin konusunun belirlenmesinden bitimine kadar bütün aşamalarda bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım danışman hocalarım Sayın Prof. Dr. Akın AZİZOĞLU ve Prof. Dr. David SCHESCHKEWITZ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Teorik hesaplamalarda yardımlarından ötürü Prof. Dr. Henry S. RZEPA'ya şükranlarımı sunarım. Ayrıca bazı deneylerin test çalışmalarında yardımda bulunan Dr. Michael COWLEY'e teşekkür ederim.

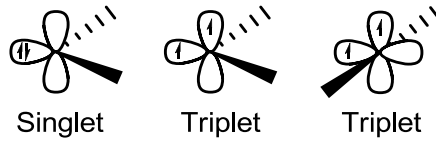
TÜBİTAK (KBAG 212T049 ve 2214A Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Bursu Programı), Aksaray Üniversitesi, Balıkesir Üniversitesi ve Saarland Üniversitesi kurumlarına desteklerinden ötürü teşekkür etmek istiyorum.

Ayrıca tez çalışmam sırasında bütün yakın ilgi ve anlayışından dolayı öncelikli olarak sevgili eşim Rezzan YILDIZ, babam Prof. Dr. Yaşar Kemal YILDIZ, annem Gülden YILMAZ ve sevgili kardeşlerime teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

1.1 Karben ve Karbenoid Yapıları

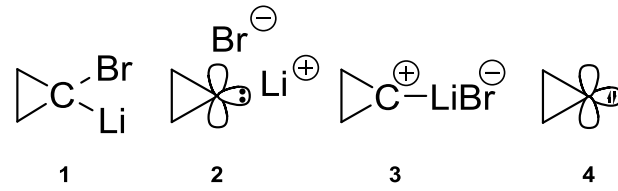
Karbenler R_2C : iki süstitüent ile koordine olmuş ve valans orbitalinde yalnızca altı elektron bulunduran yüksüz organik yapılardır. Karbenyum iyonları ile izoelektronik olmalarına rağmen birbirlerinin izomeri değildirler. Merkez karbon atomu sp^2 melezleşmesi yapan karbenyum iyonlarının aksine, karbenler iki farklı melezleşme yapabilirler. Bu yapılar içeriğinde bulunan elektronların spinlerinin durumlarına göre farklılık göstermektedir. Eğer elektronlar aynı orbitalde konumlanmışsa singlet karben olarak, farklı orbitallerde konumlanmış ise triplet karben olarak nitelendirilir (Şekil 1.1). Bu durum ilgili karbenlerin geometrisini de değiştirmektedir. Singlet karbenler sp^2 melezleşmesi sonucu bükülmüş yapıda bulunmaktadırlar. Triplet karbenler ise sırasıyla sp veya sp^2 melezleşme sonucu düzlemsel veya bükülmüş geometride bulunabilirler. Karbenler genellikle singlet halde kararlı olmalarına rağmen bazen triplet halde de kararlı olabilirler [1]. Bu durumda çoğunlukla sp^2 melezleşmesi yapan bükülmüş geometriyi tercih ederler.



Şekil 1.1: Karbenin elektronik konfigürasyonları.

Karbenler ile karbenyum iyonları arasındaki farklı elektron konfigürasyonu ilgili yapıların çeşitli reaktiviteler göstermelerine yol açmaktadır. Örneğin karbenyum iyonları oldukça elektrofilik yapılarından dolayı kuvvetli Lewis asidi olarak davranabilirler. Karbenler ise amfifilik (Lewis asit/baz karakter) veya biradikalik (Triplet karbenler) özellik gösterebilmektedirler.

Karbenoid yapıları dikoordinasyona sahip ancak ortaklaşmamış elektron bulundurmayan reaktif ara ürünler olarak ilk defa 1964 yılında Closs ve Moss tarafından öne sürülmüştür [2]. Bu yapılar ilk öne sürüldüğünde karben ve karbenoid bileşiklerinin yapısal benzerliklerinden dolayı tepkimelerin hangi reaktif ara ürün üzerinden yürüdüğünü tespit etmek oldukça zordu [3]. Bu yüzden krown eter kimyası ile ilgili karbenoidleri karben yapısına dönüştürme tekniği kullanılmaktaydı. Karbenoid yapısına bağlı bulunan metal iyonları krown eter yardımı ile tutularak karbenoid molekülünün yapısı bozulmakta ve böylece reaktif ara ürünün tespiti yapılmaktaydı [4]. Ancak, bu teknik *gem*-dihalobileşiklerinin metililyum ile tepkimesinde etkili olmamıştır [5]. Bunun nedeni 1984 yılında Schlayer tarafından karbenoid yapısında bulunan karbenik karbon atomuna bağlı Li atomunun Na ve K atomlarına kıyasla oldukça kuvvetli bir koordinasyon göstermesi olarak açıklanmıştır. [6].

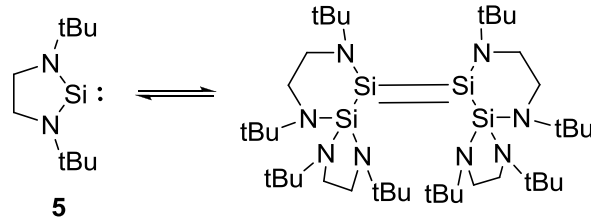


Şekil 1.2: $-100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de incelenen karbenoid yapıları.

Karbenoid yapıları $-100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ^{13}C NMR spektroskopisi ile ilk defa Seebach tarafından 1,1-dibromosiklopropanın metililyum ile tepkimesi esnasında incelenmiştir. Sonuç olarak $-100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de zayıf C-Br bağına sahip karbenoid yapısı (1) gözlenmiş, sıcaklığın artması ile ilgili yapının bozulmasıyla serbest karben yapılarına benzer geometriler (2, 3 ve 4) elde edilmiştir (Şekil 1.2).

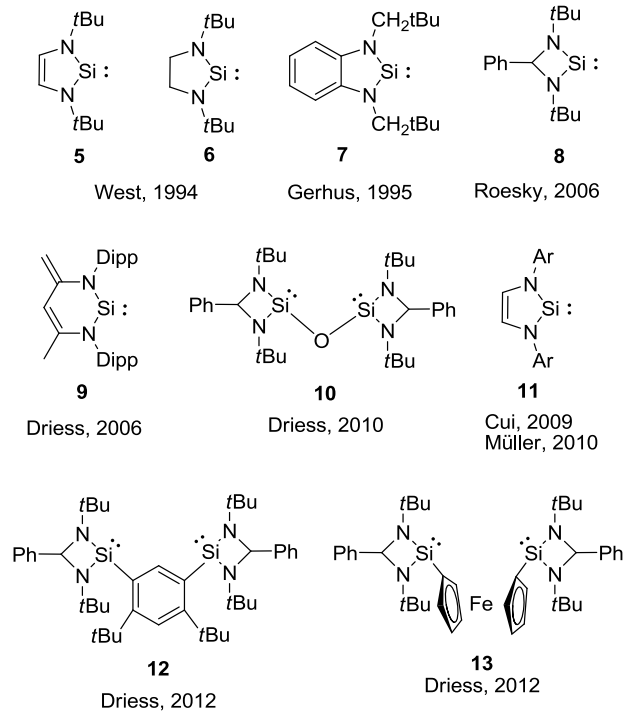
Sililen bileşikler karben bileşiklerinin silikon analoglarıdır. Yıllarca reaktif ara ürün olarak bilinen sililen bileşikler divalent karaktere ve yüksek kararlılığa sahip olan silikon türleridir [7]. Organosililenler ilk defa 1980'li yıllarda 77 K de (ve daha aşağı sıcaklıklarda) argon gazı ve hidrokarbon matrisinde izole edilebilmiştir [8]. İlk kararlı N-heterosiklik karben bileşiği 1991 yılında sentezlenmiştir [9]. Bu çalışmanın ardından ilgili yapının grup 14 (Si, Ge ve Sn) analoglarının sentezi hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir [10-12].

1994 yılında ilk N–heterosiklik sililen (**5**) bileşiğinin West tarafından sentezlenmesi ile beraber ilgili yapıların sentezi ve reaktivite çalışmaları oldukça artan bir ilgiyle kapsamlı olarak çalışılmaktadır (Şekil 1.4) [13–17]. Bunun ardından yine aynı grup tarafından **5** numaralı sililen yapısının doymuş analogu olan **6** numaralı yapı izole edilmiştir [18]. Sililen yapılarının kararlılıkları üzerine yapılan çalışmalar neticesinde, doymuş sililen (**6**) ve non–donör sililen yapılarının doymamış sililen **5** yapısına nazaran daha kararsız oldukları tespit edilmiştir. Termodinamik çalışmalar sonucunda **6** numaralı yapının seyreltik halde (0.013 M THF çözeltisi) kararlı olmasına rağmen katı halde renksiz kristallerin kırmızı toz haline dönüşerek tetramerizasyona uğradığı tespit edilmiştir (Şekil 1.3) [14]. 100% sililen (**6**) çözeltisi ilgili tetramerin 0.013M THF çözeltisi ile yaklaşık iki saatlik bir süre içerisinde hazırlanabilmektedir.



Şekil 1.3: **6** numaralı N–heterosiklik sililen yapısının tetramerizasyonu.

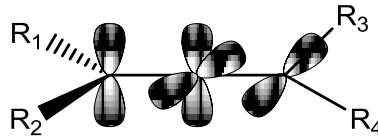
İlk N–heterosiklik sililen yapısının sentezinden günümüze kadar çeşitli sililen ve NHSi yapılarının sentezleri başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir (Şekil 1.4, **7–13**) [19–24].



Şekil 1.4: Bilinen çeşitli kararlı sililen yapıları.

1.2 Allen bileşikleri, Grup 14 Analogları ve Sentez Yöntemleri

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 1.5). Uç karbonlar birbirine diktir ve optikçe merkez taşımadıkları halde optikçe aktiflik gösterirler.

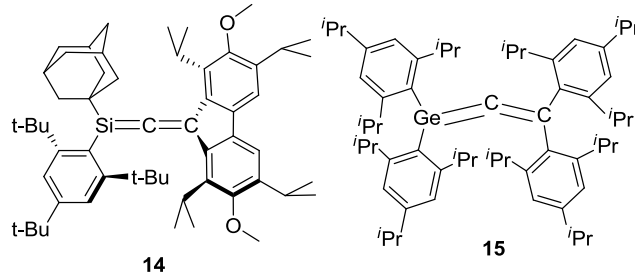


Şekil 1.5: Allen molekülünün π -bağı.

Allen yapısında (Şekil 1.5) $R_1R_2C_1$ ve $R_3R_4C_3$ atom grupları C_2 atomu üzerinde kesişirler ve böylece birbirlerine dik olurlar. Bu tip allen bileşiklerinin uç kısımlarında yer alan sübstitüent gruplarından herhangi biri farklı olduğu zaman, bu bileşiklerde optikçe aktiflik gözlenir.

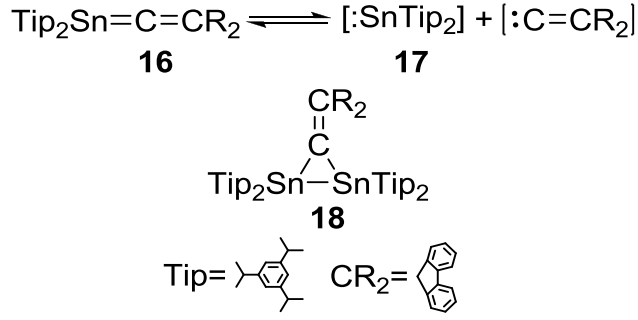
Allen bileşiklerinin grup 14 ağır metal analogları (Si, Ge, Sn, Pb) reaktiviteleri, yapıları ve alışılmışın aksine verdiği bağlanma turlerinden dolayı kimyagerlerin oldukça ilgisini çekmektedir. Söz konusu allen yapılarını inceleyecek olursak bunlar; silaallen, germaallen, stannaallen ve plumbaallenler olarak adlandırılmaktadır [25–40].

İlk kararlı silaallen (**14**) ve germaallen (**15**) bileşikleri sırasıyla 1993 ve 1998 yıllarında West ve grubu tarafından sentezlenmiştir (şekil 1.6) [26,29]. Genel olarak, sterik yönden kalabalık gruplar içeren 1–silaallenlerin ve 1–germaallenlerin yeterince kararlı olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, sterik yönden daha küçük gruplar içeren sila- ve germaallen bileşiklerinin kararsız olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, silikon–karbon ikili bağlarının reaktifliğinin fazla olmasıyla açıklanmiştır [41].



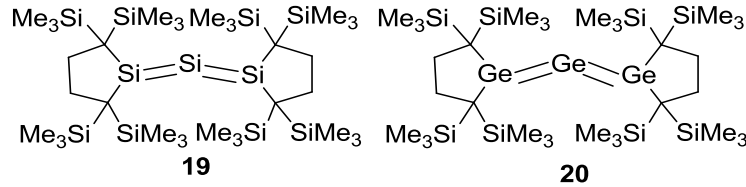
şekil 1.6: İlk kararlı 1–Silaallen (**14**) ve 1–Germaallen (**15**) moleküllerinin yapıları.

Bunun yanı sıra, ilk 1–stannaallen (**16**) bileşiği **18** numaralı molekülün sentezinde bir geçiş hali olarak tespit edilmiştir (şekil 1.7). şekil 1.7.’den görüldüğu üzere, 1–stannaallen yapısı tepkime esnasında karben–stannilen karışıımı ile denge halindedir. Böylece **16** numaralı yapının oluşum mekanizması **14** numaralı 1–stannaallen yapısının **15** numaralı stannilen ile [1+2] siklokatalıma tepkimesi vermesiyle açıklanmaktadır [42].



Şekil 1.7: 1–stannaallen molekülünün yapısı.

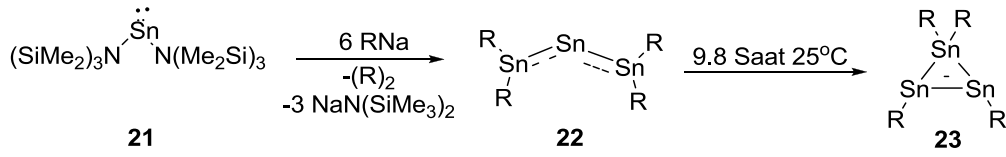
Diğer kararlı silaallen (**19**) ve germaallen (**20**) bileşiklerinin sentezi, Kira ve grubu tarafından sırasıyla 2003 ve 2005 yıllarında rapor edilmiştir [34,37]. Elde edilen trisilaallen ve germaallen moleküllerinin yapısı X–ray spektroskopisiyle aydınlatılmış ve karbon analoglarının aksine, silaallen bileşiğin 136.5° , germaallen bileşiğinin ise 122.6° ile bükülmüş (bent) allenik yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir (Şekil 1.8). Si=Si ve Ge=Ge bağ uzunluklarının değerleri, sırasıyla 2.177 – 2.187 Å ve 2.321–2.330 Å arasındadır.



Şekil 1.8: İlk kararlı trisilaallen (**19**) ve trigermaallen (**20**) moleküllerinin yapıları.

Tristannaallen (**22**) yapısının sentezi üzerine yapılan ilk çalışma 1999 yılında Wiberg ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Havaya ve neme karşı oldukça hassas koyu mavi renkli kristal tristannaallen yapısı yeterli miktarda $\text{R}\cdot\text{Na}$ ile $\text{Sn}(\text{O}t\text{Bu})_2$ veya $\text{Sn}([\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2)$ yapılarının 25°C 'de tepkimeye girmesi sonucu elde edilmiştir [43]. **22** numaralı yapının X–ray analizleri sonucunda $\text{Sn}=\text{Sn}=\text{Sn}$ bağ açısının 156° ile oldukça bükülmüş yapıda olduğu ve uç Sn atomlarının piramidal yapıda olduğu tespit edilmiştir. İlgili yapının $\text{Sn}=\text{Sn}$ bağ uzunluğu (2.68 Å) klasik distannen yapılarının $\text{Sn}=\text{Sn}$ bağ uzunluklarından (2.77–2.91 Å) ve **23** numaralı

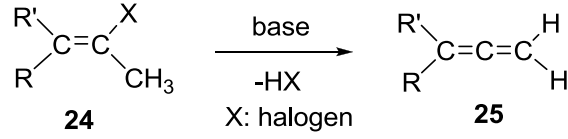
yapının Sn=Sn bağ uzunluğundan (2.59 Å) düşük bir derecede kısadır. Wiberg ve grubu bu durumu, X-ray ve NMR spektroskopisi çalışmaları ile ispatlamıştır. Elde edilen tristannaallen **22** bileşiği oda şartlarında çözücü içerisinde düzenlenme vererek siklik izomeri olan **21** numaralı siklotristannen yapısına dönüşmektedir (Şekil 1.9). Bu düzenlenme NMR ve X-ray spektroskopisi çalışmaları ile germanyum ve silikon analogları için sırasıyla, Sekiguchi ve Kira tarafından rapor edilmiştir [44,45].



Şekil 1.9: Tristannaallen (22) yapısı üzerinden siklotristannen (23) bileşiğinin eldesi.

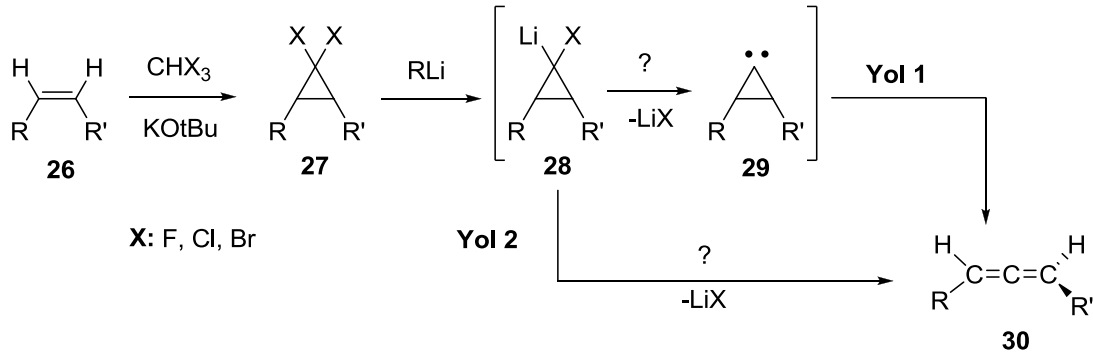
Bu kısma kadar silaallen, germaallen ve stannaallen bileşiklerine ait gerçekleştirilen önemli deneysel çalışmalar kısaca anlatılmıştır. Literatüre göre şu ana kadar hiçbir plumbaallen yapısı deneysel olarak izole edilememiştir. Plumbaallen bileşikleri üzerine yapılan en önemli teorik çalışma ise, Apeloig ve grubu tarafından 2002 yılında yayınlanmıştır [33]. Bu çalışmada, *ab initio* ve yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) hesaplamaları yardımı ile 1-plumbaallen bileşiğinin 2-plumbaallen bileşiğinden 14.2 kkal/mol daha kararlı olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, 1-silaallen bileşiğinin 2-silaallen bileşiğinden B3LYP/SDD teori seviyesinde, 10.7 kkal/mol daha kararlı olduğu rapor edilmiştir. Aynı teori seviyesinde germanyum ve kalay analoglarının 1-metalaallen yapıları, 2-metalaallen yapılarından sırasıyla 9.2 ve 14.2 kkal/mol daha kararlı olduğu bulunmuştur [33].

Yapısal olarak ilginç ve biyolojik olarak aktif allen bileşiklerinin sentezi son yıllarda oldukça ilgi çekici bir seviyeye gelmiştir. Bilimsel literatür incelendiğinde, çeşitli yöntemlerin içerisinde genel olarak allen biriminin iki önemli sentez yoluyla gerçekleştirildiği görülmektedir. Bunlardan birisi, β-eliminasyonu metodudur ve organik bir molekülden baz yardımıyla hidrojen halojenür uzaklaştırılmasının sonucu, allen biriminin sentezlenebileceğini ortaya koymaktadır (Şekil 1.10). Bununla ilgili, literatürde pek çok bilimsel çalışma bulunmaktadır [46–48].



Şekil 1.10: β -eliminasyonu metodu.

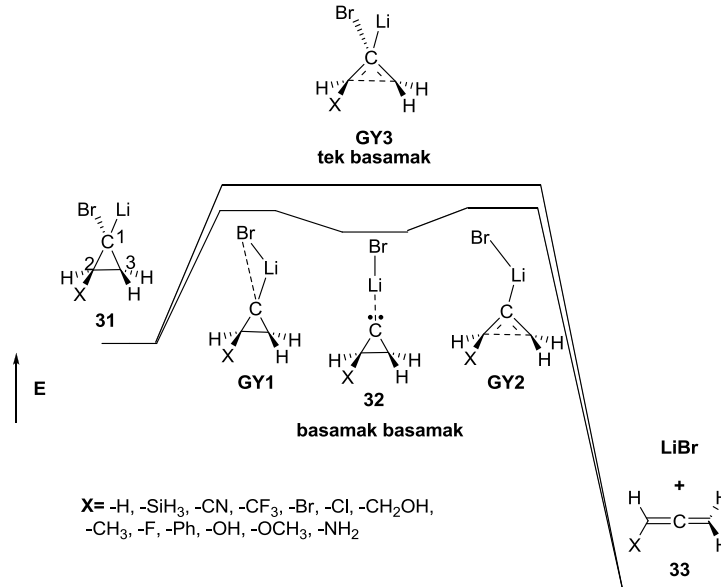
Doering–Moore–Skattebøl tepkimesi ise, diğer önemli allen sentez metodudur [49–51]. Bu tepkimenin birinci basamağında, alken birimine, α -eliminasyonu ile oluşturulan dihalokarben bileşiği çift bağa katılarak, *gem*-dihalosiklopropan halkası (**27**) sentezlenir. İkinci basamakta, *gem*-dihalosiklopropan bileşiği, alkil lityumlarla muamele edilerek, istenilen allen biriminin sentezlenebileceği ortaya konulmuştur (Şekil 1.11). Doering–Moore–Skattebøl yöntemini kullanılarak, günümüzde de pek çok farklı allen bileşiğinin sentezi başarıyla gerçekleştirilmiştir [52–61].



Şekil 1.11: Doering–Moore–Skattebøl tepkimesi.

Doering–Moore–Skattebøl tepkimesinin ikinci basamağının mekanizmasının aydınlatılmasına yönelik deneysel ve hesapsal çalışmalar hızla devam etmektedir ve oldukça fazla ilgi çekmektedir [57–68]. Tepkimenin mekanizması teorik olarak incelendiğinde, iki yol üzerinden allen birimine ulaşılması mümkündür. Bunlardan biri, karbenoid yapısının serbest karben yapısı üzerinden allene dönüşmesidir

(28→29→30). Bir diğeri ise; tepkime ortamında serbest karben oluşumu gerçekleşmeden, karbenoid yapısının doğrudan allene dönüşmesidir (28→30). Azizoğlu ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmalar ışığında yayınlanan makalede [67], lityum bromosiklopropilidenoidlerin allene dönüşümleri hesapsal yöntemlerle ilk defa incelenmiştir. Önerdiğimiz tez konusunun iyi bir şekilde anlaşılabilmesi için, ilgili makaleden elde edilen sonuçlar aşağıda kısaca açıklanmıştır. Şekilsel olarak *basamak basamak* (stepwise) ve *tek basamak* (concerted) tarzında halka açılmaları ilk defa ortaya konulmuştur (Şekil 1.12). *Basamak basamak* şeklinde gerçekleşen allene dönüşüm, serbest siklopropiliden (32) – allen (33) düzenlenmesini içermektedir. Bununla birlikte, *tek basamakta* gerçekleşen bir düzenlenmede serbest karben (32) oluşumunun gerekmediği rapor edilmiştir. Kuantum mekaniksel hesaplamalar, gaz fazında ve B3LYP/6–31G(d), B3LYP/6–311++G(d,p) ve MP2/6–31+G(d,p) düzeylerinde gerçekleştirilmiştir.

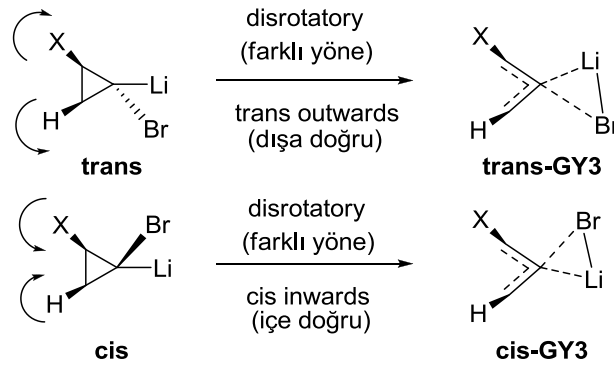


Şekil 1.12: Karbenoid 31 yapısının 33 nolu allene halka açılmasının mekanizması (GY: Geçiş Yapısı).

Ayrıca, siklopropilidenoid halkasına bağlı sübstitüentlerin (–X grubu) etkileri incelenmiş ve reaktif ara ürünlerin kararlılıklarının ilgili sübstitüente bağlı olduğu tespit edilmiştir. Başlangıç yapılarına elektron verici grupların bağlı olduğu durumlarda ilgili yapıların kolay bir şekilde halka açılma düzenlenmesi vermektedir.

Buna karşın, elektron çekici gruplar eşliğinde ilgili başlangıç yapılarının daha kararlı olduğu tespit edilmiştir. Bağlı grup $X = -CN, -CF_3, -Br, -CH_2OH, -CH_3$ ve $-Ph$ olduğunda, her iki yolunda halka açılma için mümkün olabileceği bulunmuştur. Ancak, $X = -F, -OH, -OCH_3$ olduğunda ise, halka açılmasının mekanizmasının sadece *tek basamak* tarzında yürüyeceği tespit edilmiştir. Bununla birlikte, $X = -H$ ve $-SiH_3$ olduğunda ise, mekanizmanın sadece *basamak basamak* olarak gerçekleşeceği rapor edilmiştir [67].

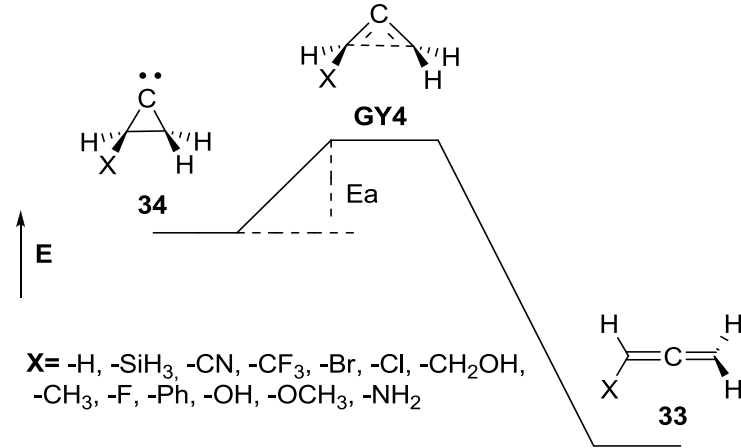
Buna ek olarak, tespit edilen geçiş yapılarının başlangıç maddesi ve allen ile ilişkisini ortaya koymak için, hem *basamak basamak* hem de *tek basamak* tarzı halka açılmaları IRC (Intrinsic Reaction Coordinate) analizleriyle incelenmiştir. Bu analizler Gaussview 5.0 programı yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Teorik hesaplamalar sonucunda, uç metilen gruplarının halka açılmanın ilk anında disrotatori hareket ile başladığı ve **GY2** yapısını geçtikten sonra ilgili hareketin konrotatori hale geçtiği tespit edilmiştir. İlgili yapıların torkuo seçicilik açısından invard ve outward dönme hareketleri incelenmiş ve sonuç olarak *trans-GY3* yapılarının disrotatori *tek basamak* halka açılmalarının outward hareketi, *cis-*diasteriyomerlerin ise inward hareketi tercih ettikleri tespit edilmiştir (Şekil 1.13).



Şekil 1.13: 1-Bromo-1-lithiosiklopropan yapılarının *tek basamak* halka açılmasında torkuo seçicilik (GY: Geçiş Yapısı)

Bu çalışmaya dair tartışılması gereken diğer bir konu ise serbest siklopropiliden yapılarının allen birimlerine halka açılma mekanizmalarıdır. Bilindiği üzere allen birimlerine halka açılma mekanizmaları **GY4** ara ürünü üzerinden serbest

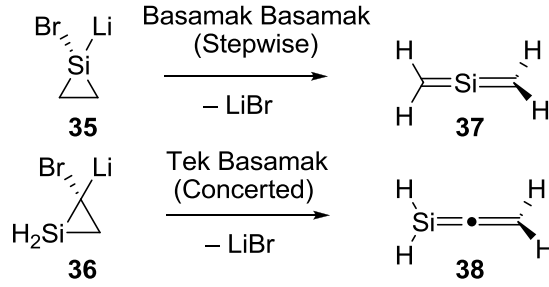
karben analoglarından başlanarak da gerçekleşebilmektedir (Şekil 1.14). Halka açılma hareketinin disrotatori başlayıp, geçiş yapısından sonra hareketin konrotatori şeklini aldığı gözlenmiştir. Ayrıca, $X = -SiH_3$ ve $-CF_3$ olduğunda halka açılma aktivasyon enerjisi engelini oldukça yüksek olduğu bulunmuştur. Bir başka deyişle, serbest karben yapısını $-SiH_3$ süstitüenti daha kararlı hale getirmiş ve allene dönüşüm için gereken enerjiyi arttırmıştır. Bazı süstitüentlerde ($X = -F, -OH, -OMe$) ise potansiyel enerji yüzeyinde siklopropiliden **34** yapısı optimize edilememiştir. Bunun yerine, optimizasyon işlemi esnasında allene açılma tespit edilmiştir. Ayrıca ilgili geçiş yapıları (**GY4**) da bulunamamıştır [67].



Şekil 1.14: Siklopropiliden yapılarının allen birimlerine halka açılmasında mekanizması (GY: Geçiş Yapısı)

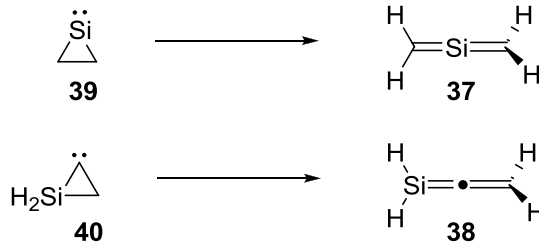
Yakın zamanda 1-silaallen ve 2-silaallen yapıları üzerine grubumuz tarafından yapılan bir çalışmada, 1-bromo-1-lityosiliran (**35**) ve 2-bromo-2-lityosiliran (**36**) yapılarının Doering-Moore-Skattebol (DMS) tepkimesi üzerinden sırasıyla 2-silaallen (**37**) ve 1-silaallen (**38**) bileşiklerine halka açılma mekanizmaları incelenmiştir (Şekil 1.15). Teorik olarak düşünüldüğünde tepkime *tek basamak* (concerted) veya *basamak basamak* (stepwise) mekanizma üzerinden yürümektedir. *Basamak basamak* (stepwise) halka açılma mekanizması sonucunda silaallen birimine geçiş bir reaktif ara ürün olan silasiklopropiliden yapısı üzerinden gerçekleşmektedir. Sonuç olarak B3LYP/6-31G(d) teori seviyesinde **35** numaralı

yapının halka açılması için gerekli enerji bariyeri 48.5 kkal/mol, buna karşın **36** numaralı yapının ise 1.2 kkal/mol olarak tespit edilmiştir [68].



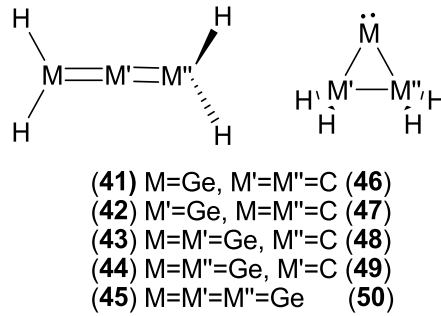
Şekil 1.15: 1-bromo-1-lityosiliran (**35**) ve 2-bromo-2-lityosiliran (**36**) yapılarının silaallen yapılarına dönüşüm mekanizması.

Yapılan çalışmada ayrıca silasiklopropiliden ve siklopropiliden yapılarının sırasıyla 1-silaallen ve 2-silaallen yapılarına halka açılma mekanizmaları incelenmiştir. **39** numaralı silasiklopropiliden yapısının temel halinin daha önceki çalışmalar ile uyumlu olarak singlet olduğu ortaya koyulmuştur (singlet-triplet enerji farkı: 51.6 kkal/mol) [39,68]. Hesaplamalar sonucunda **40** numaralı siklopropiliden yapısı minima olarak tespit edilememiştir. Bunun yerine, **40** numaralı yapının başlangıç hali optimizasyon hesabına koyulduğunda 1-silaallen (**38**) birimine direk geçişi gözlenmiştir ve intrinsic reaction coordinate (IRC) hesaplamaları ile bu durum kanıtlanmıştır (Şekil 1.16). Buna karşın **39** numaralı silasiklopropiliden yapısının 2-silaallen yapısına halka açılması için gerekli enerji bariyeri B3LYP/6-31G(d) teori seviyesinde 43.7 kkal/mol olarak bulunmuştur.



Şekil 1.16: Silasiklopropiliden (**39** ve **40**) yapılarının silaallen yapılarına dönüşüm mekanizması.

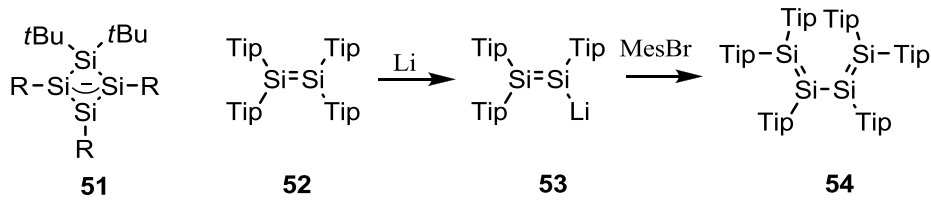
Üç üyeli halkalardan oluşan silasiklopropiliden yapılarına ilişkin deneysel ve teorik çalışmalar oldukça fazla olmasına rağmen, [38,39,67–71], halkalı germilen, halkalı stannilen ve halkalı plumbilen yapıları üzerine yok denecek kadar az sayıda teorik çalışma mevcuttur. Yakın zamanda germaallen, digermaallen, trigermaallen ve bu yapıların siklik (germilen) izomerleri üzerine yapılan bir çalışmada 1,3–digermaallenin (**44**) lineer–allenik geometride, buna karşın 1,2–digermaallen (**43**) yapısının 142.2° GeGeC bağ açısı ile bent allenik yapıda olduğu vurgulanmıştır (Şekil 1.17). Diğer önemli bir husus ise, yalnızca 2–germaallen (**42**), 1,2–digermaallen (**43**) ve trigermaallen (**45**) yapılarının siklik izomerlerinin (sırasıyla **47**, **48** ve **50**) olduğudur. Germasiklopropiliden (**46**) ve digermasiklopropiliden (**49**) yapılarının potansiyel enerji yüzeyinde birer minima olarak tespit edilmiş, buna karşın yüksek enerjili trigermasiklopropiliden (**50**) yapısının ise, oldukça kararsız olduğu vurgulanmıştır. Elde edilen enerji verileri incelendiğinde 2–germaallen bileşiğinin germasiklopropiliden bileşiğinden CCSD/6–311+G(d,p) teori seviyesinde 35.25 kkal/mol ile daha kararsız olduğu görülmektedir. Lineer germaallenik yapı Ge=Ge bağ uzunluğunun artmasıyla bozulmaktadır. Mono– ve digermaallen yapılarında terminal karbon atomları ve merkez germanyum atomları ikili bağ karakteri göstermektedir. Ancak, trigermaallen yapısında uç germanyum atomları ile merkez germanyum atomu arasında gerekli hibritleşmenin gerçekleşmemesinden dolayı istenilen geometrinin oluşumu gözlenmemektedir [72].



Şekil 1.17: Germaallen (soldaki numaralar) ve Germasiklopropiliden (sağdaki numaralar) yapıları.

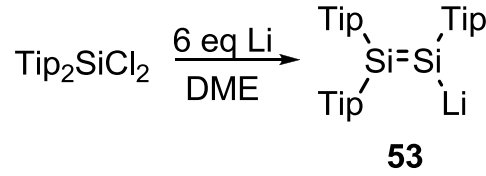
1.3 Disilenid ve Siklotrisilen Yapıları ve Tepkimeleri

Organosilil anyonlar organik ve inorganik sentezlerde oldukça kullanışlı reaktiflerdir. İlk disilen yapısının 1981 yılında West tarafından sentezlenmesinden sonra ilgili bileşiklerin anyonik analoglarının izolasyonu dikkate değer bir biçimde önem kazanmıştır [73]. İlk anyonik silikon yapısı, siklotetrasilenid (**51**), sentezlenmesi de bu doğrultuda ilk defa Sekiguchi tarafından gerçekleştirilmiştir (Şekil 1.18) [74]. Vinil lityum yapısının silikon analogu (disilened **53**) ilk defa tetrasilabütadien **54** yapısının sentezinde Weidenburch tarafından ara ürün olarak 1997 yılında ileri sürülmüştür (Şekil 1.18) [75]. Ancak, ilgili yapı o yıllarda izole edilememiştir [76].



Şekil 1.18: R= Si(Me)*t*Bu₂; Tip= 2,4,6-triizopropil fenil; Mes= 2,4,6-trimethyl fenil *t*Bu= tert-bütül.

Anyonik disilen yapısının sentezi için günümüze kadar çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. En önemlilerinden biri Watanabe tarafından Tip₂SiCl₂ yapısının indirgenerek dimerizasyonu sonucunda elde edilebilecek olası **53** numaralı yapının izolasyonuna dairdir. Yapılan çalışmalar neticesinde ilgili yapının bu yöntemle elde edilemeyeceği Weidenburch tarafından rapor edilmiştir. Bu raporlar ışığı altında Scheschkewitz tarafından 2004 yılında gerçekleştirilen çalışmada Tip₂SiCl₂ yapısının 1,2-dimetoksi etan (DME) çözücüsünde toz lityum ile oda sıcaklığında indirgenmesi sonucu ilgili bileşik **53** dikkate değer bir verim ile elde edilmiştir (51%) (Şekil 1.19) [77]. Spektroskopik veriler **53** numaralı bileşiğin lityumdisilen bileşiği olduğunu göstermektedir. ²⁹Si-NMR spektrumu ilgili bileşik için 100.5 ppm ve 94.5 ppm de iki farklı rezonans göstermektedir. İlgili bileşiğin yapısının **52** numaralı yüksüz analogu ile karşılaştırıldığında yapısal olarak oldukça farklı olduğu görülmektedir.



Şekil 1.19: **53** numaralı yapının sentezi (Tip= 2,4,6-triizopropil fenil).

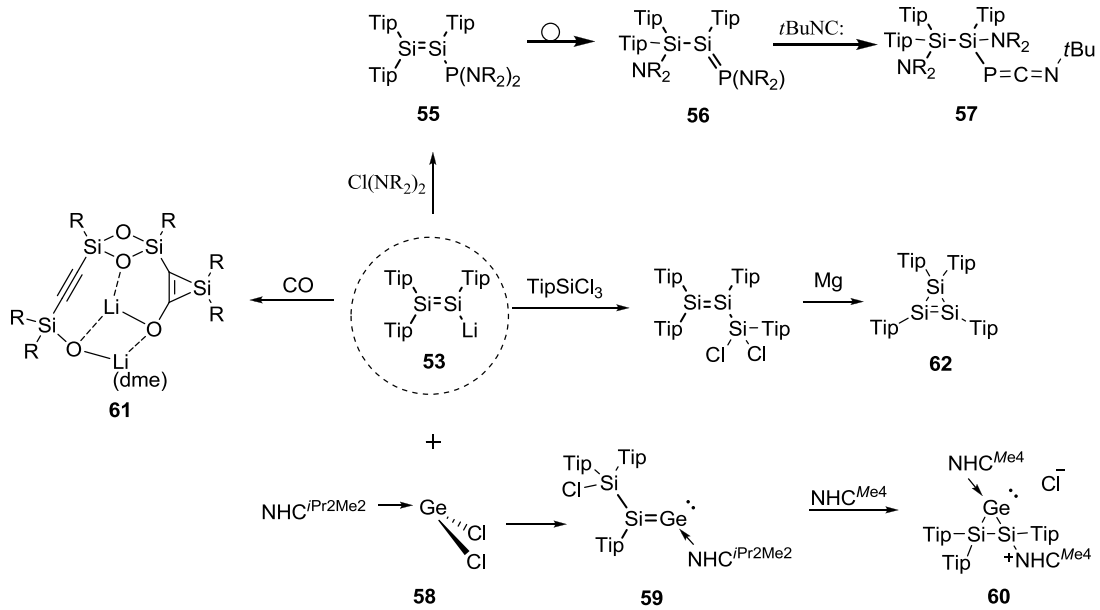
Disilen yapısının vinil lityum analogu olan **53** numaralı bileşik, son yıllarda göstermiş olduğu çeşitli reaktiviteler neticesinde günümüz silikon kimyası alanında ki yerini giderek artan bir ilgiyle korumaktadır. Özellikle Si=Si ikili bağına çeşitli yapıların transferi açısından oldukça önem arz etmektedir. Bu bağlamda Scheschkewitz grubunun temel çalışma alanlarından birisi **53** numaralı yapının reaktivitesi ve klasik sentez yöntemleriyle oldukça zor olan bileşiklerin bu yapı ile sentezlenmesine dairdir.

Örneğin, son yıllarda Schechkewitz ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada **53** numaralı yapı ile CIP(NR₂)₂ yapısının amino grubu üzerindeki süstitüentlere bağlı olarak gerçekleştirilen tepkimeleri sonucunda fosfinodisilen Ar₂Si=Si(Ar)P-(NR₂)₂ (**55**, R = *i*Pr) ve çeşitli fosfosilen Ar₂(R₂N)Si-Si(Ar)=P(NR₂) (**56**, R = Et, Me) yapılarının sentezlenebileceği rapor edilmiştir (Şekil 1.20) [78]. Bunun yanı sıra, **56** numaralı fosfasilen yapısına *tert*-bütilizonitril eklenmesi sonucunda 1-aza-3-fosfaallen Ar₂(R₂N)Si-Si(NR₂)(Ar)-P=C=N*t*Bu (**57**) yapılarının izolasyonu gerçekleştirilmiştir.

Bunun yanı sıra, N-heterosiklik karben ile stabilize silagermeniliden (**59**) yapısı da *E/Z* izomeri olarak anyonik disilen yapısının NHC-GeCl₂ (**58**) ile tepkimesinden elde edilmiştir (Şekil 1.20) [79]. Dahası, ilgili yapının Fe₂(CO)₉ metal kompleksine karşı reaktivitesi test edilmiş ve 25 °C'de E izomerine düzenlenen silagermaniliden-Fe₂(CO)₄ kompleksi elde edilmiştir. Bu yapıya dair bir diğer çalışma siklopropiliden yapılarının grup 14 analoglarının sentezine dairdir. NHC-silagermaniliden yapısında bulunan NHC ligandının daha küçük ^{Me}4NHC ile yer değiştirmesi sonucu **60** numaralı germasiklopropiliden yapılarının sentezi gerçekleştirilmiştir. (Şekil 1.20) [80].

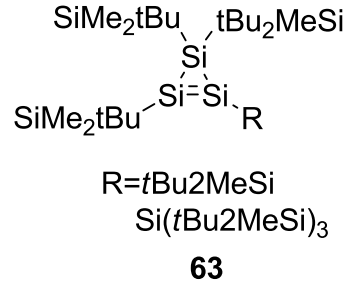
Karbon monoksit (CO) indirgenmesi oldukça limitli olan fosil hidrokarbonların eldesi açısından kimyada oldukça önemli konulardan biri olmakla beraber günümüzde yeni metotlarla çalışılmaktadır. Bu konuya dair en eski ve etkili

yöntem Fischer–Tropsch prosedir ve bu yöntemlerde özellikle katalizörler aktif rol oynamaktadır [81–85]. Yakın zamanda yapılan çalışmalarda çeşitli ana grup sistemleri ile CO indirgenmesinin katalizörsüz ortamda gerçekleşebileceği vurgulanmıştır [86,87]. Örneğin, Sekiguchi ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada siklotirisilen yapısı ile karbon monoksit indirgenmiştir [88,89]. Ancak, yapılan çalışmaların hiçbirinde tam indirgenme CO üçlü bağının tam indirgenmesi söz konusu olmamıştır. Çok yakın geçmişte Scheschkewitz ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada C–O üçlü bağının ılıman ortamda tam indirgenmesi katalizörsüz ortamda lityumdisilen yapısı ile gerçekleştirilmiştir (**61**, Şekil 1.20) [90]. Buna ek olarak, **53** numaralı yapının grup 6 (Cr, Mo ve W) heksakarbonil kompleksleri ile tepkimesi sonucunda **61** numaralı yapının sentezi esnasında bulunun bir ara ürünün izolasyonu başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.



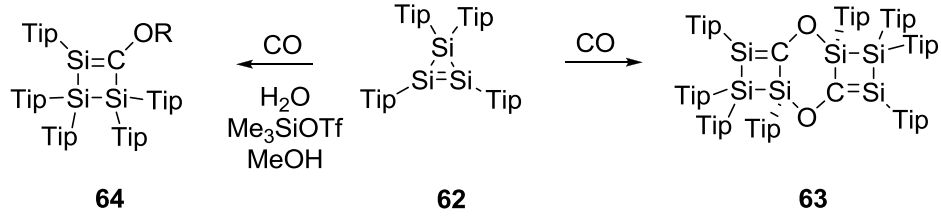
Şekil 1.20: Disililen yapısının çeşitli reaktivite çalışmaları.

İlk siklotirisilen yapıları 1999 yılında Sekiguchi ve Kira tarafından birbirinden bağımsız olarak rapor edilmiştir (**63**, Şekil 1.21) [91,92]. Disilen yapısından yola çıkarak yapılan bir diğer çalışmada ilk defa tamamen aril sübtitüe siklotrisilen (**62**) sentezi dikkate değer bir verimde Scheschkewitz ve çalışma arkadaşları tarafından başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir (Şekil 1.20) [93].



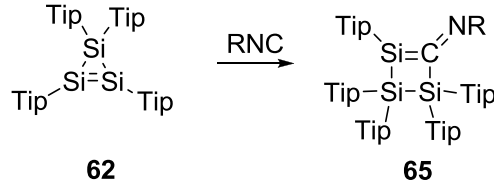
Şekil 1.21: İlk siklotrisilen yapıları.

Siklotrisilen molekülü klasik organometalik yöntemlerle sentezlenmesi oldukça zor olan yapıların sentezinde oldukça başarılı bir yer tutan ilgi çekici bir moleküldür. Bu yapıya dair ilk reaktivite çalışması Scheschkewitz tarafından karbon monoksit (CO) karşı gerçekleştirilmiştir [94]. Yapılan çalışmada direk karbonilasyon ile donör stabilize bis(silen) (**63**) yapısı rapor edilmiştir. Ayrıca, H₂O, Me₃SiOTf veya MeOH ile karbonilasyon çalışmaları yapılmış ve çeşitli silen (**64**) yapılarının izolasyonları başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir (Şekil 1.22).



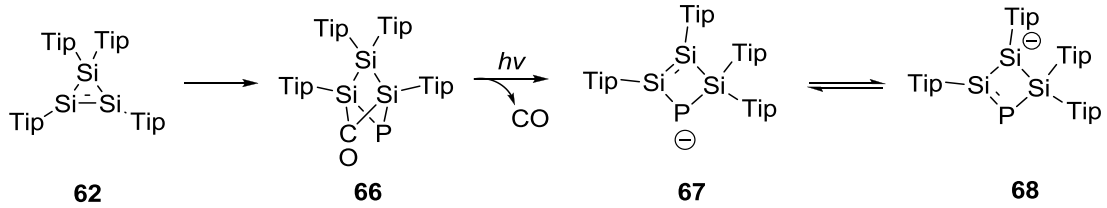
Şekil 1.22: **63** ve **64** numaralı yapıların sentezi.

Gerçekleştirilen bir diğer çalışmada, siklotrisilen (**62**) ve çeşitli izosiyanyür yapılarının oda sıcaklığında gerçekleştirilen tepkimeleri sonucunda Si-Si tekli bağma çevrilme (inzerasyon) ile trisilasiklobüten (**65**) yapılarının sentezi rapor edilmiştir (Şekil 1.23) [95].



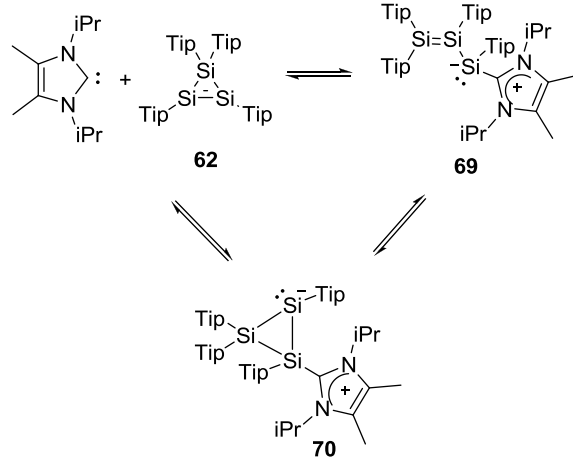
Şekil 1.23: 65 numaralı yapının sentezi.

Goicoechea ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada siklotirisilen yapısının PCO^- yapısına karşı reaktivitesi test edilmiş ve sonuç olarak ilk heteroatomik bisiklo[1.1.1]pentan-2-on (**66**) bileşiğinin sentezi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir [96]. Elde edilen **66** numaralı yapının fotolitik şartlarda gerçekleştirilen tepkimesi sonucunda karbon monoksit eliminasyonunun (dekarboksilasyon) ile dört üyeli halka oluşumu tespit edilmiş ve denge halinde yeni bir çeşit grup 14 analogu olan siklobüten (**67** ve **68**) yapıları sentezlenmiştir (Şekil 1.24).



Şekil 1.24: 65 ve 66 numaralı yapıların sentezi ve 66 ile 67 numaralı yapılar arasındaki denge tepkimesi.

Bunun yanı sıra, yapılan bir diğer çalışmada siklotirisilen yapısının N-heterosiklik karben yapısına karşı reaktivitesi 2013 yılında Scheschkewitz tarafından rapor edilmiş ve NHC ile kararlı hale getirilmiş sililen (**69**) bileşiğinin sentezi gerçekleştirilmiştir (Şekil 1.25) [97]. Bu yapının çözücü içerisinde başlangıç maddeleri ile denge halinde olduğu yapılan VT-NMR çalışmaları ile ispatlanmıştır. Ayrıca, düşük sıcaklıklarda 70 numaralı yapının başlangıç ürünleri ile ve 69 numaralı yapı ile denge halinde olduğu yine VT-NMR çalışmaları sonucuna göre rapor edilmiştir.

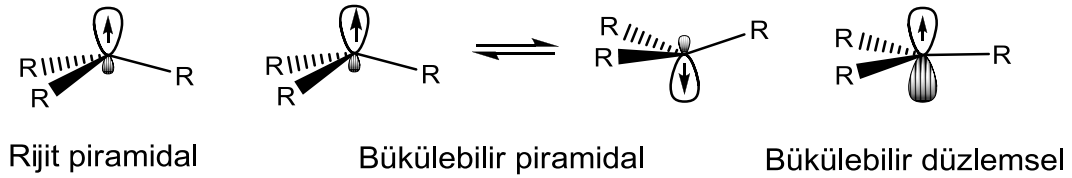


Şekil 1.25: NHC ve siklotrisilene yapılarının 69 ve 70 numaralı yapılarla denge tepkimesi.

1.4 Diradikaller

Radikaller üzerinde bir adet ortaklaşmamış elektron bulunan enerji bakımından oldukça yüksek açık kabuk (open-shell) reaktif ara ürünler olarak bilinmektedir [98]. Bazı durumlarda süstitüent ekisi ile birlikte EPR spektroskopisinde gözlemlenebilir [99]. Oldukça düşük yaşam süresi bulunan bu tarz yapılar moleküler dönüşümlerde ve materyal biliminde oldukça önemli rol oynamaktadırlar. Özellikle son 30 yıl içerisinde kimyagerler yaşam süresi az olan maddelerin izolasyonun da dikkate değer bir yol kat etmiş ve karakterizasyonlarını başarılı bir şekilde gerçekleştirmişlerdir. Bu bağlamda yapılan kuantum kimyasal hesaplamalar yapıların üç boyutlu yapılarının ve elektronik özelliklerinin açıklanmasında oldukça yardımcı olmuştur.

Kararlılıklarının yanı sıra tartışılması gereken diğer bir konu ise ilgili yapıların geometrik özellikleridir. Radikaller üç farklı geometriye sahiptirler. Bunlar, rijit piramidal, bükülebilir (flexible) piramidal ve bükülebilir düzlemsel (flexible planar) yapılardır (Şekil 1.26). Rigit piramidal radikaller σ -radikal olarak, bükülebilir planar radikaller ise π radikaller olarak sınıflandırılmaktadırlar. Diğer taraftan, bükülebilir piramidal radikaller rijit piramidal-bükülebilir düzlemsel dönüşümlerinde ara ürün olarak görülmektedir.



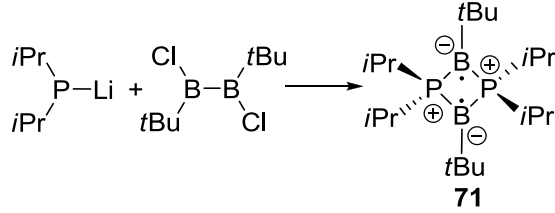
Şekil 1.26: Radikal konfigürasyonları.

Son yıllarda çeşitli open-shell yapıların sentezinde oldukça ilerleme kaydetmiş ve başarılı sonuçlar alınmıştır. Özellikle yaşam süresi uzun olan yapıların sentetik tasarımı günümüzde de artan bir ilgiyle literatürdeki önemini korumaktadır [100]. Uygun ligandların seçimi durumunda yaşam süresi uzun olan open-shell yapılar elde edilebilmektedir. Ayrıca, organik yapıda heteroatom etkiside bu tarz yapıların geliştirilmesinde önemli bir pozisyonudur.

Bir adet ortaklaşmamış elektronu bulunan moleküller monoradikal, serbest radikal veya kısaca radikal olarak tanımlanır. Buna karşın, bir molekülün iki adet ortaklaşmamış elektron barındırması durumunda ilgili yapı diradikal veya biradikal olarak adlandırılır. Diradikal ve biradikal isimlendirmeleri çoğu durumda özdeş kavramlar olarak görünse de farklı yapıları temsil etmektedirler [101]. Biradikal terimi iki elektronun bağımsız veya neredeyse bağımsız olduğu durumlarda geçerli olmaktadır. Yani biradikaller en kolay şekilde bir molekülde iki dublet olduğunu göstermektedir. Diğer bir deyişle, biradikal sistemlerde iki ortaklaşmamış elektron arasındaki elektron değişim enerjisi (J) radikal atomlar arası mesafenin oldukça uzun olmasından dolayı göz ardı edilebilmektedir. Bir yapıda iki ortaklaşmamış elektron arasındaki dipol-dipol etkileşim singlet ve triplet konfigürasyonların oluşmasına olanak sağlayacak kadar yüksekse bu tip yapılar diradikal olarak adlandırılır. Elektron değişim enerjisi iki spin arasındaki mesafeye bağlıdır. Bir diğer taraftan ilgili yapıların sınıflandırılmasında serbest elektronların spinlerinin yönleri oldukça önem arz etmektedir. Örneğin, herhangi bir diradikal yapıda elektronlar birbirine anti-paralel ($\uparrow\downarrow$ veya $\downarrow\uparrow$) yönde hareket ediyorsa mevcut yapı singlet, paralel ($\uparrow\uparrow$ veya $\downarrow\downarrow$) yönde hareket ediyorsa triplet olarak nitelendirilir.

İlk organik diradikal sistem 1915 yılında Schlenk ve Brauns tarafından rapor edilmiştir. Gomberg monoradikal yöntemine benzer bir şekilde ilgili dikloro yapının metal ile indirgenmesi sonucu elde edilmiştir [102]. Daha sonraki yıllar çeşitli

organik ve organometalik diradikal sistemlerin sentezi gerçekleşmiştir. Örneğın, ilk kararlı karbon merkezli dört üyeli halkalı diradikal yapısı, 1,3–difosfasiklobütan–2,4–diil Schoeller tarafından 1995 yılında izole edilebilmiştir [103]. Yakın geçmişte, lityum diizopropilfosfid ile 1,2–di–tert–bütil–1,2–diklorodiboran yapılarının tepkimesi sonucunda 1,3–difosfa–2,4–diboretannedil (**71**) yapısı Scheschkewitz ve çalışma arkadaşları tarafından rapor edilmiştir (Şekil 1.27). İlgili yapı termal kararlılığına rağmen, 446 nm ile yüksek bir seviyede UV absorpsiyonu vermektedir [104].

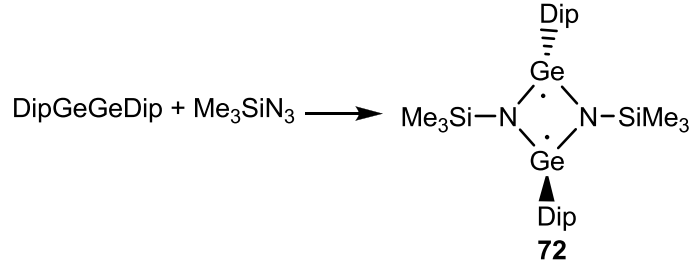


Şekil 1.27: 1,3–Difosfa–2,4–diboretan yapısının (**71**) sentezi.

Günümüzde grup 14 elementlerinin halkalı diradikal karaktere sahip analoglarının sentetik zorluklardan dolayı yeterince araştırılamamasının yanı sıra, bu tarz yapıların singlet hallerine dair yalnızca birkaç sentez başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu bağlamda, son yıllarda sentezi başarılı bir şekilde gerçekleşen singlet diradikal sistemlerden (radikal merkezler arasındaki düşük etkileşim (kapling) neticesinde diradikaloid olarak adlandırılabilir) bazıları bu bölümde açıklanmıştır.

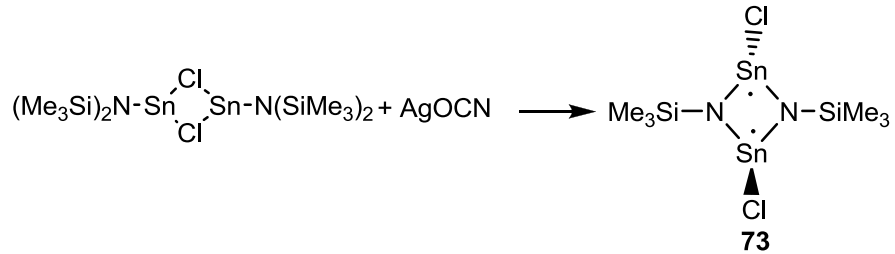
1,3–Diaza–2,4–digermasiklobütan–1,3–diil **72** yapısı digermin valans izomeri ile trimetilsilil azid yapısının hekzan içerisinde tepkimesi sonucu elde edilmiştir (Şekil 1.28) [105]. Ge₂N₂ halkasında bulunan azot atomları 359.97° ile düzlemsel üçgen geometride bulunmaktadır. Buna karşın, halkada ki Ge atomları 322.10° ile düzlem dışı piramidal geometri göstermektedir. **72** numaralı yapıda ortaklaşmamış elektronlar Ge atomları üzerinde bulunmaktadır. İlgili Ge atomları arasında ki mesafe 2.755 Å olmakla beraber kovalent bağ mesafesinden oldukça uzun tespit edilmiştir. Ayrıca yapılan hesaplamalar Ge–Ge arasındaki mesafenin nonbonding etkileşimde olduğunu göstermektedir. 77–300 K aralığında gerçekleştirilen EPR spektrumu

çalışması sonucunda herhangi bir pik elde edilememiştir. Bu durum singlet biradikallik sistemler için olağandır.



Şekil 1.28: 72 numaralı yapının sentezi.

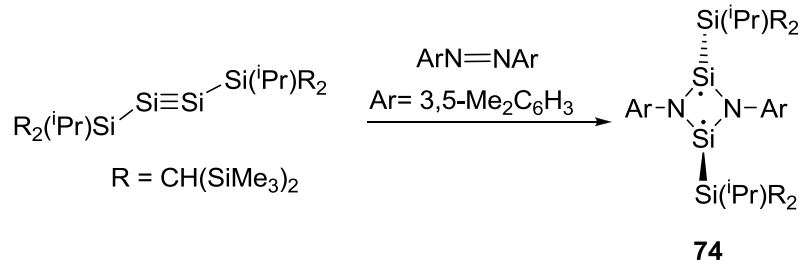
Bir diğer biradikaloid yapı, 1,3–diaza–distannasiklobüten–1,3–diil yapısıdır (73 Şekil 1.29). Geometri olarak Ge analoguna benzer halde bulunmaktadır. Sn_2N_2 halkasındaki N atomları düzlemsel ve Sn atomları piramidal yapıdadır. İlgili yapı kloro(amino)stannilen dimeri ile AgOCN moleküllerinin tepkimesi sonucu elde edilmiştir [106]. Sn atomları arası mesafe 3.398 Å olarak tespit edilmiştir. EPR spektrumunda herhangi bir rezonans bu yapı içinde gözlemlenememiştir. Hesaplamalar singlet diradikal yapısının triplet haline göre 13.6 kkal/mol daha kararlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 1.29: 73 numaralı yapının sentezi.

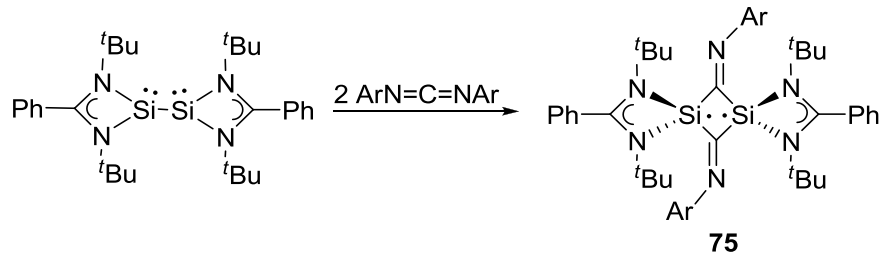
Grup 14 elementlerinin en önemli üyelerinden biri olan silisyum elementinin diradikal analogu (74) sentetik zorluklar dolayısıyla Ge ve Sn analoglarından oldukça sonra 2011 yılında Sekiguchi ve çalışma arkadaşları tarafından

sentezlenmiştir (Şekil 1.30) [107]. Disilin ve azobenzen yapılarının tepkimesi sonucu elde edilen diradikal (Si_2N_2) koyu mor kristal halinde 53% verim ile elde edilmiştir. Başarılı bir şekilde gerçekleştirilen strateji sonucu iki π -bağı kırılmış ve uygun koşullar altında mevcut bileşiğin izolasyonu gerçekleştirilmiştir. Bunun yanı sıra **74** numaralı yapının MeOH ve CCl_4 yapılarına karşı reaktivitesi test edilmiş ve radikal sistemlere özgü sonuçlar alınmıştır.



Şekil 1.30: **74** numaralı yapının sentezi.

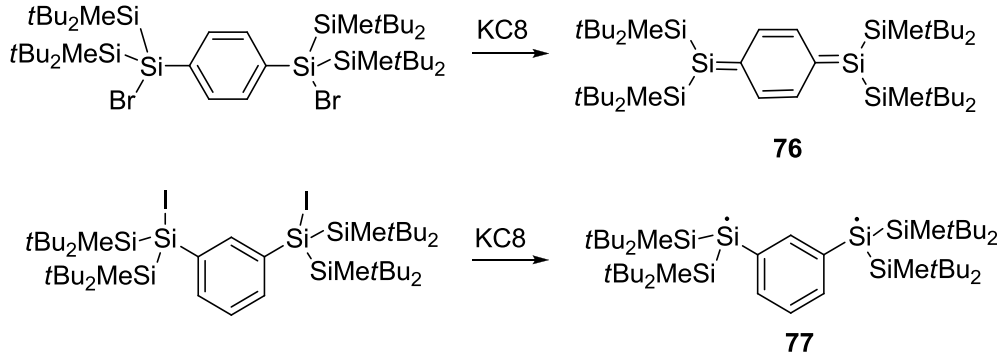
Bir diğer silikon merkezli diradikal yapı So ve çalışma arkadaşları tarafından halkada azot atomları yerine karbon atomları kullanılarak sentezlenebilmiştir [108]. İlgili bileşik disililen ve $\text{ArN}=\text{C}=\text{NAr}$ yapılarının oda sıcaklığında gerçekleştirdiği tepkime sonucunda singlet delokalize 2,4-diimino-1,3-disilasiklobütandiil (**75**) molekülü izole edilmiştir. İlgili yapı NMR ve X-ray spektroskopileri ile karakterize edilmiştir (Şekil 1.31). Ayrıca yapılan kuantum kimyasal hesaplamalar singlet diradikal sistemin doğruluğunu kanıtlamıştır. **75** numaralı yapı 173–300 K aralığında EPR sessiz bir molekül olarak rapor edilmiştir.



Şekil 1.31: **75** numaralı yapının sentezi.

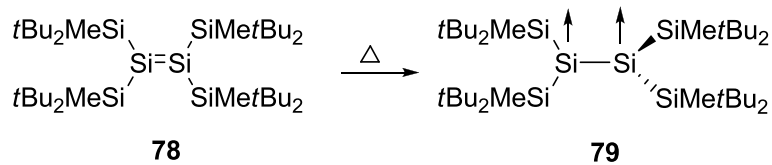
Şimdiye kadar sunulan bütün çalışmalar singlet halde bulunan 4 üyeli grup 14 analoglarının halkalı yapılarına dairdir. Günümüzde triplet diradikal sistemlere dair oldukça az sayıda örnek bulunmaktadır. Bunlardan biri Sekiguchi tarafından 2011

yılında bis(halosilil)benzen yapılarının indirgenmesi ile elde edilen izomerik *p*- ve *m*-disilakuinodimetan (**76** ve **77**) yapılarına dairdir (Şekil 1.32) [109]. X-ray ve NMR spektroskopileri sonucunda **76** numaralı yapının singlet halde olduğu tespit edilmiştir. Buna karşın, EPR ve X-ray spektroskopi sonuçları **77** numaralı yapının triplet temel halde olduğunu göstermektedir.



Şekil 1.32: **76** ve **77** numaralı yapıların sentezi.

Çok yakın bir geçmişte yine Sekiguchi ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada direk olarak spektroskopik yöntemlerle belirlenen triplet diradikal sistem rapor edilmiştir [110]. **78** numaralı singlet disilen yapısının elektron paramanyetik rezonans (EPR) spektroskopisi ile 350–410 K aralığında yapılan çalışmaları neticesinde triplet diradikal **79** yapısı gözlemlenmiştir (Şekil 1.33). Deneysel ve teorik çalışmalar oldukça düşük singlet–triplet enerji farkından (7.3 kkal/mol) dolayı **78** ve **79** numaralı yapılar arasında termal bir dengenin olabileceğini göz önünde bulundurmaktadır.



Şekil 1.33: **79** numaralı yapının gözlemlenmesi

Elde edilen bütün dört üyeli halkalı yapılar singlet karaktere sahiptir ve bütün yapılar N heteroatomu içermektedir İlgili hetero atom mevcut yapıların kararlı tutulmasında oldukça önem arz etmektedir. Tez kapsamında gerçekleştirilen

Çalışmaların rapor edildiği tarihe kadar günümüzde hala yalnızca grup 14 analoglarından oluşan halkalı triplet diradikal sistemlerin izolasyonu gerçekleştirilememiştir. Mevcut araştırmalarımız sonucu ilk halkalı Si₄ diradikal yapısının denge halindeki sentezi ve iki farklı tetrasilasiklobüten yapısı detaylı bir Şekilde rapor edilmiştir.

2. KUANTUM KİMYASAL YÖNTEMLER

Teorik kimya başlığı altında bir bilim dalı olan hesaplamalı kimya günümüzde yapısal özelliklerin aydınlatılması amaçlı bilimsel çalışmalarda sıklıkla kullanılan yöntemlerden biridir. Hesapsal çalışmalar sonucu elde edilen veriler deneysel veriler ile sıklıkla uyum içerisinde olup kimyagerlere hem zaman hem de maddi açıdan pek çok olanak sunmaktadır. Hesapsal kimyayı anlamak temel olarak üç önemli noktaya dayanmaktadır.

- Hesaplamalar da kullanılan kısaltmaları ve anahtar kelimeleri benimsemek.
- Kullanılacak programın özelliklerine hâkim olmak ve uygun hesaplama için kullanmak.
- Verilerin güvenilirliği.

Birinci kısım genellikle kısaltmaların tanımlamalarından ibarettir. Örneğin, opt anahtar kelimesi optimizasyon amaçlı kullanılırken, freq anahtar kelimesi ilgili molekülde frekans analizi yapmaktadır. Bu şekilde literatürde yüzlerce kod bulunmaktadır.

İkinci kısım genellikle kullanıcı ve yapılacak çalışma ile ilgilidir. Örneğin, kişi eğer bir molekül üzerinde dinamik hesaplamaları yapacaksa ve mevcut sistemi günümüz koşullarına göre yüksek değil ise Gaussian paket programını kullanması ilgili hesap için pek makbul olmaz. Bunun yerine Spartan sürümlerinden birisi daha yararlı olacaktır.

Son olarak elde edilen veriler her teori seviyesinde ve temel setinde 100% doğru sonuç verecek diye bir kural yoktur. Bazen teorik çalışmalar deneysel verileri yakalamaktan ziyade kendini ispat içinde yapılmaktadır. Örneğin, deneysel geometrik verileri mevcut olan bir bileşik için DFT, MP2 ve HF teorilerinde yapılan hesaplamalardan elde edilen sonuçların farklı oranlarda deneysel verilerle uyum içerisinde olması mümkündür.

2.1 Moleküler Mekanik Yöntemi

Çalışılacak olan molekülün, yarı deneysel yöntemlerin kullanılmayacağı kadar büyük olduğu durumlarda Moleküler Mekanik Yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemde, bilgisayar yardımıyla herhangi bir dalga fonksiyonu çözümü gerekmeksizin basit cebirsel yöntemlerle sistemin enerjisi tayin edilmeye çalışılır [111]. Genellikle moleküller arası kuvvetler yardımıyla harmonik osilatör denklemleri gibi basit denklemlerin çözülmesi sonucu sonuçlar elde edilir. İlgili denklemdeki sabitler tamamen deneysel verilerden alınmaktadır. Bu metodun en büyük avantajı, çok büyük moleküllerin modelleştirilmesine olanak sağlayabilmesi olmakla beraber, dezavantajı ise bazı kimyasal özellikleri örneğin uyarılmış elektronik durumlarla ilgili hesaplamaları içermemesidir.

2.2 Yarı Deneysel Yöntemi

İleri düzey hesaplamaları basitleştirmek amaçlı belirli paket programlarda mevcut olan deneysel verilerden alınmış parametreleri kullanan AM1, MINDO, PM3 gibi teoriler kullanılmaktadır. İncelenen sistem tipi için uygun parametreler bulunduğu, Schrödinger denkleminin yaklaşık bir çözümü yapılır. Hesaplamalarda yapılan yaklaşımlar sonucu meydana gelebilecek hataları düzeltmek amaçlı elde edilen sonuçlar parametrize edilir. Yarı deneysel Moleküler Orbital (MO) yöntemlerinde Fock matrisini oluşturan iki elektron integrallerinin büyük bir kısmı ihmal edilir ve hesaplamalarda sadece valans elektronları dikkate alınır. Temel fonksiyonlar ise Slater tipi orbitallerle tanımlanır. Bu yöntemler genellikle YFT ve *ab initio* hesaplamaları öncesinde başlangıç yapısını oluşturmada kullanılır.

2.3 *Ab initio* Yöntemi

Ab initio yöntemleri genellikle deneysel verilerin mevcut olmadığı çalışmalarda kullanılmaktadır. Bu yöntemde pek çok matematiksel dönüşüm ve yaklaşım denklemleri mevcuttur. Bu yönteme dayalı tüm teoriler zamana bağımlı veya bağımsız olarak Schrödinger denklemini çözmeyi amaçlamaktadır. Hesaplamalar yarı deneysel (semi empirical) yöntemlere göre daha doğru ve

karmaşıktır. Bundan dolayı diğer metotlara nazaran oldukça fazla bilgisayar zamanı gerektirmektedir. Bilgisayar zamanının normalden farklı olması sebebiyle, bu yöntem büyük moleküller için pek tercih edilmez. Çok atomlu sistemlerde Schrödinger denkleminin çözümü ve atomlar arası etkileşimlerin tanımlanması oldukça zordur. Bu zorlukları aşmak amacıyla kuantum mekaniksel olarak yapılan hesaplamalarda bir dizi yaklaşık yöntem kullanılmaktadır [112].

2.4 Temel Setler

Temel setler kısaca bir sistem içindeki orbitallerin matematiksel ifadesi olarak tanımlanabilir. Teorik hesaplamalar bir teorik model ve bir temel set çifti ile yapılmaktadır. Her bir çiftin Schrödinger eşitliğine farklı bir yaklaşımı mevcuttur [112]. Temel setler, bir molekül içindeki her bir atom için bir grup temel fonksiyonu tanımlar. Bu temel fonksiyonlar, gaussian fonksiyonlarının lineer kombinasyonundan oluşmaktadır.

Hartree Fock orbitallerinin bir kısmının çeşitli fonksiyon kümelerinin lineer kombinasyonları şeklinde yazılabileceği 1951 yılında Roothan tarafından ortaya koyuldu. Bunun üzerine, Şu ana kadar Slater tipi orbital (STO) ve Gaussian tipi orbital (GTO) olmak üzere iki önemli temel set geliştirilmiştir. GTO ile integraller STO'ya göre daha kullanışlı olduğundan dolayı bu tarz fonksiyonlar mevcut sistemlerde daha sıklıkla kullanılmaktadır. İlgili fonksiyonla alakalı 4 farklı seviyede temel küme geliştirilmiştir. Bunlar aşağıda sırasıyla tanımlanmıştır.

2.4.1 Minimal Temel Setler

Minimal temel setler STO ve GTO fonksiyonlarının karışımı ile elde edilmiştir. Her bir atom için ihtiyaç duyulan temel fonksiyonun en düşük sayısı olarak ifade edilir. Minimal temel setlerde sabit büyüklükte atomik tipi orbitaller kullanılır. STO-3G temel seti minimal bir temel settir. İlgili temel set 3 gaussian fonksiyonunun lineer kombinasyonundan oluştuğu slatter tipi orbitali tanımlamaktadır. Minimal temel setlerin pek çok eksikliği bulunmaktadır. Örneğin, bu temel setlerin kullanımı halojenlerde problem yaratmaktadır. Bunun nedeni, ilgili

atomların diğer atomlara göre daha fazla elektrona sahip olmasına rağmen aynı seviyede hesaplanmasıdır. Bir diğer dezavantajı, elektron dağılımasının küresel olmayan yönlerini tanımlayamamasıdır. Yani, kullanılan tüm taban fonksiyonları ya tek başına küresel (s fonksiyonu) ya da toplamı (p fonksiyonları) küreseldir. Bunlar en çok karşılaşılan problemlerdir.

2.4.2 Split Valans Temel Setler

Çift zeta temel yaklaşımına tek bir fonksiyon ile iç kabuk orbitali, iki fonksiyon ile de valans atomik orbitalleri tanımlanmaktadır. Hesaplamanın temeli i valans orbitalinin bir atomdan diğerine fazla değişmemesine ve kimyasal özelliklere fazla etki etmemesine dayanmaktadır. Bu temel setler split valance double zeta olarak adlandırılmaktadır. 3–21G temel setini açıklayacak olursak iç kabuk orbitalinin  ilkel fonksiyonun kombinasyonundan oluştuğunu ve valans orbitallerinin her birinin iki temel fonksiyonunu ve bu temel fonksiyonların birinin 2 diğerinin 1 ilkel gaussian fonksiyonundan oluştuğunu söylenebilir. Bunun gibi çeşitli temel setler literatürde mevcuttur ve her biri ayrı bir amaç için kombine edilmiştir.

2.4.3 Polarize Temel Setler

Minimum temel setlerdeki eksiklik gerekli atomlara d tipi ve hidrojen atomuna p tipi fonksiyonların eklenmesi ile çözülebilir. Bu durumda, kullanılan polarizasyon fonksiyonlarının temel kümelere katılarak, atom orbitallerinin melezişmesinden elde edilen melez orbitallerden moleküler orbitalleri oluşturulabilir. Bu fonksiyonlar, karbon, hidrojen ve geçiş metalleri için sırasıyla d, p ve f isimlerini alırlar. Örneğin, 31G(d) temel setinde, ağır atomlara d fonksiyon temel seti ilave edilmektedir. Bu temel set, orta boyutlu sistemleri içeren hesaplamalar için çok yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.4.4 Difüz Fonksiyonlar

Polarize temel setlere + eklenmesi ile difüz fonksiyonlar elde edilir (6–31+G(d), 6–31G++(d)). Hidrojen atomlarına difüz fonksiyonların eklenmesi sonuçlarda önemli bir fark oluşturmazken, farklı temel fonksiyonların kullanılması ile farklı enerji değerlerinin elde edileceği kesindir. Örneğin, bir yapı minimal ve çift zeta temel seti ile hesaplanırsa, minimal temel set hesaplaması sonucu göz ardı edilen etkileşimler neticesinde daha düşük çıkacaktır. Temel setlere çeşitli fonksiyonların eklenmesi ile toplam elektronik enerjide iyileştirme yapılabilir. Ancak, matematikte sona ulaşıldığı noktalarda temel setin iyileştirmesi enerjide herhangi bir değişime yol açmaz. Temel kümelerine difüz fonksiyonların dâhil edilmesi daha önceden de belirttiğimiz üzere + veya ++ işaretleriyle temsil edilir. Tek artının (+) olduğu durumlarda hidrojen atomu dışında kalan ağır atomlar için difüz fonksiyonlarının kümeye dahil edilir. Çift artının (++) olduğu durumlarda ise hem ağır atomlar için hem de hidrojen atomu için difüz fonksiyonlarının kümeye dahil edildiğini görülmektedir.

2.5 Elektronik Yapı Yöntemleri

2.5.1 Hartree–Fock Yöntemi

Kuantum mekaniği temeline dayanan yöntemler bu metot yardımıyla Schrödinger denklemini çeşitli yaklaşımlarla çözer ve ilgili enerjileri tanımlayabilirler. Schrödinger denkleminin çözümünün zorluğu üzerine daha önceden değinildiği üzere bazı yaklaşımlar neticesinde ilgili çeşitli parametrelerin çözümleri mümkündür.

Tek elektron dalga fonksiyonundan çok elektron dalga fonksiyonu HF yaklaşımı ile antisimetrik dalga fonksiyonları kullanılarak Hartree teorisinden daha iyi açıklanmaktadır [113]. Ancak, bu yaklaşımın daha karışık olması sebebiyle Slater determinantı kullanılarak çözüme ulaşmak daha uygundur. Elde edilen sonuçlar neticesinde Hamilton denkleminin açıklanması tekrardan gündeme gelmiştir.

İlgili yaklaşım sonucunda çözüme dair elde edilen avantajlar şu şekilde sıralanabilir: Varyasyonel olması, tek elektron dalga fonksiyonunu içeren bir Slater determinantı kullanması ve toplam enerjiyi minimize eden bir deneme dalga fonksiyonunu kullanması olarak sıralanabilir. Ancak, bu metodun kötü tarafı çözümü oldukça zor olduğundan dolayı sistem mevcudiyetindeki elektron korelasyonlarını göz önüne almamasıdır. Bundan dolayı, yoğunluk fonksiyoneli teorisi HF yöntemine göre daha fazla tercih edilmektedir [113].

2.5.2 Möller–Plesset Yöntemi

Hesaplama kimya alanında sıklıkla kullanılan teorilerden birisi ileri Hartree–Fock yöntemi olan Möller–Plesset pertürbasyon teorisidir. Elektron korelasyonunun HF teorisinde hesaba katılması ile ortaya çıkan bu yöntem HF metoduna göre daha doğru sonuçlar vermektedir. MP yöntemi genellikle ikinci, üçüncü ve dördüncü dereceden hesaplamalarda kullanılmaktadır.

Tez kapsamında ikinci dereceden Möller–Plesset pertürbasyon teorisi (MP2) kullanılmıştır. Küçük pertürbasyon hesaplamalarında ψ_0 ve ψ_1 değerlerinin hesaplamalara katılması yeterlidir. Ancak, daha büyük pertürbasyonlar için gerektiği durumlarda ψ_2 ve ψ_3 değerleri mutlaka hesaba katılmalıdır.

2.5.3 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT)

1989 yılında Hohenberg ve Kohn tarafından yapılan çalışmalarda temel haldeki elektronik enerjinin tamamen elektron yoğunluğu tarafından belirlendiği ileri sürüldü [114]. Yani, bir sistemin enerjisi ile elektron yoğunluğunun uyum içerisinde olduğu ortaya koyuldu. Dalga fonksiyonu yaklaşımı ile açıklanacak olursa: bir dalga fonksiyonu, n elektronlu bir sistem için $3n$ koordinat içermektedir ve elektron fonksiyonu dalga fonksiyonunun karesidir. İlgili yaklaşımda elektron yoğunluğu yalnız üç koordinata bağlıdır ve dalga fonksiyonunun karmaşıklığı elektron sayısının artması ile artmaktadır. Elektron yoğunluğu ise aynı sayıdaki değişkenlere sahip sistemlerin boyutundan bağımsızdır.

YFT yönteminin amacı elektron yoğunluğu ile enerji fonksiyonlarını birleştirip düzenlemektir. Bütün *ab initio* yöntemleri, başlangıç spin yörüngeleri ile sonuç veren ve elektron korelasyonlarını hesaba katan HF yaklaşımı ile başlar. Bu yöntemlerle yapılan hesaplamaların deneysel verilerle doğru olma olasılığı yüksektir fakat büyük moleküller için kullanımı oldukça zordur. Ancak, YFT metotları bu konunun üstünden kısmen gelmiştir.

2.6 Teorik Hesaplamalarda Çözücü Etkisinin Modellenmesi

Organik ve organometalik kimyada tepkimeler genellikle çözücü içerisinde gerçekleşmektedir. Aynı zamanda çözücü etkisi ile tepkimenin ürünü ve mekanizmasında değişebilmektedir. Örneğin, gaz fazında çoğu ürünler radikalik mekanizma üzerinden gerçekleşirken, çözücü içerisinde iyonik mekanizmalar üzerinden ürüne varılır. Bundan dolayı çözücü etkisi hesaplamalı kimya alanında oldukça önem arz etmektedir. Kuantum kimyasında bu tarz hesaplamalara dair iki farklı yöntem vardır. Bunlar kesikli (discrete) ve sürekli (continuity) metotlardır. Kesikli metotta ancak sistemin 10 moleküllük kısmı hesaba katılır ve toplam enerji yeni oluşturulan sistem üzerinden hesaplanır. Jano ve Klopman tarafından ilgili enerjilerin hesaplanabilmesi için farklı modeller geliştirilmiştir.

2.7 İntrinsik Reaksiyon Koordinatı (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 karşı geliştirilen en iyi yöntem “Intrinsic Reaction Coordinate (IRC) metodudur [115]. 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. MATERYAL VE METOT

3.1 Genel

3.1.1 Deneysel Koşullar

Tüm deneyler schlenk line tekniği kullanılarak argon atmosferinde veya glove box içerisinde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan gaz argon 4.8 olarak tanımlanmaktadır. Bunun haricinde gazlarda herhangi bir ileri saflaştırma tekniği kullanılmamıştır. Tüm cam malzemeler KOH/izopropanol banyosunda temizlenmiş ve 120 °C fırın içerisinde muhafaza edilmiştir. Tüm deney düzeneklerinde gerekli malzemeler en az üç kere argon gazı ile doldurulup boşaltılmış ve vakum yardımı ile ortamdaki hava uzaklaştırılmıştır.

3.1.2 Solvent Kurutma İşlemleri

Dietil eter, tetrahidrofuran ve 1,2–dimetoksietan sodyum/benzofenon üzerinde; hekzan, benzen ve toluen sodyum/benzofenon/tetra(etilen glikol)dimetil eter üzerinde; dötöro benzen ve toluen potasyum üzerinde reflüks edilerek oksijen ve hidrojen gazlarından uzaklaştırılmıştır. Bütün solventler argon atmosferinde distile edilmiştir. Kurutulan solventler çelik veya plastik kannula yardımı ile gerekli stok şişelerine transfer edilmiştir.

3.1.3 Analiz ve Ölçüm Metotları

NMR spektrum sonuçları Bruker UltraShield 300 NMR spektrometresi ile ölçülmüştür (^1H : 300.13 MHz, ^{13}C : 75.46 MHz ve ^{29}Si :59.62 MHz). Kimyasal kaymalar SiMe_4 referans alınarak rapor edilmiştir. ^1H , ^{13}C ve ^{29}Si NMR sinyalleri ^1H - ^{13}C HSQC, ^1H - ^{13}C HMBC ve ^{13}C DEPT metotları kullanılarak belirlenmiştir.

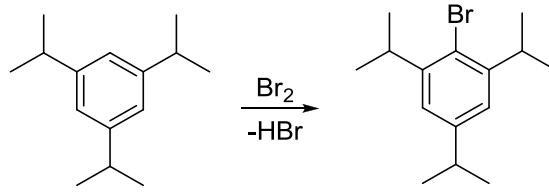
Elde edilen sinyaller s = singlet, d = dublet, t = triplet, q = kuartet, sept = septet, m = multiplet ve br = yayvan olarak kodlanmıştır. UV/Vis spektrumu Shimadzu UV Mini 1240 fotometre veya Perkin Elmer Lambda 20 UV/Vis spektroskopisinde gerçekleştirilmiştir. MS spektroskopisi Miromass AutoSpec Premier cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Erime noktası NMR tüpleri kullanılarak argon atmosferinde tespit edilmiştir.

3.1.4 Hesapsal Detaylar

Tüm hesaplamalar Gaussian 09 paket programı yardımıyla gerçekleştirilmiştir [171]. Hesaplamalarda DFT, HF ve ileri HF teorileri çeşitli temel setler kullanılarak uygulanmıştır. Her bölümde kendine özgü teori seviyeleri kullanılmış ve bu metotlar bölümler içerisinde verilmiştir. Elde edilen sonuçları şekilsel gösterimleri Gaussview 05 programı yardımıyla sunulmuştur [172].

3.2 Başlangıç Ürünleri

3.2.1 1-Bromo-2,4,6-triizopropilbenzen (TipBr) Yapısının Sentezi

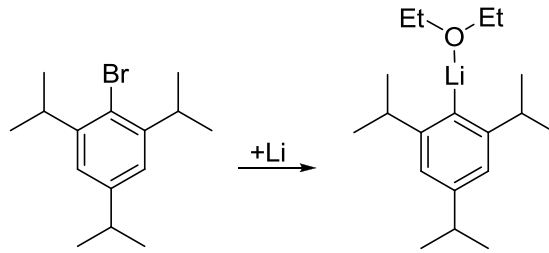


İlgili bileşik literatürdeki mevcut yöntem modifiye edilerek sentezlenmiştir [116,117]. Işıksız ortamda 1,3,5-triizopropilbenzen (1.75 mol) bileşiğinin 0.7 L CHCl₃ içerisindeki çözeltisine, 90 mL (1.75 mol) Br₂ bileşiği 0–5 °C’de damla damla eklendi. Tepkime sonucu oluşan HBr gazı ilki boş olamak kaydıyla üç farklı tuzakta bulunan 2N NaOH (70 g, 1.75 mol) çözeltisi ile nötralize edildi (Sıcaklık ve Bromun yavaş eklenmesi, oluşacak HBr gazının nötralizasyonu için oldukça önemli!). Br₂ eklenmesinin ardından çözelti bir gece sulu buz içerisinde karışmaya bırakıldı. Tüm bunların ardından 2N NaOH çözeltisi ilgili çözeltiliye ortam bazik olana kadar geride

kalan HBr nötralizasyonu için eklendi. Ardından, ilgili çözelti su ile nötralleşene kadar yıkandı ve Mg₂SO₄ üzerinde kurutuldu (Yıkama işlemi boyunca turnusol kağıdıyla kontrol yapıldı!). Kurutma işleminin ardından çözücü CHCl₃ ortamdan Schlenk line yardımı ile uygun vakumda uzaklaştırıldı. Kalan çözelti KOH ve etanol ile 3 saat reflüks edildi. Reflüks ardından çözelti tekrar su ile nötrale olana kadar yıkandı ve yüksek vakum altında 100 °C’de renksiz sıvı olarak distile edildi (425 g, 86% verim).

¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 6.95 (s, 2H, Tip-H), 3.52 (hept., 2H, *i*Pr-CH), 2.80 (hept., 1H, *i*Pr-CH), 1.20, 1.22 (her biri d, tümü 18H, *i*Pr-CH₃) ppm.

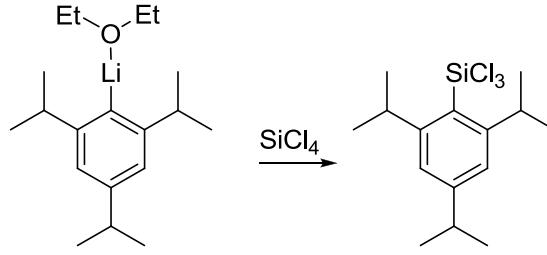
3.2.2 2,4,6-Triizopropilfenillityum (TipLi) Yapısının Sentezi



İlgili bileşik literatürdeki mevcut yöntem modifiye edilerek sentezlenmiştir [118]. 1% sodyum içeren 17.1 g (2.46 mol) Li granülleri 360 mL kuru Et₂O içerisinde süspansiyon edildi. 203,2 g (717.4 mmol) TipBr 0 °C’de damla damla Li çözeltisine eklendi. Ekleme bittikten sonra çözelti bir gece karıştırıldı. İlgili çözeltinin hidrolizi tepkimenin durumu NMR spektroskopisi ile kontrol edildi. İlgili çözeltide tepkimeye girmeyen Li parçaları argon atmosferinde filtre edildi ve çözelti yüksek vakumda kurutuldu. Ardından hekzan ile yıkandı ve LiBr ortamdan filtrasyon yardımıyla uzaklaştırıldı. Çözelti tekrardan kurutuldu (183,8 g, 78% verim).

¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 7.11 (br., 2H, Tip-H), 3.13 (br., 2H, *i*Pr-CH), 2.94 (br., 1H, *i*Pr-CH), 2.82 (q, 4H, Et₂O-CH₂), 1.52 (br., 12H, *i*Pr-CH₃), 1.35 (br., 6H, *i*Pr-CH₃), 0.59 (t, 6H, Et₂O-CH₃) ppm.

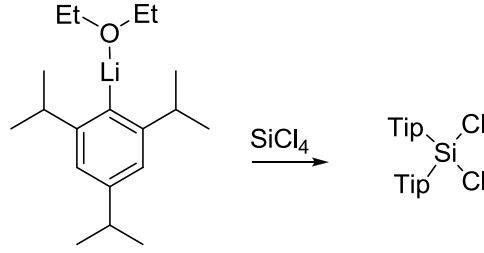
3.2.3 Trikloro(2,4,6-triizopropilfenil)silan (TipSiCl₃) Yapısının Sentezi



İlgili bileşik literatürdeki mevcut yöntem modifiye edilerek sentezlenmiştir [118]. 10.3 g (1.48 mol) lityum granülleri 200 mL kuru dietil eter çözücüsüne koyuldu. 70.87 g (0.25 mol) TipBr yapısı 0 °C’de damla damla eter–Li çözeltisine eklendi. Ekleme bittikten sonra tepkime balonu bir gece karıştırıldı. Tepkimenin tamamlanıp tamamlanmadığı karışımdan alınan numunenin hidrolizi sonucu, ¹H NMR spektrumu ile kontrol edildi. Tepkimeye girmeyen Li parçaları argon atmosferinde filtre edilerek ortamdaki uzaklaştırıldı. Ortamda ki çözücü uygun vakum yardımıyla tepkime ortamından alındı. Kalan TipLi tozları 300 mL kuru tolüen içerisinde 0 °C’de çözüldü. 90.06 g (0.53 mol) SiCl₄ bileşiği TipLi çözeltisine 0 °C’de damla damla eklendi. Ekleme bittikten sonra ilgili çözelti 2 gün daha karıştırıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra karışım filtre edildi ve ortamdaki LiCl tuzları uzaklaştırıldı. Mevcut tolüen çözücüsü uygun vakumda ortamdaki uzaklaştırıldı. 1 g maddeye 4 mL kuru pentan olacak şekilde pentan eklemesi yapıldı. Schlenk balonu –30 °C’de saklandı. TipSiCl₃ renksiz kristal olarak 44.16 g (52% verim) elde edildi.

¹H NMR (300.13 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 7.10 (s, 2H, Tip–H), 3.95 (sept., 2H, *i*Pr–CH), 2.65 (sept., 1H, *i*Pr–CH), 1.21 (d, 12H, *i*Pr–CH₃), 1.11 (d, 6H, *i*Pr–CH₃) ppm.

3.2.4 Diklorobis(2,4,6-triizopropilfenil)silan (Tip₂SiCl₂) Yapısının Sentezi



İlgili bileşik literatürdeki mevcut yöntem modifiye edilerek sentezlenmiştir [118]. 1.6 L kuru dietil eter içerisindeki 10 g Li çözeltisine 0 °C'de 200 g (0.71 mol) TipBr damla damla eklendi. Ekleme bittikten sonra çözelti bir gece karıştırıldı. Tepkimenin tamamlanıp tamamlanmadığı karışımdan alınan numunenin hidrolizi sonucu ¹H NMR spektrumu ile kontrol edildi. Tepkimeye girmeyen Li parçaları argon atmosferinde filtre edilerek ortamdan uzaklaştırıldı. Ortamda ki çözücü uygun vakum yardımıyla tepkime ortamından alındı. Arta kalan TipLi kütlesi 1.2 L kuru tolüen içerisinde 0 °C'de çözüldü. Yeni karışıma 0 °C'de 50 g (0.29 mol) SiCl₄ damla damla eklendi. Tepkimenin tamamlanması için ilgili çözelti iki gün karıştırıldı. İki günün sonunda artık argon atmosferine gerek kalmadı (Elde edilen madde havaya karşı kararlı!). Çözelti LiCl tuzlarından arındırılmak amaçlı filtre edildi ve tolüen ortamdan uzaklaştırıldı. 1 g maddeye 4 mL kuru pentan olacak şekilde pentan eklemesi yapıldı. Schlenk balonu -80 °C'de saklandı. Tip₂SiCl₂ renksiz kristal olarak 100 g (67% verim) elde edildi.

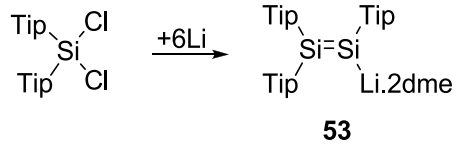
¹H NMR (300.13 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 6.98 (s, 4H, Tip-H), 3.66 (hept., 4H, *i*Pr-CH), 2.83 (hept., 2H, *i*Pr-CH), 1.19 (d, 12H, *i*Pr-CH₃), 1.01 (d, 24H, *i*Pr-CH₃) ppm.

3.2.5 Lityum Tozu Eldesi

Metal bir kap içerisine 100 mL parafin yağı ve 50 g lityum çubuğu koyuldu ve 200 °C'ye kadar argon atmosferinde ısıtıldı. Isıtma sonundan Ultra-Turrax ile (dakikada 8000 tur atan bıçaklı makine) lityum parçalandı. Mevcut çözelti 25 °C'ye soğutuldu. Parafin yağı filtre edilerek ortamdan uzaklaştırıldı ve arta kalan lityum

hekzan ile üç kere yıkandı. Lityum tozları yüksek vakumda kurutulduktan sonra argon atmosferinde saklandı.

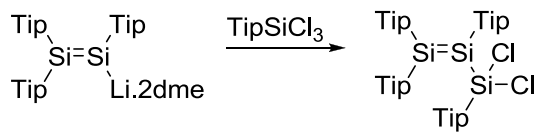
3.2.6 1,1,2-Tris(2,4,6-triizopropilfenil)disilenillityum Yapısının Sentezi (53)



İlgili bileşik literatürdeki mevcut yöntem modifiye edilerek sentezlenmiştir [77]. 27.5 g (71.98 mmol) $\text{Tip}_2\text{SiCl}_2$ ve 4.31 g (0.62 mol) Li tozu karışımı 800 mL kuru DME içerisinde 0 °C’de bir gece karıştırıldı. Çözeltinin rengi koyu kırmızıdan siyaha döndü. Ortamda bulunan DME yüksek vakumda distile edildi ve kalan katı kısma 300 mL hekzan eklendi (DME çözücüsünün tamamen ortamdan uzaklaştırılması kristallendirme işlemi için oldukça önemli!). Ortamda çözünmeyen kalıntılar argon atmosferinde 50 °C’de filtre edildi. Koyu kırmızı çözelti oda sıcaklığında bir gece bekletildi ve kırmızı–turuncu kristaller elde edildi (20 g, 35% verim).

^1H NMR (300.13 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 7.13, 7.09, 7.07$ (Her biri br., tümü 2H, Tip–H), 4.79 (m, 4H, *i*Pr–CH), 4.28 (br., 2H, *i*Pr–CH), 2.92 (s, 12H, dme– CH_3), 2.84 (s, 8H, dme– CH_2), 2.91–2.74 (m, 3H, *i*Pr–CH), 1.47, 1.41, 1.33, 1.26, 1.21, 1.20, 1.14 (Her biri d, tümü 54H, *i*Pr– CH_3) ppm.

3.2.7 1,1-Dikloro-1,2,3,3-tetrakis(2,4,6-triizopropilfenil)-2-trisilen Yapısının Sentezi



İlgili bileşik literatürdeki mevcut yöntem modifiye edilerek sentezlenmiştir [119]. 10.8 g (12.66 mmol) disilenid ve 4.28 g (12.66 mmol) TipSiCl_3 karışımına –

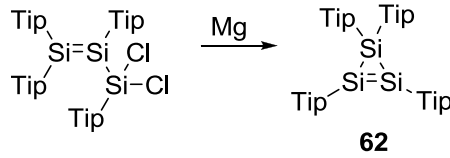
200 °C'de 40 mL kuru THF eklendi. Çözelti yavaşça oda sıcaklığına getirildi ve 15 saat karıştırıldı. Ardından çözücü ortamdan uzaklaştırıldı ve 50 mL hekzan içerisinde çözüldü. Katı LiCl filtre edildi. Hekzan ortamdan uzaklaştırıldı ve kalan turuncu katı 12.14 g (99% verim) olarak elde edildi. Madde daha fazla saflaştırma gerekmeksizin kullanılabilir.

¹H NMR (300.13 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ =7.09, 7.07, 7.01, 6.94 (s, 8H, Tip-H), 4.37, 4.31 (hept, 4H, *i*Pr-CH), 4.03 (br, 2H, *i*Pr-CH), 3.59 (hept, 2H, *i*Pr-CH), 2.72, 2.63 (hept, 4H, *i*Pr CH), 1.41, 1.22, 1.14, 1.13, 1.08, 1.07, 0.89 (d, 72H, *i*Pr-CH₃) ppm.

¹³C NMR (75.46 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ =156.60, 155.97, 155.23, 154.03, 152.42, 151.74, 151.23, 151.03, 135.00, 134.12, 130.50, 130.13 (Tip-C), 122.67, 122.55, 122.36 (Tip-CH), 39.15, 38.37, 37.84, 34.74, 34.65, 34.45, 34.39, 34.22 (*i*Pr-CH), 25.49, 25.18, 24.42, 24.31, 23.99, 23.95, 23.88, 22.69 ppm (*i*Pr-CH₃);

²⁹Si NMR (59.62 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 99.1, 54.7, -11.7 ppm.

3.2.8 1,2,2,3-Tetrakis(2,4,6-triizopropilfenil)-2-trisiliren Yapısının Sentezi (62)



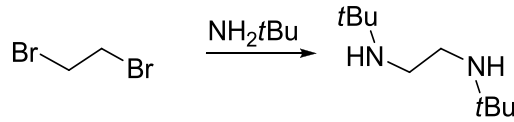
İlgili bileşik literatürdeki mevcut yöntem modifiye edilerek sentezlenmiştir [93]. 4.8 g (4.95 mmol) Tip₂Si=Si(Tip)Si(Tip)Cl₂ yapısının 60 mL eter çözeltisi, 264 g (10.89 mmol) magnezyum tozuna kannula yardımıyla eklendi. Çözeltinin bulanık olması beklendi. Bu noktadan sonra tepkime ¹H NMR spektrumu ile takip edildi. Bu süre yaklaşık 7 saattir. Tepkime tamamlandıktan sonra çözücü ortamdan uzaklaştırıldı ve 90 mL hekzan eklendi. Ortamda bulunan MgCl₂ filtre edilerek uzaklaştırıldı ve hekzan yüksek vakumda distile edildi. Ürün yaklaşık 5 mL kuru pentan çözücüsünde kırmızı kristal olarak elde edildi 2.26 g, 51% verim). E.N. 156–157 °C.

¹H NMR (300.13 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 7.18 (br, 2H, Tip-H), 7.09 (s, 4H, Tip-H), 6.97 (br, 2H, Tip-H), 4.98 (br sept, 2H, *i*Pr-CH), 4.03 (sept, 6.1 Hz, 4H, *i*Pr-CH), 3.66 (br sept, 2H, *i*Pr-CH), 2.79 (sept, 2H, *i*Pr-CH), 2.69 (sept, 2H, *i*Pr-CH), 1.66 (br, 6H, *i*Pr-CH₃) 1.42 (br, 6H, *i*Pr-CH₃), 1.35 (br, 6H, *i*Pr-CH₃), 1.26 (br, 6H, *i*Pr-CH₃), 1.21 (br, 6H, *i*Pr-CH₃), 1.22 (d, 12H, *i*Pr-CH₃), 1.10 (d, 12H, *i*Pr-CH₃), 0.62 (br, 6H, *i*Pr-CH₃) ppm.

¹³C NMR (75.46 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 155.71 (s, Tip-C) 153.04 (s, br, Tip-C), 152.78 (s, br, Tip-C), 151.74 (s, Tip-C), 149.23 (s, Tip-C), 140.07 (s, Tip-C), 131.19 (s, Tip-C), 122.28 (s, br, Tip-C), 121.26 (s, SiTip Tip-CH), 120.94 (s, br, SiTip2 Tip-CH), 37.04 (s, *i*Pr-CH), 35.61 (s, br, ortho *i*Pr-CH), 34.66 (s, *i*Pr-CH), 34.55 (s, *i*Pr-CH), 34.49 (s, br, ortho *i*Pr-CH), 26.39 (s, br, *i*Pr-CH₃), 24.87 (br, *i*Pr-CH₃), 24.10 (s, *i*Pr-CH₃) 23.83 (s, *i*Pr-CH₃) ppm.

²⁹Si NMR (59.62 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 42.5, -23.2 ppm

3.2.9 N,N'-Di-tert-bütül-etilendiamin Yapısının Sentezi

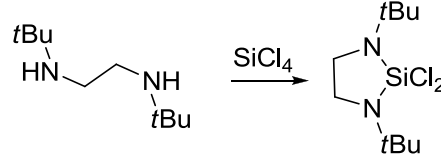


İlgili bileşik literatürdeki mevcut yöntem modifiye edilerek sentezlenmiştir [14]. 6.5 mL (14.1 g, 0.075 mol) dibromoetan, 39.4 mL (27.4 g, 0.375 mol) *tert*-bütülamın, 10 mL hekzan ve 10 ml su karışımı üç gün argon atmosferinde reflüks edildi. Bu süre zarfında iki farklı tabaka oluşur ve bazı katı maddeler görünür. Reflüks işlemi bittikten sonra toplamda 8.1 g NaOH üç parça halinde karışıma eklendi. Burada dikkat edilmesi gereken husus reflüksün yeniden başlamasıdır. Elde edilen karışım altta katı faz olarak ortaya çıkar. Üst faz kannula yardımı ile bir diğer kaba alındı. 200 °C'de distile edilerek hekzan ve tepkimeye girmeyen ürünler ortamdan uzaklaştırıldı. Distilasyon 50 °C ve yüksek vakumda argon atmosferinde devam eder. Ürün NaOH üzerinde argon atmosferinde saklanır (9.3 g, 72% verim).

¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.01 (s,18H, *t*Bu-CH₃), 2.54 (s, 4H, CH₂) ppm.

^{13}C NMR (75.46 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 29.5, 43.6, 49.8$ ppm.

3.2.10 *N,N'*-1,3-Di-*tert*-bütül-2,2-dikloro-1H-[1,3,2]diazasilol Yapısının Sentezi

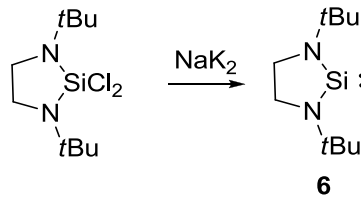


İlgili bileşik literatürdeki mevcut yöntem modifiye edilerek sentezlenmiştir [14]. 4 g (11.6 mmol) *N,N*-di-*tert*-bütletilendiamin 50 mL hekzan içerisinde çözüldü. Çözeltiye 0 °C'de 4 g (11.8 mmol) SiCl_4 şırınga yardımıyla eklendi. Çözelti oda sıcaklığına getirildi ve bu esnada 8 mL trietilamin eklendi. Elde edilen yeni çözelti bir gün reflüks edildi. Bu esnada amonyum tuzları oluşur. Elde edilen karışım hekzan yardımıyla yıkandı ve filtre edildi. Hekzanın ortamdaki uzaklaştırılması sonucu beyaz katı madde görülür. Elde edilen katı 90 °C'de ve yüksek vakumda U tüp yardımıyla distile edilerek renksiz kristaller elde edildi (4.2 g, 67.2% verim).

^1H NMR (300.13 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 1.20$ (s, 18H, *t*Bu- CH_3), 2.71 (s, 4H, CH_2) ppm.

^{13}C NMR (75.46 MHz, C_6D_6 , 25 °C): 29.0, 41.7, 51.8 ppm.

3.2.11 1,3-Di-*tert*-bütül-2,3-[1,3,2]-diazasilolidin-2-yiliden Yapısının Sentezi (6)



İlgili bileşik literatürdeki mevcut yöntem modifiye edilerek sentezlenmiştir [14]. 2 g (7.42 mmol) silasiklopentan 20 mL kuru THF içerisinde çözüldü. Bir diğer balonda NaK_2 alaşımı hazırlandı (0.5 g K ve 0.15 Na vakum altında ısıtma tabancası

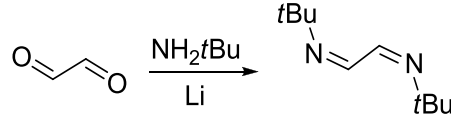
ile eritilir). Alaşım hazırlandıktan sonra $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de silasiklopentan çözeltisi NaK_2 10 mL THF ve 4 mL trietilamin eklendi. $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de silasiklopentan çözeltisi NaK_2 çözeltisine eklendi. Tepkime ^1H NMR spektrumu ile takip edilir. Yaklaşık 2 saat içerisinde tepkime tamamlandı. Ortamda bulunan sıvılar uygun vakumda uzaklaştırıldıktan sonra kalan katı kısım $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de süblime edilerek ürün renksiz kristal olarak elde edildi (600 mg, 40%).

^1H NMR (300.13 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 1.269$ (s, 18H, *t*Bu- CH_3), 3.140 (s, 4H, CH_2) ppm.

^{13}C NMR (75.46 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 31.68, 46.46, 52.46$ ppm.

^{29}Si NMR (59.62 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 118.9$ ppm.

3.2.12 N,N'-Di-*tert*-bütil-etilendiimin Yapısının Sentezi

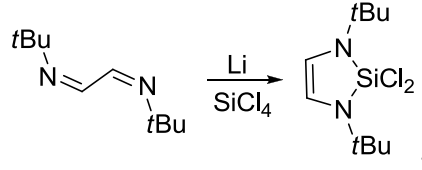


İlgili bileşik literatürdeki mevcut yöntem modifiye edilerek sentezlenmiştir [18]. 5 mL sudaki 7.3 mL (69.6 mmol) *tert*-bütilamin çözeltisine $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 4 ml (34.8 mmol) 40% gliksal çözeltisi eklendi. Çözelti 45 dakika karıştırıldı. Ürün beyaz katı madde olarak gözlemlendi. Ürün filtre edildikten sonra vakum altında kurutuldu. Kurutma işleminin ardından $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de U tüp yardımıyla distile edilerek saflaştırıldı (5.3 g, 90% verim).

^1H NMR (300.13 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 1.25$ (s, 18H, *t*Bu- CH_3), 7.93 (s, 2H, CH) ppm.

^{13}C NMR (75.46 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 29.5, 58.4, 158.1$ ppm.

3.2.13 N,N'-1,3-Di-tert-bütül-2,2-dikloro-2,3-dihidro-1H-[1,3,2]diazasilol Yapısının Sentezi

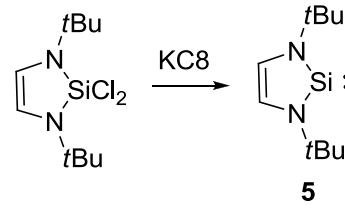


İlgili bileşik literatürdeki mevcut yöntem modifiye edilerek sentezlenmiştir [18]. 10.5 g (59.7 mmol) dimin 100 mL THF içerisinde çözüldü ve $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye getirilir. Bu esnada 0.93 g (133.7 mmol) lityum granülleri çözeltiliye eklendi. Çözelti 1 gün karıştırıldı. Renk kırmızıya dönüşür. Sıvı azot banyosunda dondurulan çözeltiliye SiCl₄ eklemesi yapıldı ve bir gece karıştırıldı. Karışım filtre edildi ve sıvı faz ortamdan vakum yardımıyla uzaklaştırıldı. Elde edilen katı $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ve yüksek vakumda distile edildi (11.47 g, 71% verim).

¹H NMR (300.13 MHz, C₆D₆, 25 °C): $\delta = 1.24$ (s, 18H, *t*Bu-CH₃), 5.75 (s, 2H, CH) ppm.

¹³C NMR (75.46 MHz, C₆D₆, 25 °C): $\delta = 30.9, 53.2, 113.3$ ppm.

3.2.14 1,3-Di-tert-bütül-2,3-dihidro-1H-1,3,2-diazasilol-2-yiliden Yapısının Sentezi (5)



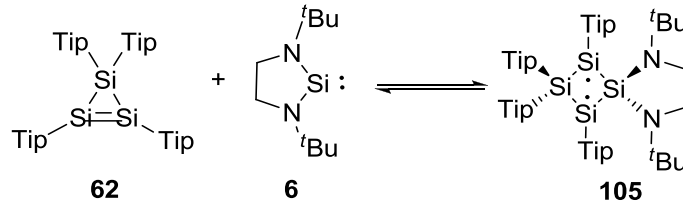
İlgili bileşik literatürdeki mevcut yöntem modifiye edilerek sentezlenmiştir [18]. 20 mL kuru THF içinde bulunan 2 g (7.4 mmol) silasiklopenten çözeltilisine argon atmosferinde 2.5 g (18.4 mmol) KC8 eklendi. Karışım oda sıcaklığında 18 saat karıştırıldıktan sonra dönüşüm ¹H NMR spektrumu ile gözlemlendi. Elde edilen yeni çözelti süzülür ve çözücü vakum ile uzaklaştırıldı. Elde edilen katı $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de yüksek vakumda distile edilerek renksiz katı olarak elde edildi (730 mg, 50% verim).

¹H NMR (300.13 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 1.41 (s, 18H, *t*Bu-CH₃), 6.76 (s, 2H, CH) ppm.

¹³C NMR (75.46 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 33.1, 54.1, 120.1 ppm.

²⁹Si NMR (59.62 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 78.0 ppm.

3.3 105 Numaralı Diradikal Yapısının Sentezi



6 numaralı NHSi (215 mg) bileşiği ile **62** numaralı siklotrisilen (975 mg) yapısı 25 °C’de 10 mL toluen içerisinde 1:1 oranında 10 dk karıştırıldı. Elde edilen kırmızı-kahverengi çözelti vakum altında yaklaşık 3 mL’ye düşürüldü. Hacim düşerken sıcaklıkta düştüğü için renk kırmızı-kahverengiden mor renge dönüşmektedir. 5 °C ve ışısız ortamda 1 gün bekletildikten sonra 747 mg 73% verimle **105** numaralı *diradikal* yapı elde edilir.

¹H NMR (300.13 MHz, Tol_[d8], 193 K): δ = 7.23 (s, br Ar-*H*), 7.13 (s, br Ar-*H*), 6.87 (s, br Ar-*H*), 4.57 (br, *i*Pr-*CH*), 4.00 (br, *i*Pr-*CH*), 3.32 (br, *i*Pr-*CH*), 2.79 (m, br *i*Pr-*CH*, C-*CH*₂), 1.78, 1.61, 1.53, 1.41 (m, tümü, br *i*Pr-*CH*₃, C-(*CH*₃)₃), 0.73 (d, br, *i*Pr-*CH*₃), 0.13 (s, br *i*Pr-*CH*₃) ppm.

¹³C NMR (75.46 MHz, Tol_[d8], 193 K): δ = 154.57 (s, br Ar-C) 153.50 (d, Ar-C), 152.87 (s, Ar-C), 150.88 (s, Ar-C), 148.54 (s, Ar-C), 140.65 (s, Ar-C), 123.17 (s, br Ar-C), 122.25 (s, br Ar-C), 119.94 (s, br Ar-C), 53.60 (s, NHSi (CH₃)₃-C), 45.11 (s, NHSi-CH₂), 38.35 (s, *i*Pr-CH), 37.68 (s, *i*Pr-CH), 36.1 (s, *i*Pr-CH), 34.98 (d, *i*Pr-CH), 34.07 (s, *i*Pr-CH), 33.15 (s, *i*Pr-CH₃), 30.31 (s, *i*Pr-CH₃) 29.71 (s, *i*Pr-CH₃), 28.48 (br, *i*Pr-CH₃), 25.03 (s, *i*Pr-CH₃), 24.58, 24.44, 24.16 (m, tümü NHSi C-(CH₃)₃), 23.81 (br, *i*Pr-CH₃), 22.65 (s, *i*Pr-CH₃), 21.15 (s, *i*Pr-CH₃) ppm.

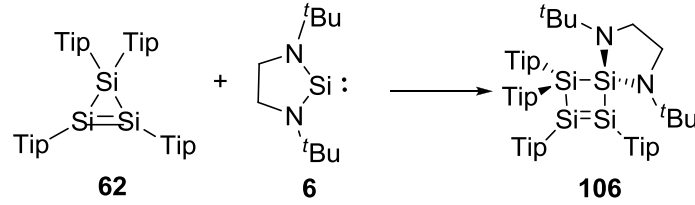
²⁹Si NMR (59.62 MHz, C₆D₆, 193 K): δ = 198.24 (Radikal Tip-Si), -14.14 (NHSi-Si), -63.07 (Tip₂-Si) ppm.

CP/MS ^{29}Si Katı hal NMR (79.50 MHz, 25 °C): $\delta = 202.98, 198.41$ (Radikal Tip–Si), -11.52 (NHSi–Si), -59.17 (Tip₂–Si) ppm.

Elemental analiz: Teorik: C, 76.71%; H, 10.48%; N, 2.56% – Deneysel: C, 75.81%; H, 10.33%; N, 2.34%.

3.4 Tetrasilasiklobüten Yapılarının Sentezi

3.4.1 1,2,3,3–Tetrakis(2,4,6–triizopropilfenil)–5,8–di–tert–bütil–5,8–diaz–1,2,3,4–tetrasilaspiro[3,4]okt–1–en Yapısının Sentezi (106)



1. Yol.: **6** numaralı NHSi (220 mg) bileşik ile **62** numaralı siklotrisilen (995 mg) yapısı 25 °C’de 3 mL toluen içerisinde 1:1 oranında 10 dk karıştırıldı. Elde edilen kırmızı–kahverengi çözelti 65°C’de 16 saat ısıtılarak karıştırıldı. İşlem tamamlandıktan sonra çözelti rengi sarıdır. Çözelti hacmi vakum yardımıyla 1 mL’ye indirildi. Oda sıcaklığında bir gün bekletildikten sonra sarı renkli kristaller toluen kristalleri ile 894 mg 73% verimle elde edildi.

2. Yol: **105** numaralı diradikal bileşiği (326 mg) oda sıcaklığında 3.5 mL toluen içerisinde çözülür ve 16 saat 65°C’de karıştırıldı. Elde edilen sarı renkli çözeltinin hacmi yaklaşık 1 mL’ye düşürüldü. Oda sıcaklığında bir gün bekletildikten sonra 233 mg 71% verimle **106** numaralı bileşik elde edildi.

^1H NMR (300.13 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 7.26$ (d, br 1H, Ar–H), 7.23 (d, br 1H, Ar–H), 7.12 (br, Ar–CH toluenden), 7.06 (d, br 1H, Ar–H), 7.03 (br, Ar–CH toluenden), 7.00 (m, tümü 4H, Ar–H), 6.91 (d, br 1H, Ar–H), 4.66 (sept, 1H, *i*Pr–CH), 4.44 (sept, 1H, *i*Pr–CH), 4.02 (sept, 1H, *i*Pr–CH), 3.80, 3.61 (sept, tümü 3H, *i*Pr–CH), 3.54, 3.39 (m, 2H, *i*Pr–CH, C–CH₂), 3.44, 3.18 (m, 2H, *i*Pr–CH, C–CH₂), 2.87, 2.62 (sept, tümü 6H, *i*Pr–CH), 2.09 (s, 3H, Ar–CH₃ toluenden), 1.72 (d, 3H, *i*Pr–CH₃)

1.66 (d, 3H, *iPr-CH₃*), 1.57 (d, 3H, *iPr-CH₃*), 1.50, 1.43 (d, tümü 12H, *iPr-CH₃*), 1.40, 1.33 (m, 16H, *iPr-CH₃*, C-(CH₃)₃) 1.27, 1.20 (d, tümü 16H, *iPr-CH₃*), 1.15 (d, 3H, *iPr-CH₃*), 1.12, 1.10 (m, 18H, *iPr-CH₃*, C-(CH₃)₃), 0.91 (d, 3H, *iPr-CH₃*), 0.85 (d, 3H, *iPr-CH₃*), 0.63 (d, 3H, *iPr-CH₃*), 0.50 (d, 3H, *iPr-CH₃*), 0.44 (d, 3H, *iPr-CH₃*), 0.34 (d, 3H, *iPr-CH₃*) ppm.

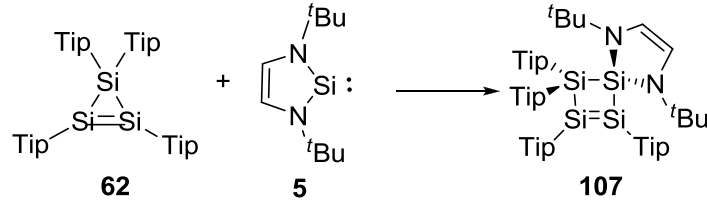
¹³C NMR (75.46 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 155.87 (s, Ar-C) 155.42 (s, Ar-C), 154.79 (s, Ar-C), 154.67 (s, Ar-C), 153.92 (s, Ar-C), 153.79 (s, Ar-C), 153.56 (d, Ar-C), 151.07 (s, Ar-C), 150.27 (s, Ar-C), 149.04 (s, Ar-C), 148.81 (s, Ar-C), 139.19 (s, Ar-C), 137.80 (s, Ar-C), 137.69(s, Ar-CH toluenden), 134.47 (s, Ar-C), 133.00 (s, Ar-C), 129.14 (s, Ar-CH toluenden), 125.51 (s, Ar-CH toluenden), 123.73 (s, Ar-CH), 123.21 (d, Ar-CH), 122.93 (s, Ar-CH), 122.09 (s, Ar-CH), 121.75, (s, Ar-CH), 121.38 (s, Ar-CH), 120.97 (s, Ar-CH), 54.61 (s, NHSi (CH₃)₃-C), 51.85 (s, NHSi (CH₃)₃-C), 47.33 (s, NHSi-CH₂), 46.34 (s, NHSi-CH₂), 38.06 (s, *iPr-CH*), 37.88 (s, *iPr-CH*), 37.67 (s, *iPr-CH*), 35.82 (s, *iPr-CH*), 35.72 (d, *iPr-CH₃*), 35.54 (s, *iPr-CH₃*), 34.55 (s, *iPr-CH₃*) 34.50 (s, *iPr-CH₃*), 34.45 (s, *iPr-CH₃*), 34.38 (s, *iPr-CH₃*), 34.29 (s, *iPr-CH₃*), 33.58 (s, NHSi C-(CH₃)₃), 31.63 (s, NHSi C-(CH₃)₃), 28.88 (s, *iPr-CH₃*), 27.03 (s, *iPr-CH₃*), 26.16 (s, *iPr-CH₃*), 26.07 (s, *iPr-CH₃*), 25.96 (d, br *iPr-CH₃*), 25.87 (s, *iPr-CH₃*), 25.81 (s, *iPr-CH₃*), 25.19 (s, *iPr-CH₃*), 25.11 (s, *iPr-CH₃*), 24.95 (s, *iPr-CH₃*), 24.51 (s *iPr-CH₃*), 24.25 (s, *iPr-CH₃*), 24.17 (d, *iPr-CH₃*), 23.99 (s, *iPr-CH₃*), 23.92, 23.83 (d, tümü *iPr-CH₃*), 23.73 (s, *iPr-CH₃*) 21.26 (s, Ar-CH₃ toluenden) ppm.

²⁹Si NMR (59.62 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 112.60 (Tip-Si), 95.60 (Tip-Si), 2.08 (NHSi-Si), -26.76 (Tip₂-Si) ppm.

UV/Vis (hekzan): λ_{max} (ε) = 383 nm (12335 L.mol⁻¹cm⁻¹), 296 nm (29196 L.mol⁻¹cm⁻¹).

Elemental analiz: Teorik: C, 77.84%; H, 10.35%; N, 2.36% – Deneysel: C, 77.84%; H, 10.26%; N, 2.21%.

3.4.2 1,2,3,3-Tetrakis(2,4,6-triizopropilfenil)-5,8-di-tert-bütil-5,8-diaza-1,2,3,4-tetrasilaspiro[3,4]okt-1,6-dien Yapısının Sentezi (107)



5 numaralı NHSi (115 mg) bileşik ile **62** numaralı siklotrisilen (527 mg) yapısı 25 °C’de 3.5 mL toluen içerisinde 1:1 oranında 10 dk karıştırıldı. Elde edilen kırmızı-kahverengi çözelti 85°C’de 16 saat ısıtılarak karıştırıldı. İşlem tamamlandıktan sonra çözelti rengi turuncu-kırmızıdır. Çözelti hacmi vakum yardımıyla 1 mL’ye indirilir. Oda sıcaklığında 1 gün bekletildikten sonra turuncu-kırmızı renkli kristaller toluen çözücüsünde 324 mg 50% verim ile elde edildi.

¹H NMR (300.13 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 7.26 (d, 1H, Ar-H), 7.22 (d, 1H, Ar-H), 7.10 (d, 1H, Ar-H), 7.08 (d, 1H, Ar-H), 7.05 (d, 1H, Ar-H), 6.99 (br, 2H, Ar-H), 6.87 (d, 1H, Ar-H), 6.01 (d, 1H, C=C-H), 5.94 (d, 1H, C=C-H), 4.60 (sept, 1H, *i*Pr-CH), 4.14 (sept, 2H, *i*Pr-CH), 3.85 (sept, 1H, *i*Pr-CH), 3.67 (sept, 2H, *i*Pr-CH), 3.40, 3.25 (sept, tümü 2H, *i*Pr-CH), 2.85, 2.62 (sept, tümü 4H, *i*Pr-CH), 2.10 (s, Ar-CH₃ toluenden), 1.72 (d, 3H, *i*Pr-CH₃) 1.66 (d, 3H, *i*Pr-CH₃), 1.59 (d, 3H, *i*Pr-CH₃), 1.50, 1.41 (m, 21H, *i*Pr-CH₃ and C-(CH₃)₃), 1.40 (d, 3H, *i*Pr-CH₃), 1.33 (d, 3H, *i*Pr-CH₃), 1.29, 1.25 (d, alltogether 6H, *i*Pr-CH₃), 1.25 (d, 3H, *i*Pr-CH₃), 1.22 (d, 3H, *i*Pr-CH₃), 1.19 (d, 3H, *i*Pr-CH₃), 1.14, 1.10 (d, tümü 12H, *i*Pr-CH₃), 1.07 (s, 9H, C-(CH₃)₃), 0.91 (d, 3H, *i*Pr-CH₃), 0.82 (d, 3H, *i*Pr-CH₃), 0.60 (d, 3H, *i*Pr-CH₃), 0.55 (d, 3H, *i*Pr-CH₃), 0.48 (d, 3H, *i*Pr-CH₃), 0.25 (d, 3H, *i*Pr-CH₃) ppm.

¹³C NMR (75.46 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 156.03 (s, Ar-C) 155.36 (s, Ar-C), 155.03 (s, Ar-C), 154.82 (s, Ar-C), 154.45 (s, Ar-C), 154.28 (s, Ar-C), 153.69 (s, Ar-C), 153.48 (s, Ar-C), 151.30 (s, Ar-C), 150.52 (s, Ar-C), 149.16 (s, Ar-C), 149.07 (s, Ar-C), 138.06 (s, Ar-C), 136.04 (s, Ar-C), 133.48 (s, Ar-C), 133.05 (s, Ar-C), 129.16 (s, Ar-CH toluenden), 128.38 (s, Ar-CH toluenden), 125.51 (s, Ar-CH toluenden), 123.64 (s, Ar-CH), 123.35 (s, Ar-CH), 122.97, 122,95 (d, Ar-CH), 122.11 (s, Ar-CH), 121.44 (d, Ar-CH), 121.14 (s, Ar-CH), 120.98 (s, NHSi-CH), 114.55 (s, NHSi-CH), 54.74 (s, NHSi (CH₃)₃-C), 52.68 (s, NHSi (CH₃)₃-C), 38.47

(s, *i*Pr-CH), 38.24 (s, *i*Pr-CH), 37.84 (s, *i*Pr-CH), 36.14 (s, *i*Pr-CH), 36.00 (s, *i*Pr-CH₃), 35.85 (s, *i*Pr-CH₃), 35.24 (s, *i*Pr-CH₃) 34.75 (s, *i*Pr-CH₃), 34.55 (s, *i*Pr-CH₃), 34.48 (s, *i*Pr-CH₃), 34.40 (s, *i*Pr-CH₃), 34.30 (s, *i*Pr-CH₃), 31.39 (s, NHSi C-(CH₃)₃), 28.91 (s, *i*Pr-CH₃), 26.91 (s, *i*Pr-CH₃), 26.17, 26.07 (m, *i*Pr-CH₃), 25.89 (s, *i*Pr-CH₃), 25.57 (s, *i*Pr-CH₃), 25.33, 25.27 (m, *i*Pr-CH₃), 24.92 (s, *i*Pr-CH₃), 24.53 (d, *i*Pr-CH₃), 24.16, 24.12 (m, *i*Pr-CH₃), 23.94, 23.87 (m, *i*Pr-CH₃), 23.71 (s, *i*Pr-CH₃), 22.67 (s, *i*Pr-CH₃) ppm.

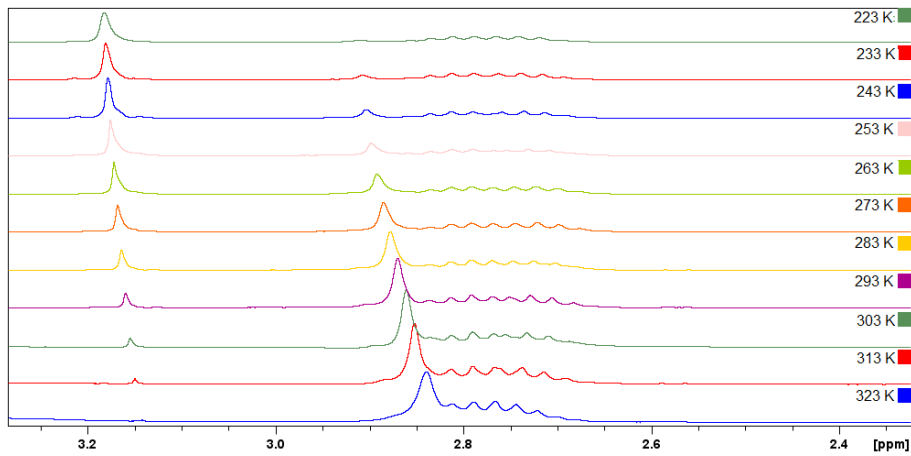
²⁹Si NMR (59.62 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 122.49 (Tip-Si), 82.95 (Tip-Si), 1.11 (NHSi-Si), -31.05 (Tip2-Si) ppm.

UV/Vis (hekzan): λ_{max} (ε) = 394 nm (12338 Lmol⁻¹cm⁻¹), 326 nm (18118 Lmol⁻¹cm⁻¹).

Elemental analiz: Teorik: C, 76.83%; H, 10.47%; N, 2.53% – Deneysel: C, 75.25%; H, 10.01%; N, 2.35%.

3.5 105 Numaralı Yapı Üzerine VT-NMR Çalışması

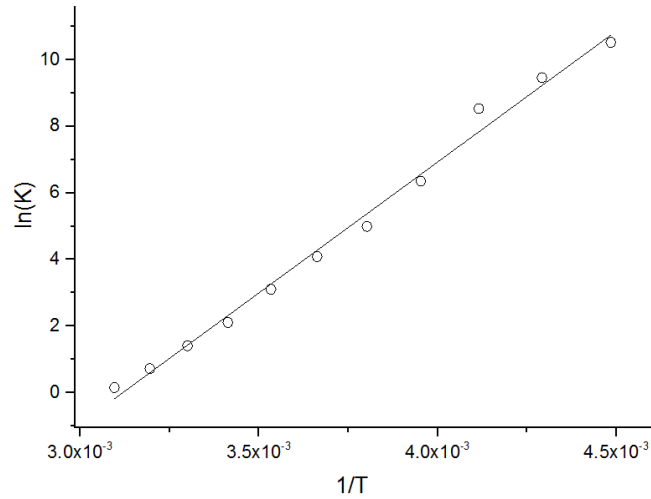
105 numaralı yapının d₈-toluen içerisindeki 0.113 M çözeltisi hazırlandı. ¹H NMR spektroskopisi 10 K aralıklarla 223–323 K aralığında ölçüldü. Serbest NHSi (6) yapısının arka bağ protonları ile 105 numaralı yapıya koordine NHSi kısmının arka bağ protonları birbirlerine göre integre edildi.



Bu yöntem yardımıyla **6** ve **105** numaralı yapıların konsantrasyonları değişik sıcaklıklarda tespit edildi.

T / K	[6] / mM	[62] / mM	[105] / mM	K / M	ln(K)
223	1.73	1.73	112.06	37141.77	10.5225
233	2.94	2.94	110.86	12843.37	9.460583
243	4.64	4.64	109.16	5072.46	8.531581
253	13.2	13.2	100.56	574.20	6.352991
263	24.6	24.6	89.18	147.19	4.991756
273	36.1	36.1	77.65	59.45	4.085159
283	52.4	52.4	61.35	22.30	3.104848
293	71.6	71.6	42.14	8.20	2.104991
303	84.6	84.6	29.21	4.08	1.40675
313	95.1	95.1	18.62	2.05	0.720975
323	101.74	101.74	12.05	1.16	0.152295

Ölçümlerden önce 300 K sıcaklıkta **105** numaralı krsital yapının NMR spektroskopisi ölçümleri gerçekleştirildi. Elde edilen konsantrasyon değerlerinden yola çıkarak ln(K) değeri ürün konsantrasyonunun girenlerin konsantrasyonuna bölümünden yola çıkılarak elde edildi. Ardından, 1/T'ye karşı ln(K) grafiği oluşturuldu.



Gösterilen eğriden elde edilen m ve n değerinden yola çıkarak ΔH , ΔS ve ΔG değerleri hesaplandı. İlgili veriler ve hesaplanma yöntemleri aşağıda gösterilmektedir.

m	n	R ²	ΔH kJ mol ⁻¹	ΔS kJ mol ⁻¹ K ⁻¹	ΔG kJ mol ⁻¹
7867.57361	-24.53928	0.99147	65.41	-0.20	-4.61

$$\ln(K) = -\left(\frac{\Delta H}{R}\right)\frac{1}{T} + \left(\frac{\Delta S}{R}\right)$$

$$-7867.6 = -\frac{\Delta H}{8.314}$$

$$\Delta H = -65411.23$$

$$24.539 = \frac{\Delta S}{8.314}$$

$$\Delta S = 204.0172$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$= -65411.23 + (298)(204.0172)$$

$$\Delta G = -4614.087 \text{ J/mol} = -1.09 \text{ kkal/mol}$$

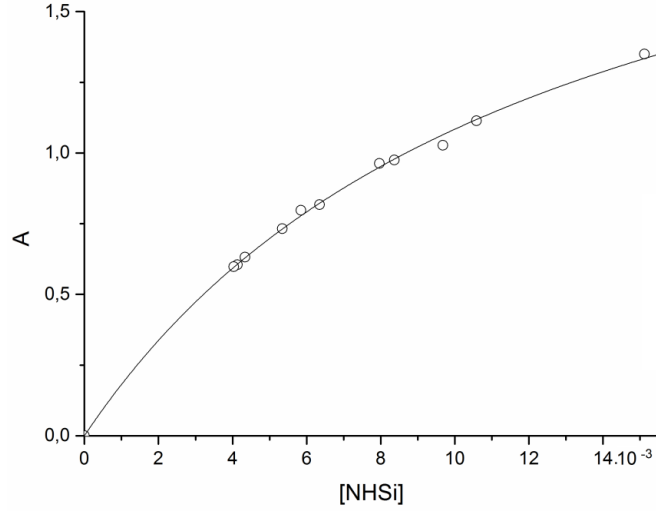
3.6 105 Numaralı Yapı Üzerine UV/Vis Titrasyon Çalışması

62 numaralı yapının 2.49 M stok çözeltisi hazırlandı ve 8.09–30.36 eşdeğer mol aralığında **6** numaralı NHSi katısı eklendi. 412 A'da pik veren siklotrisilen yapısına ek olarak 509 A'da **105** numaralı yapıya ait bir pik gözlemlendi. Çeşitli NHSi konsantrasyonlarında elde edilen yapılar aşağıdaki tabloda verilmiştir.

[62] / mM	[6] / mM	Equivalents 6	A at 509
2.49	15.12	30.36	1.35
2.49	10.58	21.25	1.114
2.49	9.67	19.43	1.027
2.49	8.36	16.80	0.9747
2.49	7.96	15.99	0.9633
2.49	6.35	12.75	0.8176
2.49	5.84	11.74	0.7976
2.49	5.34	10.72	0.7323
2.49	4.33	8.70	0.6319
2.49	4.13	8.30	0.6043
2.49	4.03	8.09	0.5976

Elde edilen sonuçlar neticesinde 509 A'da elde edilen pikin konsantrasyonunun eklenecek NHSi konsantrasyonuna göre polinomial parabol grafiği aşağıdaki denkleme göre çizilmiştir [120].

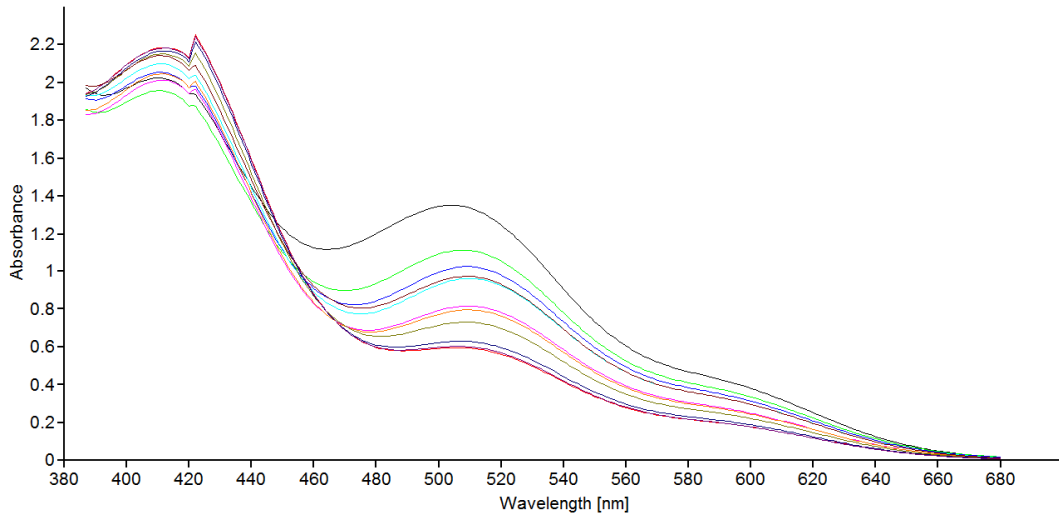
$$y = 0.5R \left\{ (A + B + x - \sqrt{(A + B + x)^2 - 4Bx}) \right\} \pi r^2$$



Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

A		B					
Değer	Standart Hata	Value	Standart Hata	R ²	K	ln(K)	ΔG kj/mol
0,01229	8.4162	0.09239	6.9786	0.9977	81.34	4.4	-10.8

Bu değerler neticesinde $A=1/K$ eşitliğinden K değeri hesaplanmış ve $\Delta G = -RT \ln(K)$ denkleminde ilgili gibbs serbest enerjisi -2.38 kkal/mol olarak tespit edilmiştir.

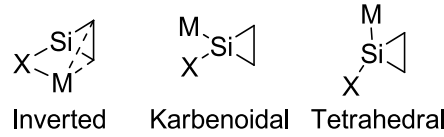


4. AMAÇ

Mevcut tez genel itibarıyla teorik ve deneysel olarak iki kısımdan oluşmaktadır. Teorik kısımda karben ve karbenoid yapılarının Si ve Ge analoglarının yapısal olarak incelenmesi tez konusunun öncelikli amaçları arasında yer almaktadır. Bunun yanı sıra, önemli bir allen sentez yöntemi olan Doering–Moore–Skattebøl tepkimesinin, çeşitli allen ve ağır allenlerin sentezinde kullanılabilirliğinin, mekanizmasının ve allen eldesi için mekanizmaya bağlı grup etkisinin (R = –H, –Cl, –Br, –CH₃, –SiH₃, –OH, –OCH₃, –SH, –BF₂ ve –CF₃) kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri ile araştırılması mevcut tezin temel amacıdır. Kısaca, *gem*-dihalosiklopropan bileşiklerinin alkililyum reaktifleriyle muamelesiyle allen elde edilen yöntem, Doering–Moore–Skattebøl metodu (DMS) olarak bilinir (bkz. Şekil 1.12). Tepkimenin en önemli basamağı olan siklopropilidenoid–allen *ve/veya* siklopropiliden–allen düzenlenmesi, literatürde pek çok bilimsel çalışmaya konu edilmiştir. Bu düzenlenme tepkimesi çeşitli allen bileşiklerinin sentezinde sıklıkla kullanılmasına rağmen, mekanizmasının tam olarak aydınlatılması üzerine yapılan bilimsel çalışmalar oldukça azdır. Bu bağlamda yapılan en önemli çalışmalardan biri 2008 yılında Azizoğlu tarafından ortaya konulmuştur [67]. Yapılan bu çalışmayı çok kısaca özetlemek gerekirse, lityum bromosiklopropilidenoidlerin halka açılması şekilsel yönden “*basamak basamak (stepwise)*” veya “*tek basamak (concerted)*” tarzında gerçekleşebilir. *Basamak basamak* tarzında düzenlenme, serbest siklopropiliden–allen düzenlenmesini içermektedir. Grubumuz tarafından yayınlanan bir başka bilimsel çalışmada ise, lityum bromosilasiklopropilidenoidlerin silaallenlere düzenlenmeleri irdelenmiştir [68]. 1–bromo–1–lithiosiliran ve 2–bromo–2–lithiosiliran yapılarının, halka açılmalarıyla sırasıyla 2–silaallen ve 1–silaalleni verebileceği ortaya konulmuştur (bkz. Şekil 1.16). **39** nolu yapının **37** nolu yapıya halka açılmasının *basamak basamak* mekanizma üzerinden yürüyeceği tespit edilmiştir. Bununla birlikte, **40** nolu bileşiğin halka açılmasının *tek basamak* mekanizma olarak gerçekleşeceği tespit edilmiştir (Şekil bkz. Şekil 1.16).

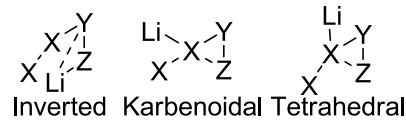
Bu bağlamda tezin teorik kısmının amacını maddeler halinde özetleyecek olursak;

- Siklopropilidenoid yapılarının Si ve Ge analoglarının yapısal özelliklerinin araştırılması. Karbenoidal, tetrahedral ve inverted yapılar arasından en kararlı yapının gaz fazında ve solvent ortamında en kararlı halinin belirlenmesi.



M= Na veya Li, Z= F, Cl veya Br

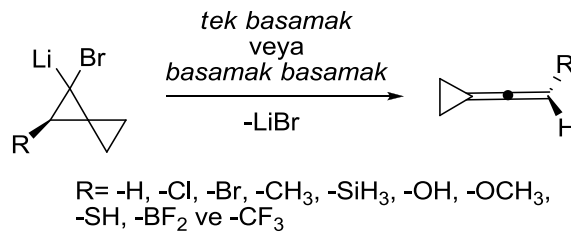
Şekil 4.1: Silasiklopropilidenoid yapılarının metal ve halojen etkisi ile olası konformasyonları.



X= Ge, Y=Z=C
Y=Ge, X=Z=C
X=Y=Ge, Z=C
Y=Z=Ge, X=C
X=Y=Z=Ge

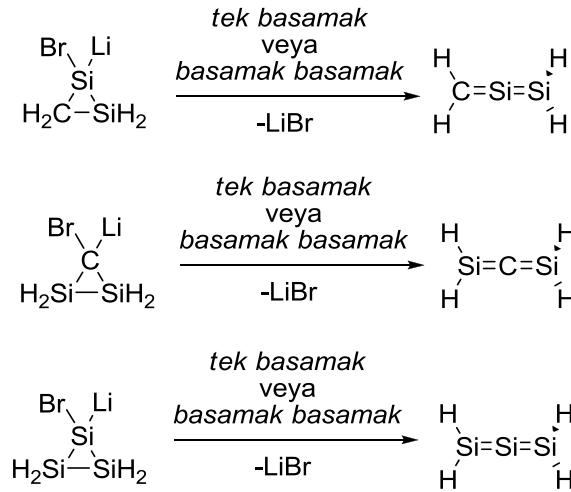
Şekil 4.2: Germasiklopropilidenoid yapılarının olası konformasyonları.

- Bir çeşit karbenoid yapısı olan spiropentanoid yapısının süstitüent etkisi ile halka açılma mekanizmasının irdelenmesi.



Şekil 4.3: Spiropentanoid yapısının allen birimine halka açılma mekanizmasının olasılıkları.

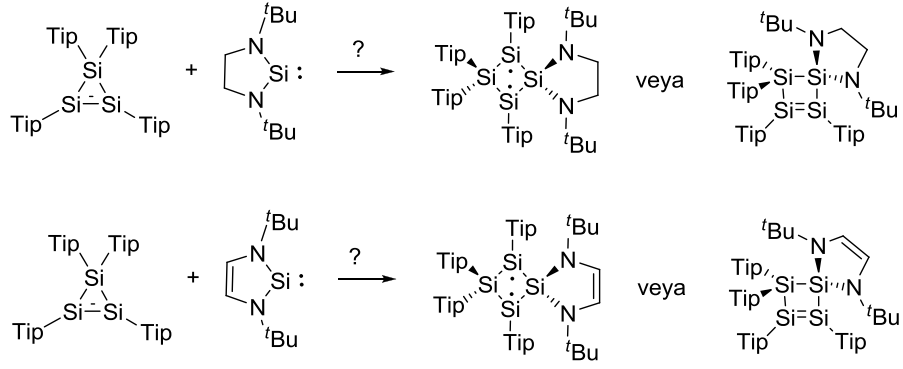
- Di- ve tri- silasiklopropilidenoid yapılarının silaallen bileşiklerine halka açılma mekanizmalarının aydınlatılması.



Şekil 4.4: Di- ve tri- silasiklopropilidenoid yapılarının silaallen birimine halka açılma mekanizmasının olasılıkları.

Tez kapsamında çalışılacak silasiklopropilidenoid, germasiklopropilidenoid, germasiklopropiliden, bileşiklerinin geometrik yapıları, yükleri, enerjileri ve diğer önemli moleküler özelliklerinin ilk defa ortaya konulması da amaçlanmıştır. Yapılan literatür araştırmaları, bu molekülleri konu eden (bir kaç hariç) hiçbir bilimsel çalışma (deneysel ve teorik) yayınlanmadığını göstermektedir. Bu nedenle, ilgili tezden elde edilen her bir bilginin yenilik taşıdığı söylenebilir. Ayrıca, bu tez kapsamında elde edilen bilgiler ağır allen sentezlemeyi amaçlayan bilim insanlarına oldukça fazla yardımcı olacağı gibi, bu konular üzerine teorik çalışmalar yapmayı planlayanlara da ışık tutacaktır.

Tez konusunun deneysel kısmında ilk kararlı N-heterosiklik sililen (**5**) ve bu yapının doymuş analogu olan sililen (**6**) yapılarının siklotrisilen yapısına karşı reaktiviteleri test edilmiştir. 2012 yılında Scheschkewitz tarafından yapılan bir çalışmada N-heterosiklik karben (NHC) yapısının siklotrisilen molekülü ile tepkimeye sokulması sonucunda NHC ile kararlı hale getirilmiş sililen yapısı elde edilmiştir (bkz. Şekil 1.25) [97]. Bu bağlamda ilgili sililen yapılarının reaktivitesi sonucunda elde edilebilecek yapıların araştırılması tez konusunun deneysel amacını oluşturmaktadır. Öngörülerimiz ışığı altında elde edilebilecek yapılar aşağıda gösterilmiştir. İlgili tepkimeler sonucunda olası 3 farklı yapının sentezi mümkündür (Şekil 4.5). İlki N-heterosiklik sililen kararlı sililen yapısı, diğeri halkalı diradikal yapısı ve sonuncusu inzersiyon ürünü olan tetrasilasiklobüten yapısıdır.



Şekil 4.5: Siklotrisilen ve çeşitli NHSi yapılarının tepkimesi sonucu olası yeni yapılar (Tip: Triizopropil fenil, ^tBu: *tert*-bütil).

Tez kapsamında gerçekleştirilen tepkimeler üzerine literatürde daha önce herhangi bir çalışma gerçekleştirilmemiştir. Bu nedenle, ilgili tezden elde edilen her bir bilginin yenilik taşıdığı söylenebilir. Ayrıca, bu tez kapsamında elde edilen bilgiler organometalik kimya alanında ve materyal bilimi alanında çalışan bilim insanlarına da ışık tutacaktır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER (TEORİK ÇALIŞMALAR)

5.1 Silasiklopropilidenoid Yapılarına Sübstitüent ve Çözücü Etkisinin Teorik Yöntemlerle İncelenmesi

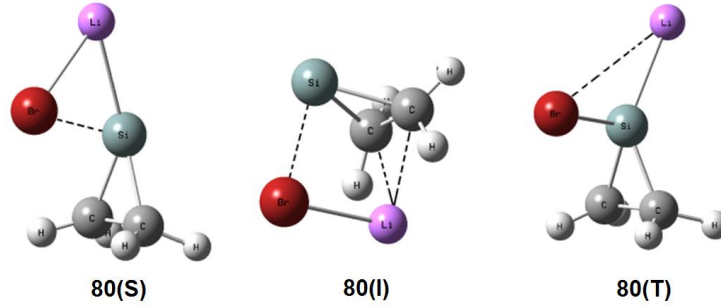
Siklopropanların karbenoid analogları olan siklopropilidenoidler organik sentezlerde sıklıkla kullanılan yüksek reaktiviteye sahip ara ürünler sınıfına girmektedir [121–123]. Merkez silikon atomuna metal (M) ve ayrılan grup (X, genellikle halojen) bağlı olan silasiklopropilidenoidler, siklopropilidenoidlerin silikon analoglarıdır. İlgili yapılar ilk olarak organometalik sentezde reaktif ara ürünler olarak tespit edilmişlerdir [124–126]. Siklopropilidenoidler üzerine deneysel ve teorik olarak oldukça fazla çalışma yapılmasına rağmen [55,59,67,127–129], silasiklopropilidenoid yapıları üzerine oldukça az sayıda çalışma mevcuttur [68,124]. Bunlardan birisi Apeloig ve çalışma arkadaşları tarafından disilasiklopropilidenoid yapısının 1,3–disilaallen birimine halka açılma mekanizmasının Doering–Moore–Skattebøl tepkimesi üzerinden gerçekleştirilebileceğine dairdir [124].

Çok yakın bir tarihte lityum bromosilasiklopropilidenoid yapılarının (39 ve 40) ilgili silaallen birimlerine halka açılma mekanizması verebileceği grubumuz tarafından rapor edilmiştir (bkz. Şekil 1.16) [68]. Teorik sonuçlar 39 numaralı yapının 2–silaallen birimine serbest silasiklopropiliden üzerinden *basamak basamak* halka açılma mekanizması ile geçilebileceğini göstermektedir. Buna karşın 40 numaralı yapı yalnızca *tek basamak* halka açılma mekanizması vermektedir.

Tez konusunun bu kısmında lityum halosiklopropilidenoid C_2H_4SiMX (M= Li veya Na ve X= F, Cl veya Br) yapıları üzerine sistematik bir çalışma ile yapısal özellikleri araştırılmıştır [130].

C_2H_4SiMX (M= Li veya Na ve X= F, Cl veya Br) yapısı serbest silasiklopropiliden ve MX tuzundan oluşmaktadır. Serbest siklopropiliden yapısı triplet haline nazaran singlet halde 42.9 kkal/mol (B3LYP/6–31G(d) teori seviyesinde) daha kararlı olduğu için çalışılacak yapılar singlet halde tasarlanmıştır [68,69]. Silasiklopropiliden yapısında bulunan karbenik silikon atomunun

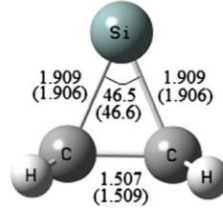
ortaklaşmamış elektronlarının MX ile etkileşime girmesi neticesinde kompleks bir yapı oluşmaktadır. Daha önceki çalışmalarla uyumlu olarak C_2H_4SiMX yapısı MP2/6–31+G(d,p) teori seviyesinde üç farklı izomere sahiptir: silasiklopropilidenoid **80(S)**, tetrahedral **80(T)** ve inverted **80(I)** (Şekil 5.1). İlgili yapılar tez içerisinde kısaca **S**, **I** ve **T** olarak adlandırılmaktadır. Yüklü Li^+ iyonunun merkez silikon atomu ile çeşitli koordinasyonları sonucu elde edilen bütün yapılar potansiyel enerji yüzeyinde birer minima olarak tespit edilmiştir. **T–LiBr** ve **T–NaCl** formları MP2/6–31+G(d,p) teori seviyesinde optimize edilirken daha ileri teori seviyelerinde (MP2/cc–pVTZ) **S** formuna izomerizasyon tespit edilmiştir. İlgili yapıların kodlamaları şu şekilde gerçekleştirilmiştir; C_2H_4SiMX (M= Na ve X= Br) = **T–NaBr**.



Şekil 5.1: C_2H_4SiMX (**80**, M = Li veya Na ve X = F, Cl veya Br) komplekslerinin genel gösterimi.

Hesaplanan geometrik veriler ve enerjiler Tablo A.8.1–8.3’de verilmiştir. İlgili yapıların tamamı C_s simetriye sahiptir. Bu tablolardan yola çıkarak optimize edilen yapıların bağ uzunluk ve açılarını referans bağ uzunluk ve açıları ile karşılaştırmak mümkündür. Örneğin, **S–LiBr** yapısının Si–Br, Si–Li ve Li–Br bağ uzunlukları referans bağ uzunlukları (H_3Si-Br (2.232 Å), H_3Si-Li (2.500 Å) ve $Li-Br$ (2.222 Å)) ile karşılaştırıldığında sırasıyla 13.6%, –0.44% ve 7.3% oranlarında değişim göstermiştir. Pozitif değer ilgili bağda uzamayı gösterirken negatif değer bağın kışalmasını temsil etmektedir. Sonuç olarak, ilgili yapıda en fazla uzama Si–Br bağında 13.6% olarak hesaplanmıştır. Buna ek olarak silasiklopropiliden yapıları üzerine MX etkisi de çalışma kapsamında incelenmiştir (Şekil 5.2). En fazla uzama 2.46% ile **I–LiF** yapısının Si–C bağında gerçekleşmiştir. Diğer taraftan, en fazla

kısalma **T-LiF** yapısının Si-C bağında -0.84% ile tespit edilmiştir. C1SiC2 bağ açısı **S** ve **T** formalarında daha fazla iken, **I** formunda daha düşük olarak hesaplanmıştır.

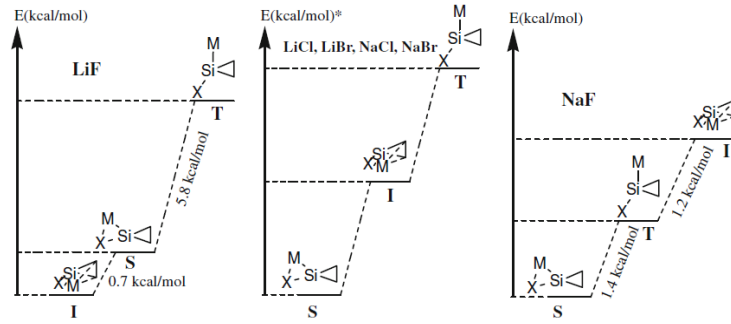


Şekil 5.2: Silasiklopropliden yapısının MP2/6-31+G(d,p) ve MP2/aug-cc-pVTZ (parantez içerisinde) teori seviyelerinde optimizasyonları.

Bağ kuvvetlerini tanımlamak için sıklıkla kullanılan yöntemlerden bir diğeri ise Wiberg Bağ İndeksi (WBİ) hesaplamalarıdır [131]. İlgili yapıların çeşitli bağları HF/6-31+G(d,p) ve HF/aug-cc-pVTZ teori seviyelerinde çalışılmış ve veriler ekler kısmında Tablo A.8.4-8.6'da verilmiştir. Sonuçlar, **S** ve **I** formalarının Si-M bağlarının düşük WBİ değerleri (0.007 ve 0.177) neticesinde iyonik karakterde olduğunu göstermektedir. Buna karşın, **T** formlarının Si-M bağları (**T-LiBr** hariç) dikkate değer oranda yüksek WBİ değerlerine sahiptir (0.292-0.405, Tablo A.8.5). Bununla beraber, en kuvvetli kovalent etkileşime sahip bağlar C1-Si ve C2-Si bağlarıdır.

HF/6-31+G(d,p) teori seviyesinde gerçekleştirilen Doğal Bağ Orbitali (NBO) hesaplamaları moleküller üzerinde ki yük dağılımını göstermektedir. **T-LiBr** yapısındaki en kuvvetli delokalizasyon Si-Li bonding ve Si-Br *anti*-bonding orbitalleri arasında gerçekleşmektedir. Bu etkileşim **T-LiBr** yapısını 26.85 kkal/mol düzeyinde kararlı hale getirmektedir. Buna ek olarak, **S-LiBr** ve **I-LiBr** formalarının Si-Br bonding orbitallerinin Li *anti*-lone pair orbitalleri ile etkileşimleri sırasıyla ilgili yapıları 4.73 ve 4.95 kkal/mol düzeyinde kararlı tutmaktadır. **S-NaBr** ve **I-NaBr** yapılarında bulunan Si-Br bonding orbitalleri ayrıca Na *anti*-lone pair orbitalleri ile etkileşerek ilgili yapılar 2.31 ve 1.78 kkal/mol enerji değerlerinde kararlı tutulmuştur.

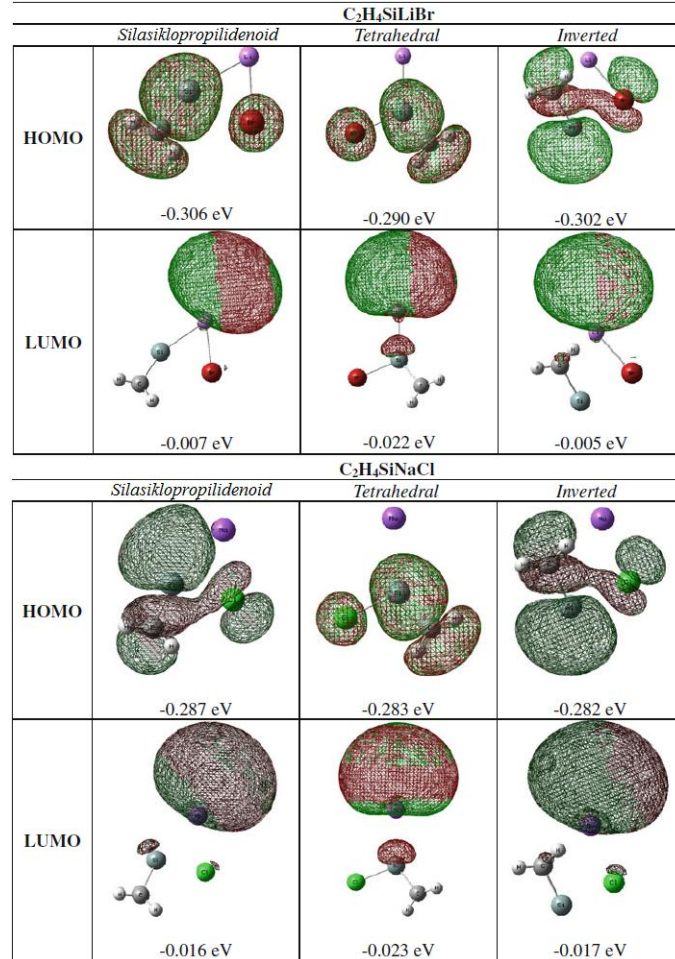
Tablo A.8.1–8.3’de verilen enerji hesaplamaları **S**, **T** ve **I** formlarının birbirlerine göre kararlılıklarını göstermektedir. Şekil 5.3’de görüldüğü üzere **S–MX** ($M = \text{Li, Na}$ ve $X = \text{F, Cl}$ veya Br) yapıları gaz fazında en kararlı geometriye sahiptirler. Bununla beraber, tüm **T–MX** yapıları (**T–NaF** hariç) en fazla enerjiye sahip olan yapılar olarak tespit edilmişlerdir. Ayrıca, **T–NaBr** yapısı potansiyel enerji yüzeyinde bir minima olarak optimize edilememiştir. **S–LiCl**, **S–LiBr**, **S–NaCl** ve **S–NaBr** formları sırasıyla **I–LiCl**, **I–LiBr**, **I–NaCl** ve **I–NaBr** formlarından 1.44, 1.65, 3.74 ve 3.56 kkal/mol daha düşük enerjiye sahiptirler. Ancak, optimize edilen tetrahedral formlar **T–LiCl**, **T–LiBr** ve **T–NaCl** ilgili **S** formlarından sırasıyla 7.04, 8.70 ve 3.85 kkal/mol daha yüksektir.



Şekil 5.3: $\text{C}_2\text{H}_4\text{SiMX}$ ($M = \text{Li}$ veya Na ve $X = \text{F, Cl}$ veya Br) komplekslerinin **S**, **T** ve **I** formlarının bağıl enerji diyagramı.

Frontier moleküler orbitaller (HOMO ve LUMO) bir yapının reaktivitesini tanımlamada oldukça önemli birimlerdir. Bu orbitaller ayrıca optik ve elektronik yapıların belirlenmesinde ve kimyasal tepkimelerde oldukça büyük rol oynarlar [132]. Bir yapının kinetik reaktivitesi ve kararlılığı da frontier moleküler orbitallere göre belirlenir. Düşük moleküler orbital enerji farkına sahip bir molekül yüksek kimyasal reaktivite ve düşük kinetik kararlılık gösterir [130]. $\text{C}_2\text{H}_4\text{SiLiBr}$ ve $\text{C}_2\text{H}_4\text{SiNaCl}$ yapılarının MP2/6–31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan **S**, **T** ve **I** izomerlerinin HOMO–LUMO enerji değerleri Şekil 5.4’de verilmiştir. İlgili şekilden görüldüğü üzere HOMO orbitalleri genellikle karbenik silikon veya karbon atomu üzerinde kümelenir. LUMO orbitalleri ise genel olarak Li atomu üzerinde bulunmaktadır. **S–LiBr** yapısı 0.299 eV ile en yüksek HOMO–LUMO enerji farkına

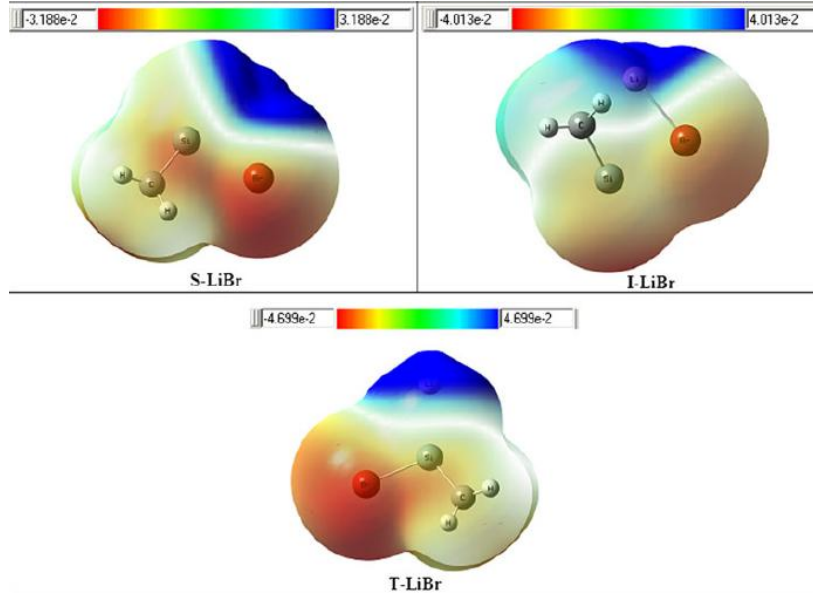
sahip formdur. Buna karşın, en düşük enerji farkına sahip yapı **T–NaCl** formudur. Düşük enerji farkı düşük uyarılma enerjisi ve düşük kimyasal kararlılık ile ilişkilidir.



Şekil 5.4: $C_2H_4SiLiBr$ and $C_2H_4SiNaCl$ yapılarının **S**, **T** ve **I** formlarının MP2/6–31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan HOMO ve LUMO orbitalleri.

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları kimyasal yapıların elektron yoğunluklarından yola çıkarak nükleofilik ve elektrofilik kısımların belirlenmesi için kullanılan bir yöntemdir [130]. $C_2H_4SiLiBr$ yapısının üç farklı izomerinin MEP haritaları Şekil 5.5’de verilmektedir. Negatif yüklü kısımlar kırmızı ve sarı pozitif yüklü kısımlar ise mavi renklerle belirlenmiştir. Bu renkler sırasıyla elektrofilik ve nükleofilik reaktivite ile ilişkilidir. Şekil 5.5’den görüldüğü üzere **S–LiBr** yapısında bulunan Br atomu kırmızı ile buna karşın Li atomu mavi ile kaplıdır.

Bu durum ilgili yapının hangi kısımdan metalik bağ verebileceği veya intramoleküler etkileşime girebileceğini göstermektedir.



Şekil 5.5: $C_2H_4SiLiBr$ yapısının S, T ve I formlarının MP2/6-31?G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan MEP haritaları.

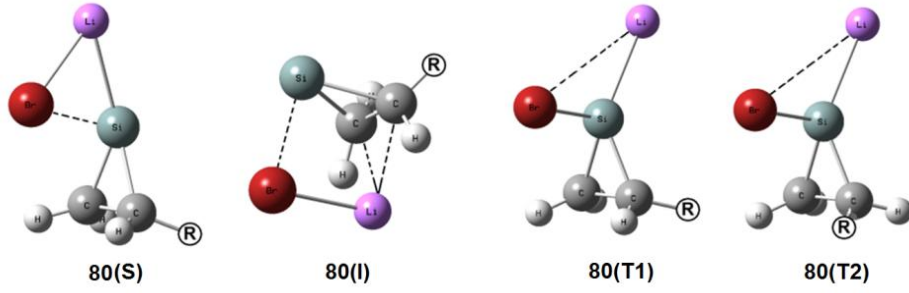
Sonuç olarak, C_2H_4SiMX ($M = Li, Na$ ve $X = F, Cl, Br$) yapıları üzerine gerçekleştirilen kuantum kimyasal hesaplamalar rapor edilmiş ve ilgili moleküle ait üç farklı izomer tespit edilmiştir: Silasiklopropilidenoid (**S**), tetrahedral (**T**) ve inverted (**I**). Hesaplamalar sonucunda **S-MX** formlarının (**S-LiF** hariç) enerji bakımından en kararlı yapılar olduğu sonucuna varılmıştır. Bununla beraber **T-MX** formlarının (**T-NaF** hariç) en fazla enerjiye sahip oldukları vurgulanmıştır. Sonuçlar neticesinde **T-NaBr** yapısının potansiyel enerji yüzeyinde bir minima olmadığı tespit edilmiştir.

Yaptığımız literatür taramaları neticesinde silasiklopropilidenoid yapılarının sübstitüent ve çözücü etkisi üzerine günümüze kadar herhangi bir çalışma yapılmamıştır. Tez konusunun bu kısmında literatürdeki eksikliği gidermek için ilgili yapılar üzerine $R = -H, -CH_3, -SiH_3, -CN, -OH, -NH_2$ sübstitüentlerin ve CPCM metodu ile dimetil sülfoksit (DMSO), aseton, dietil eter, ve tetrahidrofuran (THF) çözücülerinin etkileri aydınlatılmıştır [133].

Öncelikli olarak $\text{SiC}_2\text{H}_3\text{R}$ ($\text{R} = -\text{H}, -\text{CH}_3, -\text{SiH}_3, -\text{OH}, -\text{NH}_2$ ve $-\text{CN}$) sililen yapılarının singlet ve triplet halleri optimize edilmiş ve enerjileri karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar singlet halin triplet hale göre ilgili süstitüentler eşliğinde 42.2 kkal/mol ($-\text{H}$), 40.6 kkal/mol ($-\text{CH}_3$), 44.2 kkal/mol ($-\text{SiH}_3$), 40.4 kkal/mol ($-\text{OH}$) ve 46.0 kkal/mol ($-\text{CN}$) daha kararlı olduğu sonucuna varılmıştır (Tablo 5.1). Bu bağlamda çalışılan silasiklopropilidenoid yapıları da singlet halde düşünülmüştür. Çalışılan süstitüentler silasiklopropilidenoid yapısında Br atomu ile aynı veya farklı tarafta olmak kaydıyla iki farklı pozisyonda düşünülebilir. Her iki durumda da ilgili yapının kararlılığı süstitüentin bağlı bulunduğu duruma göre etkilemektedir. Süstitüentler silasiklopropilidenoidal (**S**), tetrahedral (**T**) ve inverted (**I**) formlarda Br atomu ile farklı taraflarda konumlandırılarak en kararlı konformasyonlar elde edilmiştir. Ancak, MP2/6-311+G(d,p) teori seviyesinde gerçekleştirilen hesaplamalar neticesinde $-\text{OH}$, $-\text{CN}$ ve $-\text{NH}_2$ süstitüentlerinin Br atomu ile farklı tarafta konumlandığında ilgili **T** formun optimize edilemediği sonucuna varılmıştır. Bu sebepten dolayı, ilgili süstitüentler Br atomu ile aynı tarafta tutularak optimize edilmiş ve ilgili **T2** formları elde edilmiştir (Şekil 5.6). **I** formda Li atomu C1 ve C2 atomları ile kuvvetli etkileşim içerisinde bulunmaktadır. Bununla beraber, Br atomu silasiklopropiliden biriminde bulunan Si atomu ile yalnızca bağısız bir etkileşime sahiptir. Ancak, **S** ve **T1/T2** formlarında bulunan Li ve Br atomları karbenik Si atomu ile net bir şekilde koordinasyonda bulunmaktadır (Şekil 5.6).

Tablo 5.1: $\text{SiC}_2\text{H}_3\text{R}$ ($\text{R} = -\text{H}, -\text{CH}_3, -\text{SiH}_3, -\text{CN}, -\text{OH}$ ve $-\text{NH}_2$) yapılarının MP2/6-311+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan Singlet E_S ve Triplet E_T enerjileri.

	E_S (a.u.)	E_T (a.u.)	Δ_{S-T} (kkal/mol)
$-\text{H}$	-367.260162	-367.192882	42.2
$-\text{CH}_3$	-406.427838	-406.363076	40.6
$-\text{SiH}_3$	-657.456978	-657.386431	44.2
$-\text{OH}$	-442.325955	-442.261528	40.42
$-\text{NH}_2$	-422.481001	–	–
$-\text{CN}$	-459.302775	-459.229442	46.0



Şekil 5.6: Silasiklopropilidenoidal (**S**), inverted (**I**) ve tetrahedral (**T1/T2**) formlarının (R = -H, -CH₃, -SiH₃, -CN, -OH, -NH₂) genel gösterimi. Si (yeşil), C (gri), Br (kırmızı), Li (mor), H (beyaz) ve R.

T1 ve **T2** formlarının C1SiC2 bağ açıları **I** ve **S** formların bağ açılarına göre daha yüksek hesaplanmıştır (Tablo A.8.7–8.9). En düşük C1SiC2 bağ açısı 44.2° ile -NH₂ süstitüentinin **I** formunda tespit edilmiştir. En yüksek bağ açısı -SiH₃ süstitüentinin **S** formunda hesaplanmıştır. Çalışılan **S** formlarının SiLiBr bağ açıları karşılaştırıldığında en düşük bağ açısı 62.5° ile -CN süstitüentinde en yüksek bağ açısı ise 64.4° ile -NH₂ süstitüentinde elde edilmiştir (Tablo A.8.9).

İlgili yapıların MP2/6–311+G(d,p) teori seviyesinde gerçekleştirilen WBİ hesaplamaları sonuçları Tablo A.8.10–8.12’de verilmektedir. Bilindiği üzere WBİ değeri ilgili iki atom arasındaki kovalent etkileşimin kuvvetini belirlemede sıklıkla kullanılan teorik bir yöntem olmakla beraber yüksek bir WBİ değeri kuvvetli bir kovalent etkileşimi simgelemektedir. Yapılan hesaplamalar **I** formun tüm süstitüentler için Si–Li bağının kovalent etkileşimden ziyade bir iyonik etkileşime sahip olduğunu göstermektedir (Tablo A.10). Buna karşın, **I**, **S** ve **T1/T2** formlarının Si–Br bağları dikkate değer WBİ değerleri (0.468–0.848) ile kovalent etkileşime sahiptirler (Tablo A.8.10–8.12). Ayrıca, ilgili yapıların C1–C2 ve C2–R bağları 0.756–1.088 aralığında değişen WBİ değerleri ile kuvvetli kovalent etkileşime sahiptirler.

Buna ek olarak, ilgili yapılar üzerine dimetil sülfoksit (DMSO), aseton, dietil eter, ve tetrahydrofuran (THF) çözücülerinin etkisini aydınlatmak amaçlı conductor–like polarizable continuum modeli (CPCM) hesaplamaları gerçekleştirilmiştir [134,135]. İlgili hesaplamalar gaz fazında optimize edilen yapıların çözücü içerisinde tek nokta hesaplamalarına dayanmaktadır. Elde edilen enerji sonuçları ekler kısmında Tablo A.8.13–8.15’de verilmektedir. SiC₂H₃RLiBr (R = -H, -OH, -CH₃, -

SiH₃, –NH₂ ve –CN) yapılarının **S** formları gaz fazında **I** ve **T1/T2** formlarına göre daha kararlıdır. Diğer taraftan, **T1** ve **T2** formları ilgili **I** formlarına göre 5.64–9.85 kkal/mol aralığında daha az enerjiye sahiptirler. **S**, **I** ve **T1/T2** formlarının çözücü içerisindeki bağıl enerjileri ayrıca ekler kısmında Tablo 5.2–5.4’de verilmektedir. Tablo 5.2–5.4’den görüldüğü üzere tüm formların kararlılıkları ilgili solventlerin artan dielektrik sabiti (ϵ) değerleri ile uyumlu bir şekilde artmaktadır. Diğer bir deyişle yapılar DMSO içerisinde daha kararlı bulunmaktadır. Örneğin, –CH₃ süstitüentinin **S** formu DMSO içerisinde aseton, THF ve dietil etere göre sırasıyla 1.0 kkal/mol, 4.03 kkal/mol ve 7.48 kkal/mol oranlarında daha az enerjiye sahiptir. Süstitüe olmamış **S** formu **T1** formuna göre DMSO, aseton, THF ve dietil eter çözücülerinde sırasıyla 3.87 kkal/mol, 3.46 kkal/mol, 2.21 kkal/mol ve 0.78 kkal/mol daha fazla enerjiye sahiptir.

Tablo 5.2: SiC₂H₃RLiBr (R = –H, –OH, –CH₃, –SiH₃, –NH₂ ve –CN) yapısının **S** formunun MP2/6–311+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan çözücü (Dimetil sülfoksit (DMSO), dietil eter, Aseton ve Tetrahidrofuran (THF)) içerisindeki ve gaz fazındaki enerjilerinin bağıl değerleri (E, a.u.).

	S-İzomeri					
	–H	–SiH ₃	–CH ₃	–OH	–NH ₂	–CN
Gas Fazi	65.69	76.07	83.33	71.90	78.40	71.44
DMSO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Eter	7.55	7.62	7.48	8.33	7.95	9.28
Aseton	1.00	1.02	0.99	1.10	1.05	1.23
THF	4.06	4.10	4.03	4.48	4.28	5.00

Tablo 5.3: SiC₂H₃RLiBr (R = –H, –OH, –CH₃, –SiH₃, –NH₂ ve –CN) yapısının **I** formunun MP2/6–311+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan çözücü (Dimetil sülfoksit (DMSO), dietil eter, Aseton ve Tetrahidrofuran (THF)) içerisindeki ve gaz fazındaki enerjilerinin bağıl değerleri (E, a.u.).

	I-İzomeri					
	–H	–SiH ₃	–CH ₃	–OH	–NH ₂	–CN
Gas Fazi	60.29	70.51	78.25	66.48	73.69	66.74
DMSO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Eter	6.42	6.49	6.46	7.12	7.12	8.28
Aseton	0.85	0.86	0.86	0.94	0.95	1.10
THF	3.47	3.51	3.50	3.84	3.86	4.48

Tablo 5.4: SiC₂H₃RLiBr (T1 için R = -H, -CH₃, -SiH₃ ve T2 için R= -OH, -NH₂, -CN) yapısının **T1/T2** formlarının MP2/6-311+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan çözücü (Dimetil sülfoksit (DMSO), dietil eter, Aseton ve Tetrahidrofuran (THF)) ve gaz fazındaki enerjilerinin bağlı değerleri (E, a.u.).

	T1-İzomeri			T2-İzomeri		
	-H	-CH ₃	-SiH ₃	-OH	-NH ₂	-CN
Gas Fazı	78.14	95.67	87.39	84.77	91.34	85.09
DMSO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Eter	10.64	10.58	10.50	11.59	11.30	12.88
Aseton	1.40	1.40	1.39	1.53	1.49	1.71
THF	5.72	5.69	5.65	6.23	6.08	6.95

Yapılan NBO analizleri sonucunda **T1** ve **T2** formlarının bonding Si-Li ve *anti*-bonding Si-Br orbitalleri ilgili yapılarda intramoleküler etkileşimleri göstermektedir. Bu etkileşimler -CN, -SiH₃, -OH, -NH₂, -CH₃ ve -H süstitüenleri için mevcut yapıları sırasıyla 19.40 kkal/mol, 22.24 kkal/mol, 24.00 kkal/mol, 24.26 kkal/mol, 24.33 kkal/mol ve 24.85 kkal/mol oranlarında kararlı tutmaktadır. -H, -CH₃ ve -SiH₃ süstitüentlerinin **I** formu C1-C2 bonding-Li *anti*-lone pair etkileşiminden dolayı sırasıyla 10.5 kkal/mol, 9.07 kkal/mol ve 9.36 kkal/mol enerji seviyelerinde kararlı hale gelmektedir. -OH, -SiH₃, -CH₃, -CN, -NH₂ ve -H süstitüentlerinin **S** formları Br lone pair-Li *anti*-lone pair etkileşimlerinden dolayı sırasıyla 60.09 kkal/mol, 60.59 kkal/mol, 60.98 kkal/mol, 61.20 kkal/mol, 55.31 kkal/mol ve 61.41 kkal/mol seviyelerinde kararlı olmaktadır.

Sonuç olarak, silasiklopropilidenoid yapıları üzerine süstitüent ve çözücü etkisi de MP2/6-311+G(d,p) teori seviyesinde detaylı bir şekilde çalışılmıştır. Li⁺ iyonunun Si atomunun ortaklaşmamış elektronlarına çeşitli atakları neticesinde **S**, **I** ve **T1/T2** formları oluşmaktadır. **T1** ve **T2** formları süstitüentin Br atomuna göre pozisyonundan dolayı farklılık göstermektedir. WBİ analizleri Li-Br bağının iyonik karakterde olduğuna buna karşın silasiklopropiliden halkasındaki bağların kovalent etkileşimde olduğuna işaret etmektedir. Enerji değerleri neticesinde **S** formunun gaz fazında en kararlı yapı olduğu tespit edilmiştir. CPCM metodu kullanılarak ilgili yapılar üzerine çözücü etkisi incelenmiş ve DMSO içerisinde **T1** ve **T2** formlarının en kararlı yapılar olduğu sonucuna varılmıştır. İlgili yapılarda en kuvvetli delokalizasyon Br lone pair ile Li *anti*-lone pair arasında gerçekleşmektedir.

5.2 Germasiklopropilidenoid Yapılarının Teorik Yöntemlerle İncelenmesi

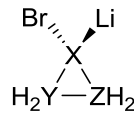
Karbenlerin periyodik tabloda grup 14 analogları olan germilen yapıları organometalik kimyada en önemli ara ürünler sınıfına girmektedirler [136,137]. Son yıllarda büyüyen bir ilgiye sahip germilenler üzerine uzun zamandır çalışılmaktadır. Günümüzde çeşitli kararlı germilen yapıları rapor edilmiştir [80,138–140]. Germilenoid yapıları karben ve sililen analogları ile benzer olarak bir serbest karben ve inorganik tuzun kompleksleşmesi sonucu oluşmaktadır. 1991 yılında Gaspar ve çalışma arkadaşları germilenoidleri ilk defa diklorodimetilgerman yapısının bütadien ile tepkimesi sonucu ortaya çıkan ara ürün olarak tanımlamıştır [141]. Yapılan deneyler sonucunda bu yapıların sentezinin ve kararlı kılınmasının oldukça zor olduğu tespit edilmiştir [142,143]. Germasiklopropilidenoid yapıları da siklopropilidenoid yapıları gibi elektropozitif metal (M) ve ayrılan grubun (X, genellikle halojen) aynı Ge atomuna koordinasyonu ile oluşmaktadır. Silasiklopropilidenoid ve silasiklopropilidenoid yapıları üzerine çeşitli teorik ve deneysel çalışmalar yapılmasına rağmen germasiklopropilidenoid yapıları üzerine herhangi bir çalışma yayınlanmamıştır [68,130,133,144,145].

Çok yakın bir zamanda, grubumuz tarafından silasiklopropilidenoid yapıları üzerine C_2H_4SiMX (M = Li veya Na ve X = F, Cl veya Br) çeşitli DFT ve *ab initio* hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. MP2/6–31+G(d,p) and MP2/aug–cc–pVTZ teori seviyelerinde elde edilen sonuçlar C_2H_4SiMX yapısının potansiyel enerji yüzeyinde üç farklı izomeri olduğunu göstermektedir (bkz. Şekil 5.1). İlgili yapılar arasındaki enerji farkları 0.7–8.70 kkal/mol arasında değişim göstermektedir [130].

Bu doğrultuda grubumuz tarafından germasiklopropilidenoid yapıları üzerine sistematik teorik bir çalışma yapılmıştır. Tez konusunun bu kısmında, ilgili yapıların geometrileri, elektronik yapıları ve kararlılıkları üzerine yapılan araştırmalar sunulmaktadır. Bunun yanı sıra, moleküler elektrostatik potansiyel haritaları, HOMO–LUMO orbitalleri de incelenmiştir [146].

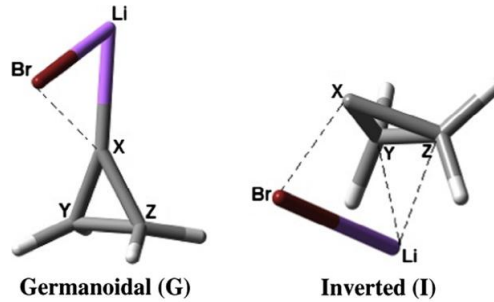
C_3H_4LiBr yapıları serbest siklopropiliden ve LiBr kısımlarından oluşan karbenoid yapıları olarak adlandırılabilir. Bu çalışmada, ilgili karbenoid yapılarının germanyum analogları tartışılmıştır (Şekil 5.7, **81–85** numaralı yapılar). Germilenoid

H_2GeLiF molekülü p -kompleksi en kararlı halde bulunan üç farklı izomere sahiptir [144]. Buna karşın, çalışılan yapılar **81**, **83** ve **85** germanoidal (**G**) ve inverted (**I**) olmak üzere iki, **82** ve **84** numaralı yapılar ise germanoidal (**G**) olarak yalnızca bir konfigürasyona sahiptir (Şekil 5.8). Inverted formda Li atomu Y ve Z atomları ile etkileşimde bulunmaktadırlar. Bununla beraber, Br atomu yalnızca X atomu ile bir etkileşim içerisindedir. Ancak, Li ve Br atomları germanoidal formda X atomu ile daha yüksek bir koordinasyona sahiptir (Şekil 5.8).



- 81** X=Ge, Y=Z=C
82 Y=Ge, X=Z=C
83 X=Y=Ge, Z=C
84 Y=Z=Ge, X=C
85 X=Y=Z=Ge

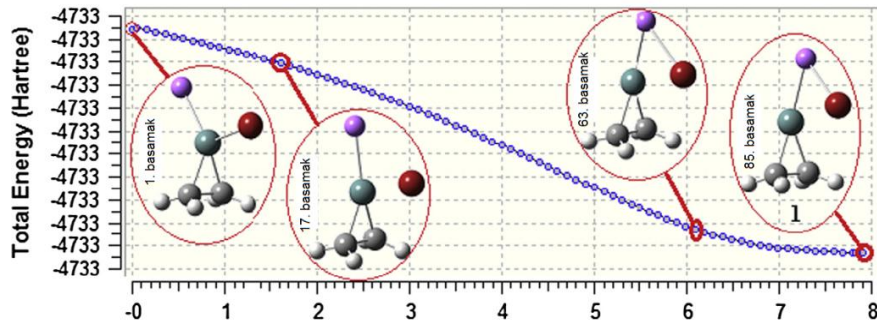
Şekil 5.7: Siklopropilidenoid yapılarının germanyum analogları (**81–85**).



Şekil 5.8: Germanoidal (**G**) ve Inverted (**I**) formlarının genel gösterimi.

NBO analizlerinden belirlendiği üzere pozitif yüklü Li^+ iyonu **82** ve **84** numaralı yapılarda Ge atomuna **81**, **83** ve **85** numaralı yapılarda ise C atomuna koordine olarak **G** ve **I** formlarını oluşturmuştur. Ancak, silikon analogları gibi tetrahedral yapı germasiklopropilidenoid için optimize edilememiştir. Yapılan tetrahedral geometri optimizasyonu denemeleri sonucunda bütün başlangıç yapılarının herhangi bir enerji bariyeri olmadan **G** forma izomerize olduğu tespit edilmiştir.

Bu izomerizasyonların herhangi bir enerji farkı olmadan gerçekleştiği ayrıca IRC hesaplamaları ile kanıtlanmıştır. Şekil 5.9'dan görüldüğü üzere 0.0 noktasından 8.0 noktasına 0.1 aralıklarla izomerizasyon sonucu tahmini **T** formu **G** formuna izomerize olmuştur. 1.5–6.5 aralığında X(Ge)–Br bağ mesafesi azalırken Li–Br bağ uzunluğunda bir artma meydana gelmiştir. Bu durum **81** numaralı yapıda Ge–Br bağının kırılmasına (17. Basamak) ve ilgili yapıda Li–Br bağı oluşumuna (63. Basamak) sebep olmaktadır (Şekil 5.9).



Şekil 5.9: 76 numaralı yapının IRC grafiği.

81–85 numaralı yapılar üzerine gerçekleştirilen hesaplamalar singlet hal üzerinden yapılmıştır. Yaptığımız literatür taramaları neticesinde bu tip yapılar üzerine herhangi bir deneysel çalışma yapılmadığından dolayı elde ettiğimiz verilerin karşılaştırılmalarına olanak bulunmamaktadır. **81–85** numaralı yapıların **G** ve **I** formlarına ait geometrik veriler Tablo A.8.16–8.20’de verilmiştir. Yapılan frekans analizleri **81–85** numaralı yapıların **G** ve **I** formlarının ilgili teori seviyelerinde (**85** numaralı yapının **G** formu hariç) herhangi bir hayali frekans değerine sahip olmadığını bu doğrultuda hepsinin birer minima olduğunu göstermektedir. **85** numaralı yapının M05–2X/6–31+G(d,p) teori seviyesinde -12.5 cm^{-1} gerilme frekansı ile bir lokal minima olmadığı hesaplanmıştır.

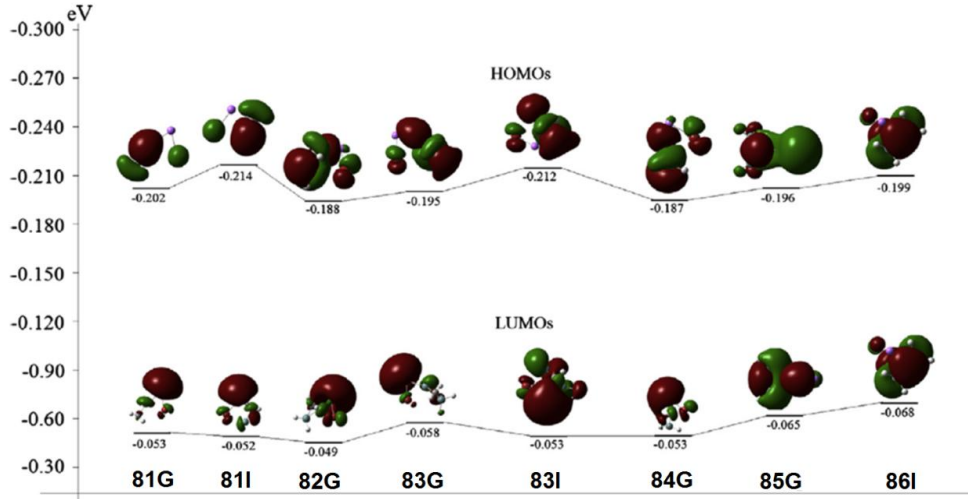
İlgili minimaların geometrik parametreleri ve enerjileri DFT ve *ab initio* metotları ve 6–31+G(d,p) temel setleri ile hesaplanmış ve veriler ekler kısmında Tablo A.8.16–8.20’de rapor edilmiştir. Elde edilen tüm yapılar C_s simetriye sahiptir.

Sonuçlar B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan referans bağ uzunlukları ($H_3C-Br = 1.963 \text{ \AA}$, $H_3C-CH_3 = 1.532 \text{ \AA}$, $H_3C-Li = 1.985 \text{ \AA}$, $H_3Ge-Br = 2.325 \text{ \AA}$, $H_3Ge-GeH_3 = 2.415 \text{ \AA}$, $H_3Ge-Li = 2.446 \text{ \AA}$, $Li-Br = 2.195 \text{ \AA}$) ile karşılaştırılmıştır. Pozitif bir % değeri ilgili bağda uzamayı, buna karşın negatif bir % değeri bağda kısalmayı temsil etmektedir. Örneğin, **83** ve **85** numaralı yapıların **G** formlarının X-Li bağları referans bağ uzunlukları ile karşılaştırıldıklarında sırasıyla 0.28 % ve 0.73% oranlarında uzamıştır. Diğer taraftan, **81**, **82** ve **83** numaralı yapıların **G** formlarının aynı bağları B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde -0.53%, -1.66% ve 2.4% oranlarında kısalma göstermişlerdir. **83** ve **85** numaralı yapıların **G** formlarının Ge-Li bağlarında referans bağ uzunluklarına kıyasla bir uzama tespit edilmiştir. Bu durum **81** numaralı yapının **G** formunda gözlemlenmemiştir. B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde gerçekleştirilen hesaplamalar **82** ve **84** numaralı yapıların C-Li bağlarında kısalma göstermektedir. **G** ve **I** formların Li-Br bağlarında LiBr tuzu ile kıyaslandığında (2.195 Å) sırasıyla 5.33% ve 10.88% oranlarında birer uzama tespit edilmiştir. Bununla beraber, **81**, **83** ve **85** numaralı yapıların **G** formlarının XLiBr bağ açıları **82** ve **84** numaralı yapıların **G** formları kıyasla daha yüksek olarak hesaplanmıştır (Tablo A.8.16-8.20). İlgili yapıların YXZ bağ açıları kıyaslandığında en düşük bağ açısı **81** numaralı yapının **I** formunda 43.9° olarak hesaplanmıştır. Buna karşın, en yüksek bağ açısı **84** numaralı yapının **G** formunda tespit edilmiştir.

Kimyasal bağ oluşum ve bozulmalarını tanımlamada sıklıkla kullanılan teorik yöntemlerden birisi Wiberg Bağ İndeksi (WBİ) metodudur [131]. Çalışılan yapılar üzerine B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde gerçekleştirilen hesaplamalara ait veriler ekler kısmında Tablo A.8.16-8.20'de parantez içerisinde verilmektedir. Yüksek bir WBİ değeri ilgili iki atom arasındaki kuvvetli kovalent etkileşimi temsil etmektedir. Hesaplamalar **81-85** numaralı yapıların **G** ve **I** formlarında bulunan X-Li bağlarının elde edilen WBİ değerleri (0.015-0.1278 aralığında) neticesinde kovalent etkileşimden ziyade birer iyonik bağ olduklarına işaret etmektedir. Buna ek olarak, **82** numaralı yapının **G** formunun X-Z bağı 1.083 WBİ değeri ile en kuvvetli kovalent etkileşime sahiptir. Ayrıca, **81** numaralı yapının **G** formunun Y-Z bağında B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde 1.068 WBİ değeri ile oldukça yüksek bir kovalent bağa sahiptir.

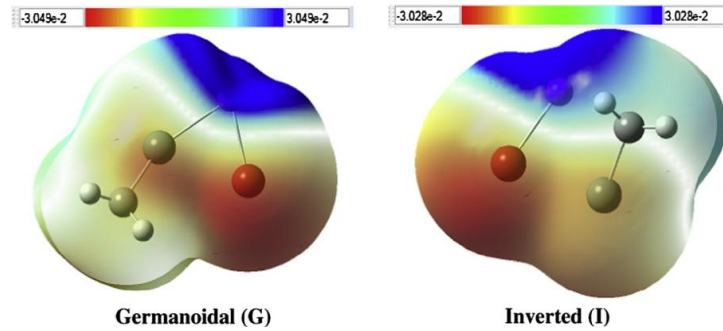
İlgili yapıların doğal bağ orbitali (NBO) hesaplamaları da B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde çalışılmış ve elde edilen ilginç değerler rapor edilmiştir. **G** formlarda Li atomunun *anti-lone pair* (n_{Li}^*) orbitalleri X ve Br atomlarının *lone pair* (n_X ve n_{Br}) orbitalleriyle kuvvetli etkileşimde bulunmaktadır. **G** formlarda bulunan en kuvvetli etkileşim X atomlarının lone-pair (n_X) orbitalleri ile Li atomlarının *anti-lone pair* (n_{Li}^*) orbitalleri arasında gerçekleşmektedir. NBO analizleri **81–85** numaralı yapılarda $n_X \rightarrow n_{Li}^*$ etkileşimlerinin sırasıyla 16.3, 14.5, 14.9, 13.3 ve 13.9 kkal/mol stabilizasyon enerjileri ile en kuvvetli etkileşimler olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan, **81**, **83** ve **85** numaralı yapıların **I** formlarında gerçekleşen $n_{Br} \rightarrow n_{Li}^*$ etkileşim enerjileri sırasıyla 26.5, 23.9, 21.5 kkal/mol olarak tespit edilmiştir. **83** ve **85** numaralı yapıların **I** formlarının Li-Ge koordinasyon enerjileri **82** numaralı yapının Li-C koordinasyon enerjisinden yüksek tespit edilmiştir.

Ayrıca, ilgili yapıların (**81–85**) moleküler orbitalleride (HOMO–LUMO) B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde çalışılmış ve elde edilen sonuçlar tez kapsamında tartışılmıştır. Bilindiği üzere organik ve organometalik kimyada HOMO–LUMO enerjileri oldukça önem arz etmektedir. İki orbital arasındaki yüksek enerji farklı ilgili bileşiğin yüksek karalılıkta olduğunu düşük enerji farkı ise ilgili bileşiğin daha fazla polarize olma kapasitesine ve yüksek kimyasal reaktiviteye sahip olduğunu göstermektedir [132]. Gerçekleştirilen hesaplamalar neticesinde elde edilen HOMO–LUMO enerjileri ve orbital dağılımları Şekil 5.10’da verilmektedir. **81** numaralı yapının **I** formu 0.162 eV ile en yüksek HOMO–LUMO enerji farkına sahiptir. Buna karşın **85** numaralı yapının **G** formu 0.131 eV ile en düşük enerji farkına sahiptir. Şekil 5.10’dan anlaşılacağı gibi HOMO orbitalleri genellikle karbenik karbon ve germanyum atomları üzerine kümelenmiş bulunmaktadır. LUMO orbitalleri ise neredeyse tamamen Li atomları üzerine konumlanmıştır. **81–85** numaralı yapılar için elde edilen HOMO enerji değerleri sırasıyla –0.202, –0.188, –0.195, –0.187 ve –0.196 eV olarak tespit edilmiştir. Bununla beraber aynı yapıların LUMO enerjileri sırasıyla –0.053, –0.049, –0.058, –0.053 ve –0.065 eV olarak tespit edilmiştir. İlgili yapıların XYZH₄ kısımları nükleofilik karaktere sahip serbest germilen olarak tanımlanabilir.



Şekil 5.10: 81–85 numaralı yapıların **G** ve **I** formlarının B3LYP/6–31+G(d,p) teori seviyelerinde hesaplanan HOMO–LUMO enerjileri ve gösterimleri.

Yapılan çalışma çerçevesinde ilgili moleküllerin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları da B3LYP/6–31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanmış ve ilgili veriler Şekil 5.11’de verilmiştir. MEP haritaları bir organik molekülün nükleofilik ve elektrofilik kısımlarını belirlemede sıklıkla kullanılan bir yöntemdir [146]. Daha önceden belirtildiği üzere, negatif kısımlar kırmızı pozitif kısımlar ise mavi renk ile belirlenmiştir. Bu bağlamda, **81** numaralı yapının **G** ve **I** formları için negatif kısımlar Ge ve Br atomları üzerinde konumlanırken, mavi yüklü pozitif elektron bulutları Li atomu üzerinde yoğunlaşmıştır.



Şekil 5.11: 81 numaralı yapının **G** ve **I** formlarının B3LYP/6–31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan MEP haritaları.

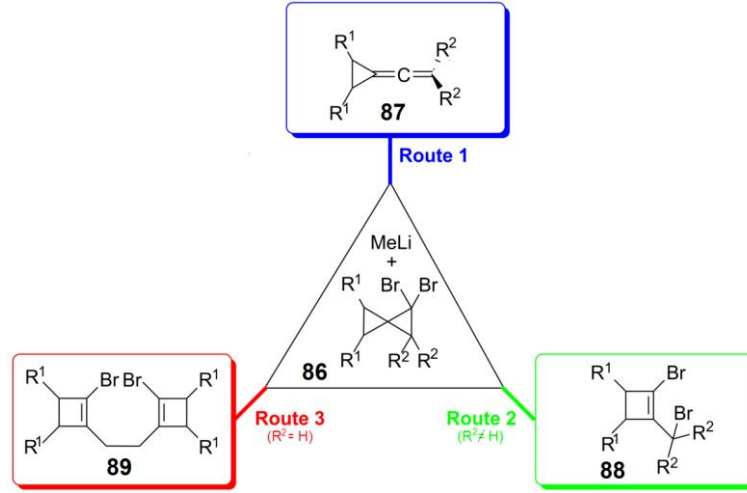
81–85 numaralı yapılar için B3LYP/6–31+G(d,p), MP2/6–31+G(d,p), M05–2X/6–31+G(d,p) ve M06–2X/6–31+G(d,p) teori seviyelerinde hesaplanan enerji değerleri Tablo A.8.16–8.20’de verilmektedir. **81** numaralı yapının **G** formu **I** formuna göre 0.86 kkal/mol daha düşük enerjiye sahiptir. Buna karşın, **83** ve **85** numaralı yapıların **G** formları **I** formlarına nazaran B3LYP/6–31+G(d,p) teori seviyesinde sırasıyla 7.37 ve 8.47 kkal/mol daha fazla enerjiye sahiptirler. Bilindiği üzere, **81** numaralı yapı **82** numaralı yapının, **83** numaralı yapı ise **84** numaralı yapının yapısal izomeridir. Elde edilen enerji değerleri **82** ve **84** numaralı yapıların **G** formlarının **81** ve **83** numaralı yapılardan sırasıyla 61.4 ve 56.5 kkal/mol enerji değerleri ile daha kararsız olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak, siklopropilidenoid yapılarının Ge analogları üzerine DFT ve *ab initio* hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Optimize edilen **81**, **83** ve **85** numaralı yapılar **G** ve **I** olmak üzere iki farklı izomere sahiptirler. **82** ve **84** numaralı yapılar ise yalnızca **G** formda bir minima olarak tespit edilebilmiştir. Bununla beraber hiçbir yapı için tetrahedral (**T**) form optimize edilememiştir. Hesaplanan enerji sonuçları **83** ve **85** numaralı yapıların **G** formlarının **I** formlarına göre daha kararsız olduğunu göstermektedir. Moleküler orbital (HOMO–LUMO) hesaplamaları sonucunda **81** numaralı yapının **I** formu 0.162 eV ile en yüksek HOMO–LUMO enerji farkına sahiptir. Bununla beraber en düşük HOMO–LUMO enerji farkı 0.131 eV ile **85** numaralı yapının **I** ve **G** formlarında tespit edilmiştir.

5.3 gem–Dibromospiropentan Yapılarının Allen Birimlerine Halka Açılma Mekanizmalarına Sübstitüent Etkisi

Üç üyeli karben ve karbenoid yapılarının halka açılma mekanizmaları organik ve organometalik kimyada oldukça ilgi çekici konulardan biridir. Doering–Moore–Skattebøl (DMS) metodu uzun yıllardır *gem*–dihalojensiklopropan birimlerinin alkililyum ile etkileşmesi sonucu allen bileşiklerinin sentezinde kullanılmıştır [147–153]. Aynı yöntem yakın geçmişte *gem*–dihalospiropentan yapılarının düzenlenme

tepkimelerinde ve allen birimlerine ek olarak farklı ürünler elde edilmesinde uygulanmıştır (Şekil 5.12) [154–157].



Şekil 5.12: *gem*-dibromospiropentan yapısının **87–89** numaralı yapılara düzenlenmesinin genel gösterimi.

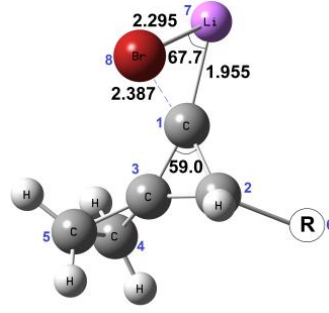
İlgili tepkime farklı sıcaklıklarda farklı düzenlenmeler vermektedir. Genel olarak, **86** numaralı yapının MeLi ile lityum–brom yer değiştirme tepkimesi sonucu spiropentanoid (**90a–j**) ara ürünleri üzerinden ana ürün olarak allen (**87**) birimini sentezlenmektedir (1. Yol). Bu yöntem DMS tepkimesi olarak adlandırılmaktadır [49–51]. Sıcaklığın $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye düşürülmesi ilgili düzenlenmenin halkadaki süstitüente bağlı olarak **88** veya **89** numaralı yapılara kaymasını sağlamaktadır (2. ve 3. Yollar). Karbokatyonik iskelet düzenlenmesinin sentetik ve mekanistik özellikleri Zefirov ve çalışma arkadaşları tarafından defalarca çalışılmasına rağmen, bu alanda süstitüent etkisi de dâhil olarak herhangi bir teorik çalışma bulunmamaktadır (1. Yol).

Çok yakın bir zamanda Azizoğlu ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilen teorik bir çalışmada siklopropilidenoid yapılarının DMS tepkimesi ile allen birimlerine izomerizasyonu rapor edilmiştir. Bu izomerizasyon için genel olarak iki yol düşünülmektedir. Bunlardan biri *tek basamak*, diğeri ise serbest karben birimi üzerinden *basamak basamak* halka açılma mekanizmalarıdır (bkz. Şekil 1.13).

Her iki durumda da brom iyonunun eliminasyonu tepkimenin kinetiğini belirlemektedir [67]. Jhonson ve çalışma arkadaşlarının yapmış olduğu diğer bir çalışmada DFT ve CCSD(T)//DFT metotları kullanılarak siklopropilidenoid yapılarının, koordinasyon durumları ve halka açılma mekanizmaları modellenmiştir. Teorik sonuçlar siklopropilidenoidlerin ve dimer yapılarının solvent ortamında veya gaz fazında oldukça reaktif ürünler olduğunu göstermektedir [158].

Tez konusunun bu kısmında ilgili bileşiklerin allen birimlerine halka açılma mekanizmaları ve bu mekanizmalar üzerine süstitüent etkisi detaylı bir şekilde teorik yöntemlerle çalışılmıştır [159].

1-bromo-1-lityospiropentanoid (**90a**) 1,1-dibromospiropentan ve metillityum arasında gerçekleşen tepkime sonucu elde edilebilir. Bu yapının halka açılma mekanizmasını açıklamak için modellenen iki farklı mekanizma mevcuttur. Bunlardan biri tek basamak diğeri basamak basamak halka açılma mekanizmalarıdır. Çalışmanın ilk kısmında C_5H_5RLiBr yapısının en kararlı konformasyonu potansiyel enerji yüzeyinde tespit edilmiştir. Optimize edilen yapı referans noktası alınarak halka açılma mekanizması tasarlanmıştır. C_5H_6 yapısı B3LYP/6-31G(d) teori seviyesinde singlet halde 16.8 kkal/mol enerji ile daha kararlı olduğundan dolayı bütün yapılar singlet halde düşünülmüştür. Singlet halde bulunan yapılar aufbau prensibine dayanmaktadır, buna karşın triplet haldeki yapılar uyarılmış elektron konfigürasyonu ile ilişkilidir. Bunun yanı sıra, ilgili yapılarda süstitüent pozisyonları da düşünülmüştür. Bağlı bulunan süstitüentler Br atomu ile aynı tarafta veya farklı tarafta olmak kaydıyla iki farklı pozisyonda düşünülebilir. Bu durum başlangıç moleküllerinin kararlılığını etkilemektedir. Yapılan hesaplamalar sonucunda **90a-j** yapılarının tamamında ilgili süstitüentler Br atomu ile farklı tarafta tespit edilmiştir (Şekil 5.13).



Şekil 5.13: $C_5H_5R-LiBr$ (**85a**, $R= -H$) molekülünün B3LYP/6-31G(d) teori seviyesinde optimize edilen yapısı; bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (derece).

LiBr tuzunun karbenik karbon atomunun boş orbitalleri ve ortaklaşmamış elektronları ile etkileşmesi sonucu ilgili **90a** yapısı oluşmaktadır. **90a** yapısı merkez karbon atomu üzerinde bozulmuş tetrahedral geometriye sahiptir. **90a-j** yapıları bünyesinde üç farklı halkadan meydana gelmektedir. Bunlar C1-C2-C3, C3-C4-C5 ve C1-Li-Br halkalarıdır (Şekil 5.13). Mevcut yapıda bulunan Li-Br, C1-Br ve C1-Li bağları referans bağ uzunlukları Li-Br, H_3C-Br ve H_3C-Li (sırasıyla 2.167, 1.965 ve 1.980 Å) ile karşılaştırıldıklarında ilgili bağların süstitüentlerden yapıya etkili bir şekilde elektron transferi neticesinde modifiye olduğu tespit edilmiştir. Bu değişimler % hesaplamaları ile belirlenmiştir. Pozitif değere sahip bir % ilgili bağda uzamayı negatif değere sahip bir yüzde ise mevcut bağda bir kısalmayı temsil etmektedir. Örneğin, **90a** yapısının Li-Br, C1-Br, and C1-Li bağlarındaki değişimler B3LYP/6-31G(d) teori seviyesinde sırasıyla 5.9%, 21.4% ve -1.26% oranlarında bulunmuştur. Bu durumda en fazla uzaman 21.4% ile C1-Br bağında tespit edilmiştir.

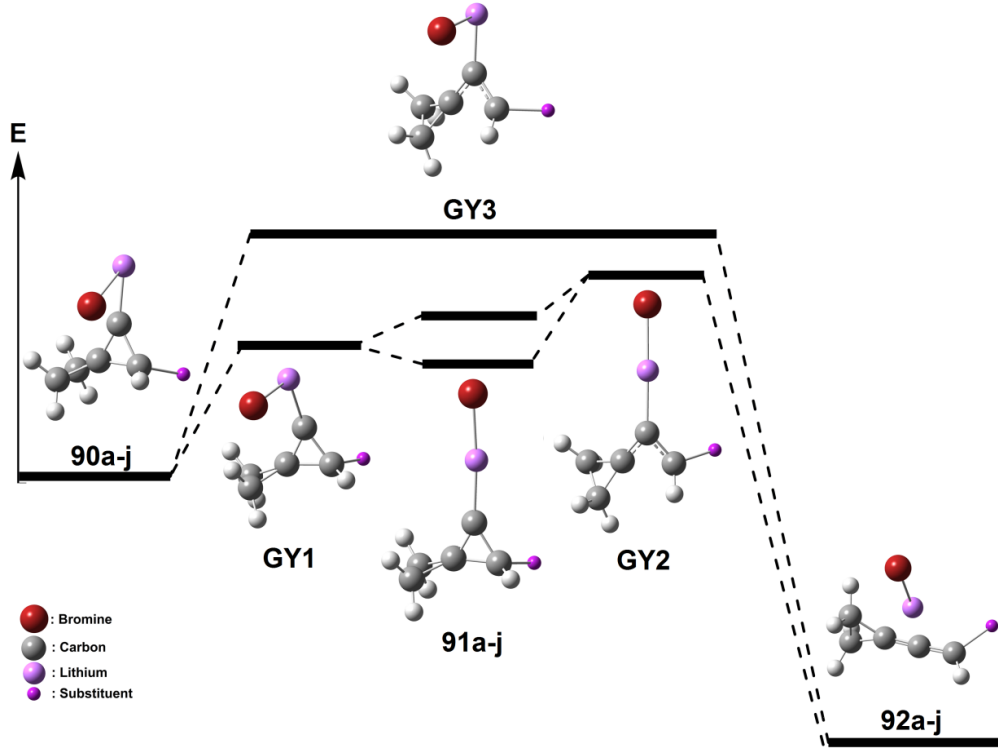
Yapısal analizlerden sonra ilgili bağların *tek basamak* ve *basamak basamak* halka açılma mekanizmaları teorik yöntemler yardımıyla incelenmiştir.

5.3.1 Spiropentanoid Yapılarının (90a–j) Basamak Basamak Halka Açılma Mekanizmaları

B3LYP/6–31G(d), B3LYP/6–31+G(d,p), X3LYP/6–31G(d) ve X3LYP/6–31+G(d,p) teori seviyelerinde yapılan hesaplamalar sonucunda tüm süstitüe spiropentanoid yapıları *basamak basamak* halka açılması vermektedir. Bu izomerizasyonları kanıtlamak için intrinsic reaction coordinate (IRC) hesaplamaları gerçekleştirilmiştir [107]. Bu hesaplamalar geçiş yapılarından başlanarak ilgili minimalarla bağlantının kurulmasına dayanmaktadır. Şekil 5.14’den görüldüğü üzere **90a–j** yapılarının **90a–j** yapılarına izomerizasyonu **GY1a–j** geçiş yapılarında C–Br bağlarının kırılması ile başlamaktadır. Frekans analizleri **GY1a–j** yapılarının 1 hayali frekans değeri ile birer geçiş yapısı olduğunu göstermektedir. **GY1a–j** yapılarına izomerizasyon için gerekli enerji bariyerleri B3LYP/6–31G(d) teori seviyesinde 1.61–5.93 kkal/mol arasında değişmektedir (Tablo 5.5). **90a–j** yapıları, **GY1a–j** geçiş yapıları üzerinden öncelikli olarak **91a–j** ara ürünlerine izomerize olmaktadır (Şekil 5.14). Bu durum karbenoid yapısının karben–LiBr kompleksine izomerizasyonu olarak tanımlanabilir. **91a–j** kompleksleri Li⁺ iyonunun karbenik karbon atomundaki ortaklaşmamış elektronları ile etkileşimi sonucu oluşmaktadır. **91a–j** yapıları **GY1a–j** yapılarından daha düşük enerjiye sahiptirler (Tüm teori seviyelerinde –SH ve B3LYP/6–31+G(d,p) ve X3LYP/6–31+G(d,p) teori seviyelerinde –Cl, –Br, –CF₃ ve –BF₂ süstitüentleri hariç) (Tablo 5.5).

Tablo 5.5: Spiropentanoid yapılarının (90a–j) allen birimlerine (92a–j) B3LYP/6–31G(d) (ilk), B3LYP/6–31+G(d,p) (ikinci), X3LYP/6–31G(d) (üçüncü) ve X3LYP/6–31+G(d,p) (dördüncü) teori seviyelerinde tek basamak ve basamak basamak halka açılma mekanizmaları için hesaplanan enerji bariyerleri.

		<i>Basamak Basamak</i>			<i>Tek Basamak</i>
		GY1	91	GY2	GY3
a	H	1.89\3.80\ 1.99\3.91	0.02\3.21\ 0.22\3.44	6.50\9.58\ 6.78\9.88	–
b	Cl	5.38\8.11\ 5.50\8.21	5.18\9.24\ 5.37\7.62	7.85\11.79\ 8.19\12.15	–\13.05\–\13.39
c	Br	5.65\8.55\ 5.76\8.66	4.81\9.74\ 5.03\9.99	8.01\13.39\ 8.33\12.62	–\14.45\–\14.81
d	CH₃	2.22\4.49\ 2.35\4.61	–0.07\3.88\ 0.13\4.14	3.37\7.08\ 3.68\7.42	–\10.53\–\10.61
e	SiH₃	1.61\3.80\ 1.73\3.93	–0.51\3.30\ –0.31\3.55	7.07\10.69\ 7.38\11.11	–\13.72\–\14.06
f	OH	3.39\5.57\ 3.53\5.69	1.31\5.08\ 1.48\5.33	2.77\6.55\ 3.08\6.88	5.14\6.51\5.44\6.79
g	OCH₃	3.57\5.08\ 3.72\5.25	1.56\4.65\ 1.75\4.89	2.56\5.80\ 2.91\6.22	5.46\5.64\5.78\5.96
h	CF₃	5.93\9.04\ 6.11\9.20	5.43\10.71\ 5.69\11.03	12.61\18.84\ 12.88\19.27	15.54\18.96\15.83\19.35
i	BF₂	2.85\5.79\ 3.00\5.93	1.66\6.55\ 1.89\6.82	10.19\15.74\ 10.40\16.12	–\16.19\–\16.49
j	SH	2.66\5.34\ 2.79\5.47	3.35\7.30\ 3.59\7.56	5.36\9.07\ 5.71\9.46	8.50\9.82\8.87\10.16

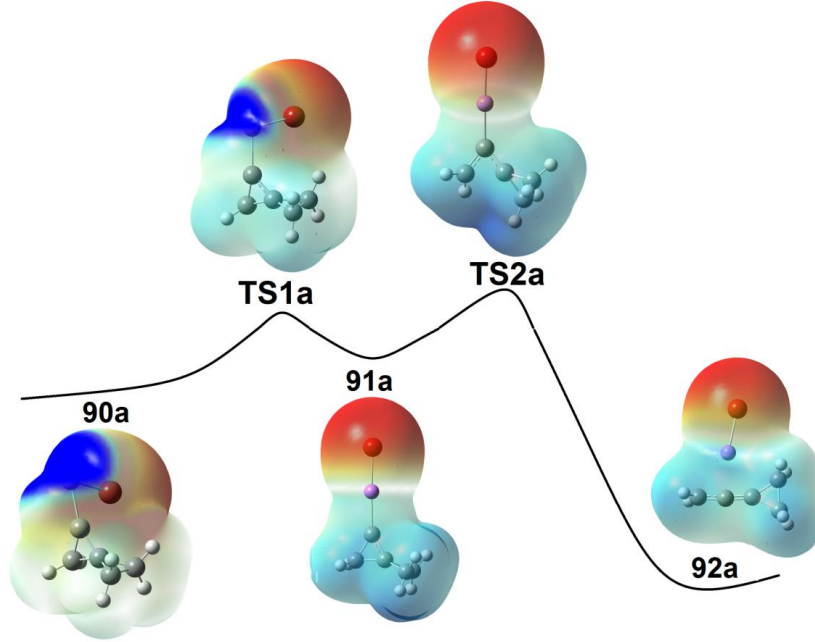


Şekil 5.14: 90a-j yapılarının 92a-j yapılarına basamak basamak halka açılma mekanizmalarının genel gösterimi.

Optimize edilen yapıların ($R = -H$) elektronik yapıları moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları ve doğal bağ orbital (NBO) hesapları yapılarak incelenmiştir. MEP haritaları 91a yapısının elektrofilik karaktere sahip olduğunu göstermektedir. Yapılan NBO yük hesaplamaları ilgili yapının karbenik karbon atomunun 0.091 ile 90a (-0.346) ve GY1a (-0.055) yapılarından B3LYP/6-31G(d) teori seviyesinde daha fazla yüke sahip olduğunu işaret etmektedir. Elde edilen verilerden kolayca anlaşılacağı gibi Br atomunun ilgili yapıdan eliminasyonu 90a yapısının karakterinin nükleofilikten elektrofilğe doğru kaymasına sebep olmaktadır. Bu durumda karbenoid yapılarının silenoidler gibi elektrofil veya nükleofil olarak davranabileceği görülmektedir [67,68].

MEP haritaları ayrıca moleküllerin hangi taraftan elektrofilik veya nükleofilik atak yapabileceklerini de gözler önüne sermektedir [159]. B3LYP/6-31G(d) teori seviyesinde yapılan hesaplamalar ($R = -H$) Şekil 5.15’de verilmektedir. Elektrofilik kısımlar kırmızı, nükleofilik kısımlar ise mavi renklerle sembolize edilmişlerdir. Şekil 5.15’den görüldüğü üzere 90a numaralı yapının karbenik C1 atomu kırmızı

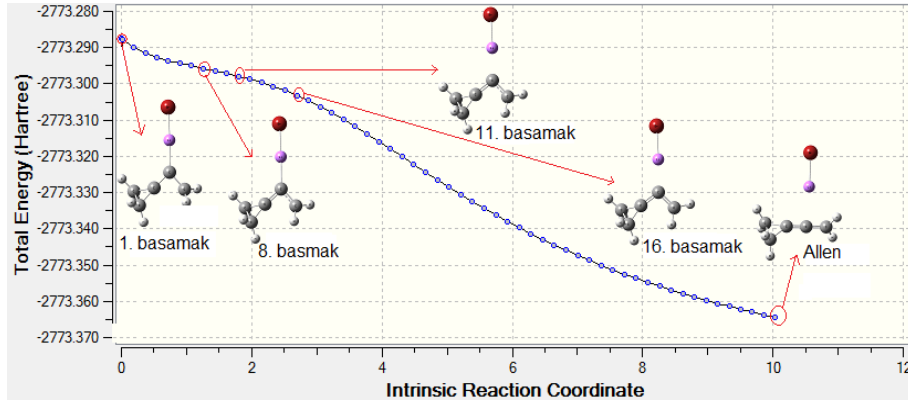
renk ile negatif bölgeyi temsil etmektedir. Aynı C1 atomu **GY1a** ve **91a** yapısında pozitif yüklenerek mavi renge dönüşmüştür.



Şekil 5.15: **90a** yapısının **92a** yapısına basamak basamak halka açılma mekanizmasının B3LYP/6–31G(d) teori seviyesinde hesaplanan moleküler elektrostatik potansiyel haritası.

90a yapısının **GY1a** geçiş yapısına izomerizasyonu için B3LYP/6–31G(d), B3LYP/6–31+G(d,p), X3LYP/6–31G(d) ve X3LYP/6–31+G(d,p) teori seviyelerinde hesaplanan enerji bariyerleri sırasıyla 1.89, 3.80, 1.99 ve 3.91 kkal/mol olarak tespit edilmiştir. **91a** yapısından **GY1a** yapısına geri dönüşüm enerjileri aynı teori seviyelerinde sırasıyla 1.87, 0.59, 1.77 ve 0.47 kkal/mol olarak hesaplanmıştır. **GY1b–j** yapılarına izomerizasyonlar da **GY1a** ile benzer olarak düşük enerji bariyerlerine sahiptirler. Gerekli aktivasyon enerjilerinin düşük olması **91a** yapısına izomerizasyonun oldukça ılıman şartlarda gerçekleşebileceğini göstermektedir. **GY1a** yapısının C1–Br (3.311 Å) bağ uzunluğunda **90a** (2.387 Å) yapısı ile karşılaştırıldığında uzama kaydedilmiştir. Buna karşın, aynı yapının C2–C3 (1.473 Å) bağ uzunluğunda bir kısalma gözlemlenmiştir. **91a** yapısının **GY2a** yapısına izomerizasyonu esnasında LiBr bağlı bulunan üç üyeli halkada bir bozulma gerçekleşmektedir. Bu izomerizasyon sonucu ilgili allen–LiBr (**92a–LiBr**) yapısı

oluşmaktadır. Gerekli izomerizasyon için hesaplanan enerji bariyerleri süstitüente bağlı olarak 6.50–9.88 kkal/mol arasında değişmektedir. **GY2a** yapısının C2–C3 bağ uzunluğu 1.473 Å olarak hesaplanmıştır. **GY2a** yapısında C2–C3 σ -bağının kırıldığı ve buna karşın C1–C3 ile C1–C2 π -bağlarının oluştuğu görülmektedir. İlgili izomerizasyon IRC hesaplamaları ile ayrıca kanıtlanmıştır. Şekil 5.16'dan görüldüğü üzere 8. ve 12. basamaklarda yeni π -bağları oluşmaktadır.



Şekil 5.16: B3LYP/6–31G(d) teori seviyesinde **GY2a** yapısından **92a** yapısına izomerizasyonu gösteren IRC grafiği.

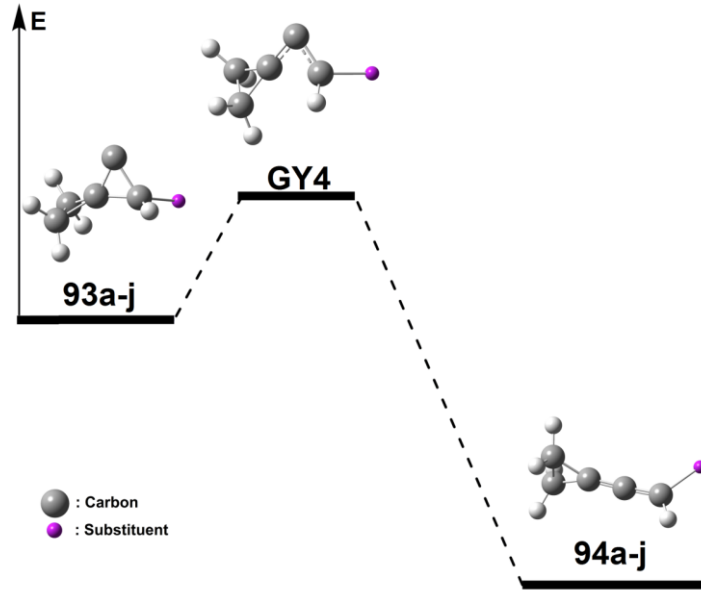
5.3.2 Spiropentanoid Yapılarının (90a–j) Tek Basamak Halka Açılma Mekanizmaları

Basamak basamak halka açılma mekanizmasına ek olarak *tek basamak* halka açılma mekanizmaları da ilgili moleküller için modellenmiştir. Elde edilen aktivasyon enerji değerleri ilgili mekanizma üzerinden de izomerizasyonların gerçekleşebileceğini göstermektedir. Yapılan hesaplamalar neticesinde, –OCH₃, –CF₃, –SH, –OH süstitüentlerinin tüm teori seviyelerinde ve –Cl, –Br, –BF₂, –CH₃, –SiH₃ süstitüentlerinin yalnızca B3LYP/6–31+G(d,p) ve X3LYP/6–31+G(d,p) teori seviyelerinde *tek basamak* halka açılma mekanizması verdiğini sonucuna varılmıştır. Optimize edilen **GY3b–j** yapılarının birer geçiş yapısı olduğu çalışılan tüm teori seviyelerinde yapılan frekans analizleri ile doğrulanmıştır (R= –H hariç). Elde edilen enerji değerleri Tablo 5.5’de verilmektedir. İlgili **GY3** yapısında bulunan Li ve Br atomlarının karbenik C1 atomu ile etkileşimde bulunduğu Şekil 5.13’den görülmektedir.

İlgili mekanizma tek bir basamaktan meydana gelmektedir. Bu basamakta **GY3b-j** geçiş yapılarının oluşumu tespit edilmiştir. Elde edilen enerji değerleri Tablo 5.5’de verilmektedir. Sonuçlar **GY3** için gerekli enerji bariyerlerinin nispeten **GY2** için gerekli enerji bariyerlerinden daha yüksek olduğunu göstermektedir. Genel olarak elektron çekici süstitüentler ($-CF_3$ ve $-BF_2$) varlığında ilgili enerji bariyerleri yükselirken, elektron verici gruplarla ($-OH$ ve $-SH$) düşmektedir. **90b-j** yapısının **92b-j** yapısına **GY3b-j** üzerinden *tek basamak* halka açılma mekanizması IRC hesaplamaları yardımıyla teorik olarak kanıtlanmıştır.

5.3.3 Spiropentanoliden Yapılarının (**93a-j**) Halka Açılma Mekanizmaları

Karben ve karbenoidler üzerinden allen oluşumunu daha fazla aydınlatmak amacıyla **90a-j** yapılarının serbest karben analoglarının da (**93a-j**) halka açılma mekanizmaları tez kapsamında incelenmiştir (Şekil 5.17). Daha önceki çalışmalarla uyumlu bir şekilde allen oluşumu için gerekli halka açılmalar karbenler üzerinden de gerçekleşebilmektedir [67,68]. Çalışılan spiropentanoliden (**93a-j**) yapıları öncelikli olarak hem singlet hem de triplet halde optimize edilmiş ve enerjileri karşılaştırılmıştır. Tüm teori seviyelerinde yapılan hesaplamalar sonucunda singlet halin triplet hale nazaran daha kararlı yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir. Bundan dolayı halka açılma mekanizmaları singlet hal üzerinden tasarlanmıştır.



Şekil 5.17: 93a-j yapılarının ilgili allen (94a-j) birimlerine halka açılma mekanizmasının genel gösterimi.

93a-j yapılarının 94a-j yapılarına izomerizasyonun da tespit edilen geçiş yapıları (GY4a-j) için gerekli enerji bariyerleri B3LYP/6-31G(d) teori seviyesinde 2.95–12.74 kkal/mol aralığında hesaplanmıştır (Tablo 5.6). Tablo 5.6'dan kolayca anlaşılacağı üzere karbenoid analogları ile uyumlu bir şekilde elektron verici grupların aktivasyon enerjileri düşürdüğü tespit edilmiştir. GY4a-j yapılarının C2–C3 bağları 93a-j yapılarının C2–C3 bağları ile karşılaştırıldığında birer uzama tespit edilmiştir. Bu durumda C2–C3 σ -bağlarında kırılma gözlenirken, C1–C2 ve C1–C3 bağlarında birer π -bağı oluşumu tespit edilmiştir (Şekil 5.17).

Tablo 5.6: Spiropentaniliden yapılarının (93a-j) allen birimlerine (94a-j) B3LYP/6-31G(d) (ilk), B3LYP/6-31+G(d,p) (ikinci), X3LYP/6-31G(d) (üçüncü) ve X3LYP/6-31+G(d,p) (dördüncü) teori seviyelerinde halka açılma mekanizmaları için hesaplanan enerji bariyerleri.

		GY4
a	H	9.19\9.16\9.37\9.33
b	Cl	3.90\4.20\4.12\4.40
c	Br	5.02\5.15\5.27\5.38
d	CH ₃	5.38\5.59\5.45\5.75
e	SiH ₃	9.76\9.89\9.97\10.10
f	OH	3.76\3.46\3.88\3.57
g	OCH ₃	2.95\3.23\3.15\3.41
h	CF ₃	11.04\10.84\11.29\11.06
i	BF ₂	12.74\12.39\12.96\12.58
j	SH	5.42\5.45\5.60\5.63

5.3.4 Karbenoid ve Karben Yapıları Üzerine sEDA Hesaplamaları

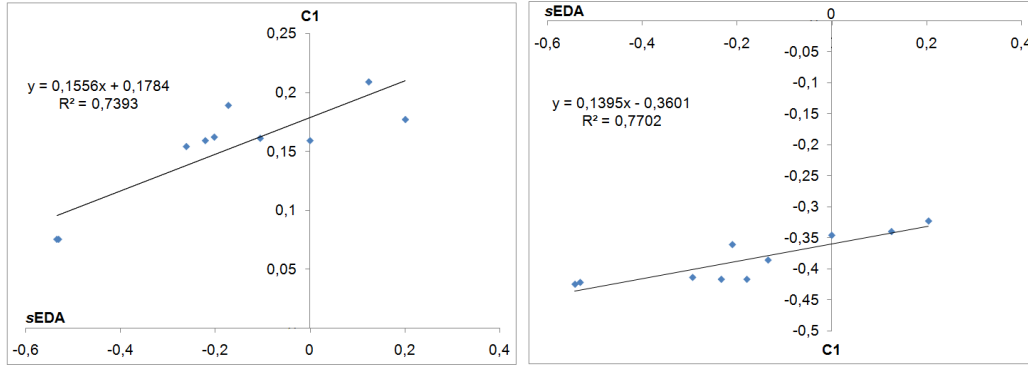
90a–j ve **93a–j** yapıları üzerine süstitüent etkisi ile yük dağılımları ayrıca sEDA hesaplamaları ile tespit edilmiştir. sEDA hesaplamaları süstitüentün σ bağları üzerinden yapıya elektron alıp–verme durumunu belirlemede kullanılan oldukça yeni ve etkili bir metottur [160–163]. Yaptığımız çalışmada **90a** ve **93a** yapıları referans alınarak karbenik C1 atomları üzerindeki elektron miktarları hesaplanmış ve **90b–j** ve **93b–j** yapılarıyla karşılaştırılarak bağıl yük popülasyonları tespit edilmiştir. İlgili yapıların toplam elekton değerleri ve birbirlerine göre bağıl değerleri Tablo 5.7 ve 5.8’de verilmektedir. Optimize edilen karben ve karbenoid yapılarının sEDA–C1 yük korelasyonları sonucunda elde edilen R^2 değerleri sırasıyla 0.7393 ve 0.7702 olarak hesaplanmıştır (Şekil 5.18). Elde edilen bu değerler süstitüentlerin σ –bağları üzerinden yarattığı etkinin C1 yükü ile nispeten uyumlu olduğunu göstermektedir.

Tablo 5.7: 90a–j yapıları için hesaplanan sEDA değerleri ve C1 atomlarının yükleri.

90a–j	σ–Toplam	sEDA	C1 atom yükü
SiH₃	29.51926	0.20441	–0.323
BF₂	29.44098	0.12613	–0.340
H	29.31485	0	–0.346
SH	29.18000	–0.134485	–0.386
CF₃	29.13562	–0.17923	–0.417
CH₃	29.10499	–0.20986	–0.361
Br	29.08161	–0.23324	–0.417
Cl	29.02103	–0.29382	–0.414
OH	28.78364	–0.53121	–0.422
OCH₃	28.77268	–0.54217	–0.425

Tablo 5.8: 93a–j yapıları için hesaplanan sEDA değerleri ve C1 atomlarının yükleri.

93a–j	σ–Toplam	sEDA	C1 atom yükü
SiH₃	21.62099	0.20096	0.177
BF₂	21.54383	0.1238	0.209
H	21.42003	0	0.159
SH	21.31507	–0.10496	0.161
CF₃	21.24787	–0.17216	0.189
CH₃	21.2182	–0.20183	0.162
Br	21.19929	–0.22074	0.159
Cl	21.15929	–0.26074	0.154
OH	20.88992	–0.53011	0.075
OCH₃	20.88622	–0.53381	0.075



Şekil 5.18: 93a-j ve 90a-j yapılarının sEDA değerleri ile C1 atomlarının yükleri arasındaki lineer korelasyon grafikleri.

Sonuç olarak tez konusunun bu kısmında lityumbromospiropentanoidler ve serbest karben analoglarının ilgili allen birimlerine halka açılma mekanizmaları ve bu mekanizmalar üzerine süstitüent etkisi incelenmiştir. Elde edilen veriler neticesinde **90** numaralı yapılar (R= -H hariç) hem *tek basamak* hem de *basamak basamak* halka açılma mekanizması vererek allen birimlerine izomerize olmaktadır. Her iki mekanizma için elde edilen enerji bariyerleri birbirlerine oldukça yakın tespit edilmiştir. Elektron verici gruplar ilgili enerji bariyerlerini düşürürken, elektron çekici grupların enerji bariyerlerini yükselttiği diğer önemli bulgular arasındadır.

Alternatif olarak **90a-j** yapılarının serbest karben analoglarının halka açılma mekanizmaları da sistematik olarak çalışılmıştır. Karbenler genel olarak iki farklı elektronik yapıya sahiptirler (singlet ve triplet). Hesaplamalar sonucunda **93a-j** yapılarının tamamı singlet halde daha kararlı optimize edilmiş ve halka açılma mekanizmaları bu doğrultuda tasarlanmıştır. B3LYP/6-31G(d) teori seviyesinde hesaplanan enerji bariyerleri 2.95-12.74 kkal/mol aralığındadır.

Bu yapılar üzerine süstitüent etkisi ayrıca sEDA hesaplamaları ile araştırılmış ve sEDA-C1 yükü arasında dikkate değer korelasyonlar elde edilmiştir.

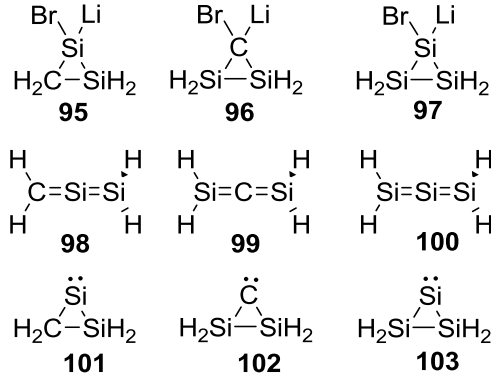
5.4 Disilasiklopropilidenoid ve Trisilasiklopropilidenoidlerin Yapılarının Silaallen Birimlerine Halka Açılma Mekanizmaları

Silaallen bileşikleri ilk defa 1993 yılında sentezlenmiş ve yapısal farklılıklarından dolayı oldukça büyük ilgi görmüşlerdir [26,28,33]. Karbon analogları ile karşılaştırıldıklarında, olağan dışı özelliklere sahip olduğu çeşitli çalışmalar neticesinde ortaya koyulmuştur. İlk 1-silaallen bileşiğinin sentezinde oldukça büyük bağlı grupların etkisi ile Si=C=C iskeleti kararlı kılınmıştır. İlgili silaallen bileşiği düzlemsel karbon analoglarının aksine 173.5° ile bükülmüş yapıya sahiptir [26]. Ancak, herhangi bir 2-silaallen bileşiği şimdiye kadar izole edilememiş, sadece geçiş yapısı olarak tespit edilebilmiştir [164,165]. İlgili yapıların sentezi deneysel kimyanın yanı sıra teorik kimya alanında da oldukça ilgi görmektedir. Bu alanda yapılan en önemli çalışmalardan biri Apeloig ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. İlgili çalışmada, 1,3-disilaallen biriminin Doering-Moore-Skattebøl tepkimesi ile sentezlenebileceği ileri sürülmüştür [124].

İlk trisilaallen yapısı 2003 yılında Kira ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenmiştir (bkz. Şekil 1.9) [34]. Elde edilen bileşiğin Si=Si=Si bağ açısı 136.5° ile oldukça bükülmüş bir yapıya sahiptir. Yakın zamanda Apeloig ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir diğer çalışmada H₂Si=Si=SiH₂ yapısının 69.4° ile oldukça bükülmüş halde bulunduğu, buna karşın boril bağlı trisilaallen yapısının ilginç bir şekilde düzlemsel bir halde bulunduğu tespit edilmiştir [39].

Çok yakın bir zamanda tarafımızdan gerçekleştirilen bir çalışmada Doering-Moore-Skattebøl tepkimesi ile lityum bromosilasiklopropilidenoid yapılarından 1-silaallen ve 2-silaallen yapılarının sentezlenebileceği ortaya koyulmuştur [68]. Teorik sonuçlar neticesinde 1-bromo-1-lityosiliran yapısının 2-silaallen bileşiğine, 2-bromo-2-lityosiliran yapısının 1-silaallen bileşiğine sırasıyla *basamak basamak* (*Stepwise*) ve *tek basamak* (*Concerted*) halka açılma mekanizmaları ile düzenlenme verebileceği ortaya koyulmuştur [145].

Yapılan tez çalışmasının bu kısmında 1-bromo-1-lityodisiliran (**95**), 3-bromo-3-lityodisiliran (**96**), 1-bromo-1-lityotrisiliran (**91**) ve ilgili yapıların serbest divalent yapılarının (**101-103**) 1,2-disilaallen (**98**), 1,3-disilaallen (**99**) ve trisilaallen (**100**) birimlerine halka açılma mekanizmaları tartışılmıştır (Şekil 5.19).



Şekil 5.19: Çalışılan moleküllerin yapıları.

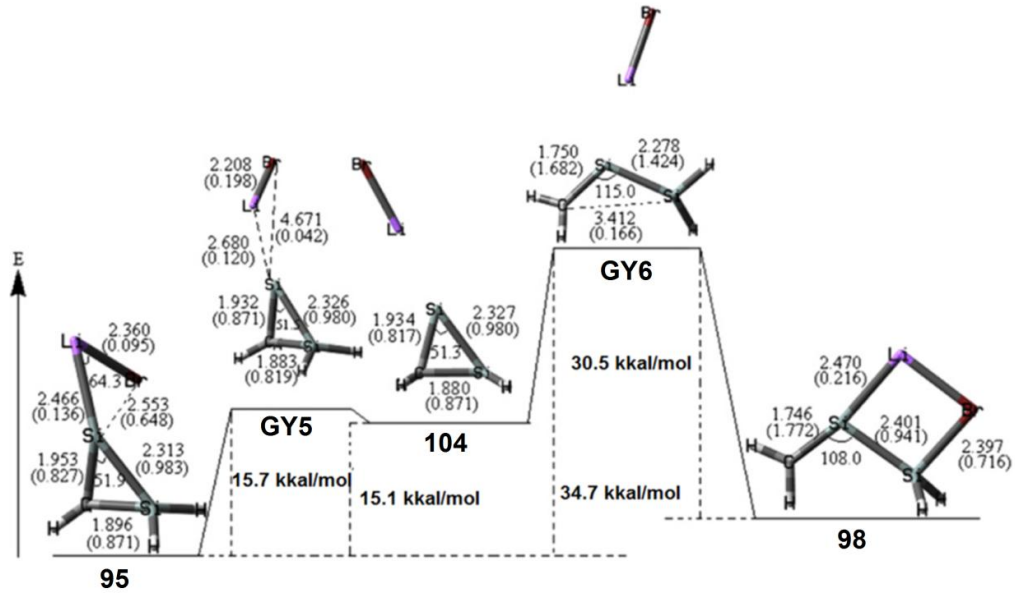
Başlangıçta B3LYP/6–31G(d) teori seviyesinde **95–97** numaralı yapıların en kararlı konformasyonları optimize edilmiştir. İlgili yapılar karbenik atom üzerinde bozulmuş tetrahedral yapıya sahiptirler. Yapısal veriler Li ve Br atomlarının siliran halkasının aynı tarafında olduğunu göstermektedir. Optimize edilen moleküller ve yapısal veriler Şekil 5.20–5.27’de halka açılma mekanizmaları ile birlikte verilmiştir. Çalışılan yapılar (**95–97**) iki farklı halkaya sahiptirler. Bunlardan biri siliran halkası diğeri ise SiLiBr (**95** ve **97**) CLiBr (**96**) halkasıdır. **95–97** numaralı yapılarının Li–Br bağ uzunluğu ile referans Li–Br (2.167 Å) bağ uzunluğu karşılaştırıldığında 7.3%–8.4% aralığında koordinasyondan kaynaklanan bir uzama tespit edilmiştir. Bununla beraber, **95** ve **97** numaralı yapıların Si(1)–Li bağları sırasıyla 2.466 Å ve 2.470 Å ile oldukça benzerdirler. Referans bağ uzunlukları ile karşılaştırıldığında **95** numaralı yapının Si(1)–Br bağı en fazla uzamayı göstermiş, buna karşın en az uzama 6.6% ile **96** numaralı yapının C(3)–Br bağında tespit edilmiştir. Referans SiH₃–Li (2.473 Å) bağı ile karşılaştırıldığında en az kısalma ise –0.1% ile **97** numaralı yapının Si(1)–Si bağında tespit edilmiştir.

95–97 numaralı yapıların bağlarının karakterini ve kuvvetini belirlemek için Wiberg bağ indeksi (WBİ) hesaplamaları yapılmıştır. İlgili hesaplama doğal bağ orbitali (Natural Bond Orbital NBO) ile gerçekleştirilmiştir. Yüksek bir WBİ değeri ilgili atomlar arasında kuvvetli bir kovalent bağı tanımlamaktadır. Sonuçlar doğrultusunda, **96** numaralı yapının C(3)–Br bağı 0.807 WBİ değeri ile en yüksek kovalent bağa sahiptir. Diğer taraftan, **95** ve **97** numaralı yapıların Si(1)–Br bağları sırasıyla 0.619 ve 0.646 WBİ değeri ile zayıf bir kovalent etkileşime sahiptirler. Bununla beraber, **96** numaralı yapının C(3)–Li bağı, **95** ve **97** numaralı yapıların

Si(1)–Li bağları B3LYP/6–31G(d) teori seviyelerinde 0.068, 0.113 ve 0.104 WBI değerleri ile zayıf kovalent etkileşime sahiptirler.

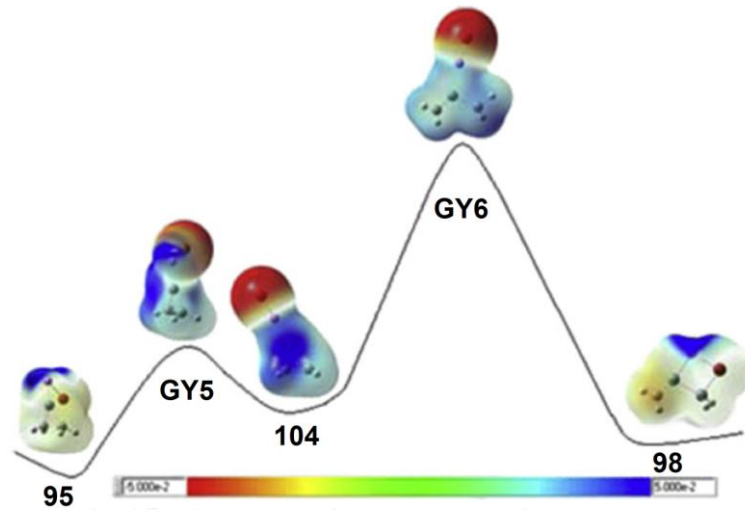
5.4.1 1,2-Disilasiklopropilidenoid Yapısının (95) Basamak Basamak ve Tek Basamak Halka Açılma Mekanizmaları

95 numaralı yapının *basamak basamak* halka açılma mekanizması için elde edilen karakteristik yapısal değerler ve aktivasyon enerjileri Şekil 5.20’de verilmiştir. İlgili halka açılma mekanizmasının ilk basamağında Si(1)–Br bağının kırılması ve LiBr eliminasyonu B3LYP/6–31G(d) teori seviyesinde ilgili geçiş yapısı (GY5) üzerinden 15.7 kkal/mol ile gerçekleşmektedir. Ardından Li⁺ iyonu Si(1) atomunun ortaklaşmamış elektronlarına koordine olarak silikon–lityum kompleksini (104) oluşturmaktadır. İlgili ara üründe bulunan brom atomu yalnızca lityum ile etkileşimde bulunmaktadır. B3LYP/6–31G(d) teori seviyesinde 95, GY5 ve 104 numaralı yapıların lityum ile koordinasyonda bulunan silikon atomlarının yükleri sırasıyla +0.129, +0.491 ve +0.517 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen yüklerden anlaşılacağı gibi 95 numaralı yapıdan Br atomunun eliminasyonu ilgili yapının nükleofilik karakterinin elektrofilik karaktere dönüşümünü sağlamıştır.



Şekil 5.20: 95 numaralı yapının *basamak basamak* halka açılma mekanizması.

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) hesaplamaları elektron yoğunluklarını belirlemede sıklıkla kullanılan teorik bir yöntemdir [145]. B3LYP/6–31G(d) teori seviyesinde yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen MEP haritaları Şekil 5.21’de verilmiştir. Negatif (kırmızı ve sarı) ve pozitif (mavi) kısımlar sırasıyla elektrofilik ve nükleofilik reaktivite ile bağlantılıdır. Şekil 5.21’den görüldüğü üzere, **95** numaralı yapının negatif kısmı Si(1) atomu üzerinde görülmektedir. Buna karşın aynı atom **104** numaralı yapıda mavi ile kaplanmıştır.



Şekil 5.21: **95** numaralı yapının basamak basamak halka açılma mekanizmasının MEP haritası.

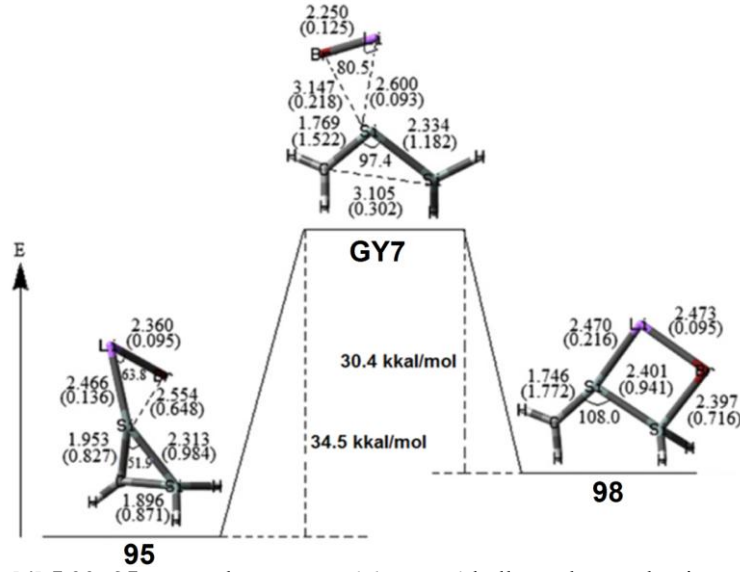
95 numaralı yapının **104** numaralı yapıya izomerizasyonu için çeşitli teori seviyelerinde (B3LYP/6–31G(d), B3LYP/6–31+ G(d,p), B3LYP/cc–pVTZ, MP2/6–31G(d) ve MP2/6–31+G(d,p)) hesaplanan enerji bariyerleri sırasıyla 15.1, 15.7, 14.3, 17.5 ve 18.8 kkal/mol olarak tespit edilmiştir. Buna karşın, geri dönüşüm enerjileri 0.8, 0.6, 0.03 1.1 ve 0.7 kkal/mol ile oldukça düşük elde edilmiştir (Tablo 5.9). Elde edilen geri dönüşüm enerji bariyerlerinin düşük olması **104** numaralı yapının düzenlenmesinin düşük sıcaklıklarda bile gerçekleşebileceğini göstermektedir. İkinci basamakta, **104** numaralı yapının 1,2–disilaallen (**98**) birimine halka açılmasını göstermektedir. İlgili enerji bariyeri B3LYP/6–31+ G(d,p) teori seviyesinde 19.6 kkal/mol (**GY5**(**104**→**98**)) olarak elde edilmiştir (Şekil 5.20).

Tablo 5.9: 95–97 numaralı yapıların *tek basamak* ve *basamak basamak* halka açılma mekanizmaları için B3LYP/6–31G(d), B3LYP/6–31+G(d,p) (parantez içinde), B3LYP/cc–pVTZ (italic ve parantez içinde), MP2/6–31G(d) (altıçizili) ve MP2/6–31+G(d,p) (altıçizili ve parantez) teori seviyelerinde hesaplanan enerji bariyerleri.

		<i>basamak basamak</i>		<i>tek basamak</i>
	GY5	104	GY6	GY7
95	15.1/(15.7)/ (14.31) <u>/17.5/(18.8)</u>	14.3/(15.1)/ (14.28) <u>/16.4/(18.1)</u>	33.9/(34.7)/ (32.8) <u>/38.3/(39.8)</u>	–/(34.5)/(34.1)/ <u>39.9/(39.8)</u>
96	–	–	–	2.3/(2.6)/ (1.8) <u>/4.5/(4.8)</u>
97	–	–	–	27.5/(27.2) (26.4) <u>/29.9/(29.7)</u>

GY5 ve **GY6** geçiş yapıları için hesaplanan WBİ değerleri ayrıca Şekil 5.20’de parantez içerisinde verilmektedir. **GY5** yapısı için Si(1)–Br bağının WBİ değeri 0.086 olarak hesaplanmıştır. Bu değer ilgili bağın başlangıç ürünü ile karşılaştırıldığında **GY5** yapısında kırıldığını göstermektedir. Bununla beraber, **GY6** yapısında Si(1)–Si(2) ve Si(1)–C(3) bağlarının WBİ değerleri sırasıyla 1.443 ve 1.643 olarak elde edilmiştir. **GY6** yapısı için hesaplanan WBİ değerleri ilgili bağlarda π -bağı oluşumunu göstermektedir. Buna karşın, aynı yapının Si(2)–C(3) bağının WBİ değeri 0.177 olarak hesaplanmıştır. Bu veriler neticesinde ilgili kovalent bağın kırıldığı görülmektedir.

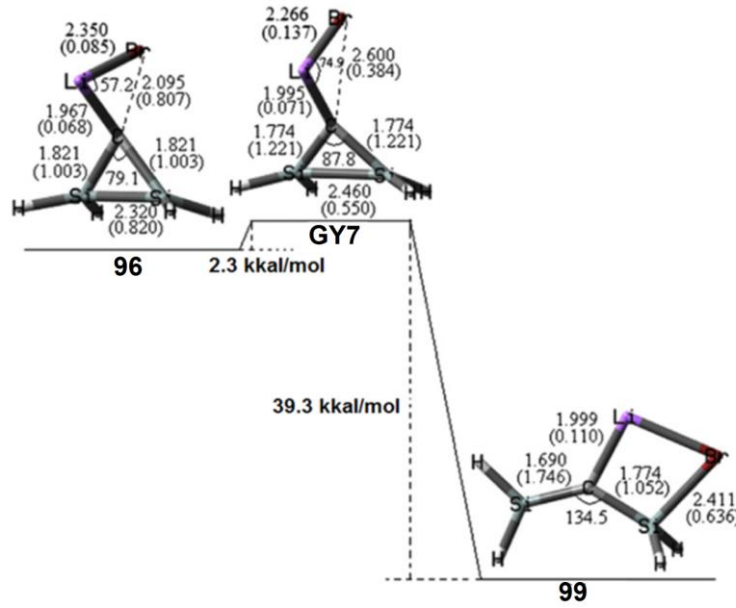
Bu mekanizmaya ek olarak, **95** numaralı yapının *tek basamak* halka açılma mekanizması da hesaplanmıştır (Şekil 5.22). Bu mekanizma temel olarak bir basamak içermektedir **GY7(95→98)**. İlgili geçiş yapısı B3LYP/6–31+G(d,p), B3LYP/cc–pVTZ, MP2/6–31G(d) ve MP2/6–31+G(d,p) teori seviyelerinde tespit ve karakterize edilmiştir. İlgili mekanizma için B3LYP/6–31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan veriler Şekil 4.22’de verilmektedir. **GY7** yapısı için hesaplanan enerji bariyerleri B3LYP/6–31+G(d,p), B3LYP/cc–pVTZ, MP2/6–31G(d) ve MP2/6–31+G(d,p) teori seviyelerinde 34.5, 34.1, 39.9 ve 39.8 kkal/mol olarak elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar neticesinde **95** numaralı yapının hem *tek basamak* hem de *basamak basamak* halka açılma mekanizması verebileceği ve ilgili tepkimenin gerçekleşmesi için gerekli enerji bariyerinin oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 5.22: 95 numaralı yapının *tek basamak* halka açılma mekanizması.

5.4.2 2,3-Disilasiklopropilidenoid Yapısının (96) Tek Basamak Halka Açılma Mekanizmaları

İlgili çalışma kapsamında 95 numaralı yapının izomeri olan 96 numaralı yapıda teorik olarak incelenmiş ve halka açılma mekanizması tespit edilmiştir. 96 numaralı yapı *basamak basamak* yerine yalnızca *tek basamak* halka açılma mekanizması vermektedir. *Basamak basamak* halka açılma mekanizmasında oluşan karben–LiBr kompleksi hiçbir teori seviyesinde elde edilememiştir. Optimize edilen minimalar ve geçiş yapısı Şekil 5.23’de verilmektedir. GY7 için gerekli enerji bariyeri B3LYP/6–31G(d) teori seviyesinde 2.3 kkal/mol olarak tespit edilmiş ve tepkime 37.0 kkal/mol ile oldukça yüksek derecede ekzotermik olarak hesaplanmıştır. Bu durum 96 numaralı yapının 1,3–disilaallen (99) yapısından oldukça yüksek enerjili olduğunu göstermektedir. Bu enerji değerleri 1,3–disilaallen birimlerinin sentezinde ilgili yöntemin kullanılabileceğini teorik olarak göstermektedir.

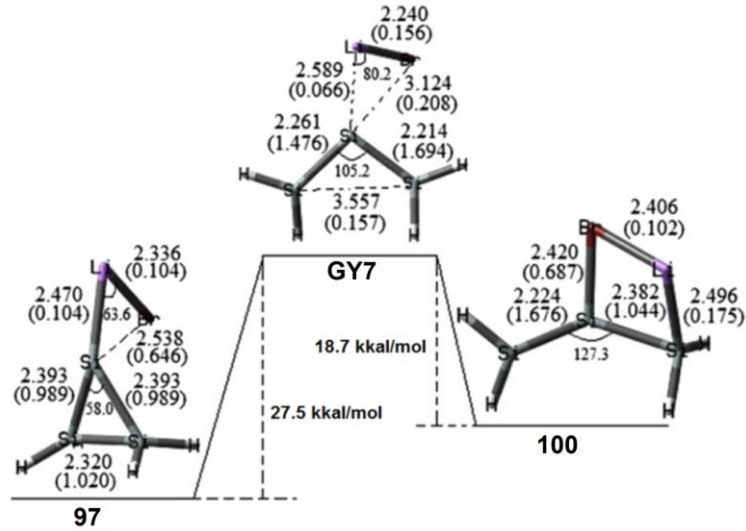


Şekil 5.23: 96 numaralı yapının tek basamak halka açılma mekanizması.

GY7 yapısı için hesaplanan WBİ değerleri de ayrıca parantez içerisinde Şekil 5.23’de verilmektedir. Si(1)–Si(2) bağının WBİ değeri 0.550 ile oldukça düşük tespit edilmiştir. Bu değer ilgili iki atom arasında düşük kuvvete sahip bir kovalent etkileşim olduğunu göstermektedir. Buna karşın Si(1)–C(3) ve Si(2)–C(3) bağlarının WBİ değerleri 1.221 ile birbirini eşittir. Bu değerler ilgili atomlar arasında birer π -bağı oluşumunu desteklemektedir.

5.4.1 Trisilasklopropilidenoid Yapısının (97) Tek Basamak Halka Açılma Mekanizmaları

Hesaplamalar neticesinde 97 numaralı yapının basamak basamak halka açılma mekanizması da 96 numaralı yapı gibi mümkün değildir. Potansiyel enerji yüzeyinde herhangi bir ara ürün oluşumu tespit edilememiştir. Buna karşın ilgili yapının GY7 geçiş yapısı üzerinden tek basamak halka açılma mekanizması elde edilmiştir (Tablo 5.9). Elde edilen mekanizma GY7 (97→100) Şekil 5.24’de verilmektedir. B3LYP/6–31G(d) teori seviyesinde hesaplanan enerji bariyeri 27.5 kkal/mol ile oldukça düşük elde edilmiştir.



Şekil 5.24: 97 numaralı yapının tek basamak halka açılma mekanizması.

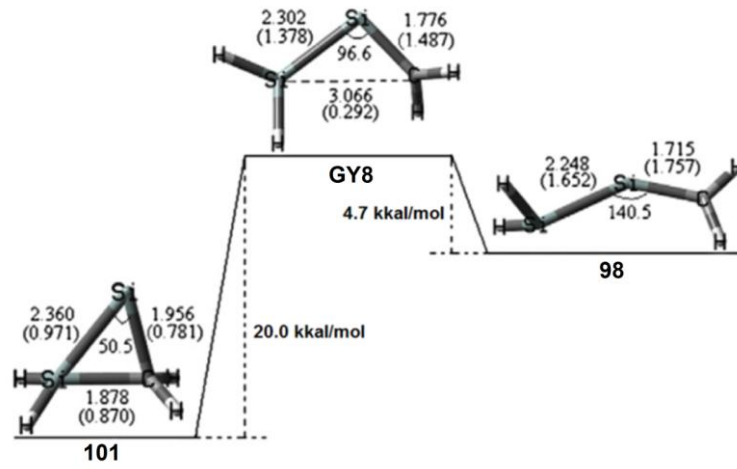
WBİ değerlerine bakılacak olursa **GY7** yapısında Si(2)–Si(3) bağıının 0.157 WBİ ile neredeyse tamamen kırıldığını görebiliriz. Buna karşın terminal silikon atomlarının merkez silikon atomu ile birer π -bağı yapmaya yönelik davrandığı 1.694 ve 1.476 WBİ değerleri ile net bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Bununla beraber **100** numaralı trisilaallen yapısının 127.3° ile oldukça bükülmüş yapıda olduğu görülmektedir (Şekil 5.24).

5.4.2 Silasiklopropiliden Yapılarının Silaallen Birimlerine Halka Açılma Mekanizmaları

Sililenoid yapılarına ek olarak sililen (**101–103**) yapılarının da halka açılma mekanizmaları tez kapsamında incelenmiştir. Apeloig tarafından yayınlanan çalışmaya benzer olarak **102** numaralı yapı hiçbir teori seviyesinde singlet halde optimize edilememiştir. Buna karşın ilgili yapı triplet halde optimize edilmiş ve bu doğrultuda halka açılma mekanizması tasarlanmıştır. **101** ve **103** numaralı yapılar potansiyel enerji yüzeylerinde singlet halde elde edilmişlerdir.

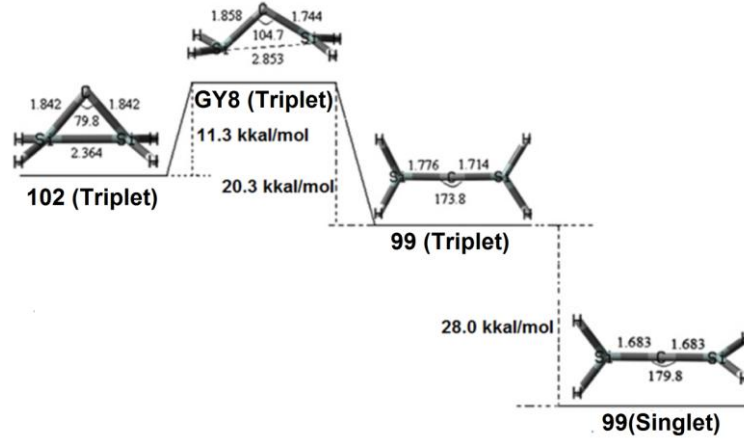
1,2-Disilaallen yapısı teorik ve deneysel alanda oldukça ilgi çekici bulunmaktadır [163–166]. **101** numaralı yapının singlet–triplet enerji farkı B3LYP/6–31+G(d,p) teori seviyesinde 20.4 kkal/mol olarak hesaplanmıştır. İlgili

silinen yapısının 1,2-disilaallen (**98**) yapısına izomerizasyonu **GY8** (**101**→**98**) için gerekli enerji bariyerleri B3LYP/6-31G(d), B3LYP/6-31+G(d,p), B3LYP/cc-pVTZ, MP2/6-31G(d) ve MP2/6-31+G(d,p) teori seviyelerinde sırasıyla 20.0, 19.6, 20.2, 22.6 ve 22.0 kkal/mol olarak tespit edilmiştir (Şekil 5.25 ve Tablo 5.10). Elde edilen enerji bariyerleri halka açılma için gerekli enerjinin oldukça yüksek olduğunu göstermektedir. Ayrıca, ilgili tepkime hesaplamalara göre B3LYP/6-31G(d) teori seviyesinde 15.3 kkal/mol ile endotermiktir.



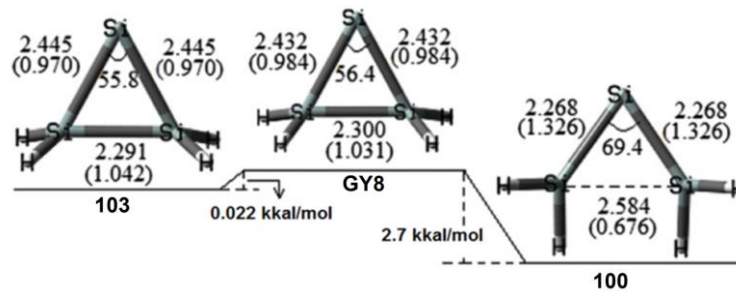
Şekil 5.25: **101** numaralı yapının halka açılma mekanizması.

102 numaralı yapının triplet hali için gerçekleştirilen hesaplamalara ait bulgular Şekil 5.26' da verilmektedir. 1,3-disilaallen (**99**) birimine geçiş için gerekli enerji bariyeri B3LYP/6-31G(d) teori seviyesinde 11.3 kkal/mol olarak tespit edilmiştir (Tablo 5.10). Bu durumda ilgili tepkimenin 9.0 kkal/mol ile aynı teori seviyesinde ekzotermik olduğu tespit edilmiştir. Bununla beraber, ortogonal yapıda bulunan 1,3-disilaallen bileşiği triplet halde minimum olarak tespit edilememiş, ancak çifte bağların birbirine paralel olduğu triplet 1,3-disilaallen birimi minima olarak optimize edilmiştir. Singlet halde bulunan 1,3-disilaallen birimi triplet halden B3LYP/6-31G(d) teori seviyesinde 28.0 kkal/mol daha kararlı olarak hesaplanmıştır. 1,3-disilaallen biriminin C=Si bağ uzunluğu (1.683 Å) ile 1-silaallen (1.690 Å) ve 2-silaallen (1.697 Å) yapılarının C=Si bağ uzunluklarına benzerdir.



Şekil 5.26: 102 numaralı yapının halka açılma mekanizması.

Trisilaallen biriminin ilk izolasyonu 2003 yılında Kira tarafından gerçekleştirilmiştir. İlgili bileşik D_{2d} simetrisinde 136.5° ile oldukça bükülmüş halde ve merkez silikon atomu sp ve sp^2 melezleşmesi arasında bulunmuştur [34]. İlgili trisilaallen birimi karbon analoglarından ve 1-silaallen analogundan oldukça farklı bir geometriye sahiptir [68]. İlgili silaallen bileşiği 69.4° ile oldukça bükülmüş halde optimize edilmiştir (Şekil 5.27). Bu bükülmenin sebebinin $\pi \rightarrow \sigma^*$ disrotasyonundan kaynaklandığı Kira tarafından ileri sürülmüştür [166].



Şekil 5.27: 103 numaralı yapının halka açılma mekanizması.

Apeloig ve çalışma arkadaşları trisilasiklopropiliden yapısının trisilaallen biriminden B3LYP/6-31G(d,p) teori seviyesinde yalnızca 2.7 kkal/mol daha düşük enerji sahip olduğunu yaptıkları bir çalışmada rapor etmişlerdir [34]. Benzer olarak, 103 numaralı yapının ilgili trisilaallen biriminden B3LYP/6-31G(d), B3LYP/6-

31+G(d,p), B3LYP/cc-pVTZ, MP2/6-31G(d) ve MP2/6-31+G(d,p) teori seviyelerinde sırasıyla 2.7, 2.8, 4.4, 5.8 ve 6.4 kkal/mol daha düşük enerjiye sahip olduğu tarafımızdan tespit edilmiştir. İlgili halka açılma için optimize edilen **GY8(103→100)** birimi geometri itibarıyla **103** numaralı yapıya oldukça benzerdir (Şekil 5.27). B3LYP/6-31G(d) teori seviyesinde elde edilen enerji bariyeri 0.022 kkal/mol olarak hesaplanmıştır. Ayrıca B3LYP/6-31+G(d,p), B3LYP/cc-pVTZ, MP2/6-31G(d) ve MP2/6-31+G(d,p) teori seviyelerinde elde edilen enerji bariyerleri sırasıyla 0.048, 0.145 0.083 ve 0.089 kkal/mol olarak elde edilmiştir (Tablo 5.10). İlgili enerji bariyerlerinin oldukça düşük olması izomerizasyonun oldukça ılıman şartlarda gerçekleşebileceğini göstermektedir.

Tablo 5.10: **101–103** numaralı yapıların halka açılma mekanizmaları için B3LYP/6-31G(d), B3LYP/6-31+G(d,p) (parantez içinde), B3LYP/cc-pVTZ (italic ve parantez içinde), MP2/6-31G(d) (altıçizili) ve MP2/6-31+G(d,p) (altıçizili ve parantez) teori seviyelerinde hesaplanan enerji bariyerleri.

	GY8
101	20.0/(19.6)/(20.2)/ <u>22.6</u> /(<u>22.0</u>)
102	11.3/(11.2)/(10.9)/ <u>16.6</u> /(<u>16.1</u>)
103	0.022/(0.048)/(0.14)/0.083/(0.089)

Sonuç olarak, teorik hesaplamalar neticesinde **95** numaralı yapının **98** numaralı yapıya hem *tek basamak* hem de *basamak basamak* halka açılma tepkimesi verebileceği öne sürülmüş ve ilgili mekanizmalar kuantum kimyasal tekniklerle gerçekleştirilmiştir. Her iki mekanizmanın enerji bariyerleri birbirine oldukça benzer olarak elde edilmiştir. Buna karşın **96** ve **97** numaralı yapılar yalnızca *tek basamak* halka açılma mekanizması vermektedir. **96** numaralı yapı en düşük enerji bariyerine sahip mekanizmayı vermektedir. **96** ve **97** numaralı yapıların basamak basamak halka açılma mekanizması için herhangi bir ara ürün tespit edilememiştir.

Serbest silasiklopropiliden (**101**) yapısının **98** numaralı 1,2-disilaallen birimine halka açılma mekanizması için gerekli enerji bariyeri oldukça yüksek tespit edilmiştir. Buna karşın trisilaallen birimine geçiş için elde edilen enerji bariyeri oldukça düşüktür. **102** numaralı siklopropiliden yapısı singlet halde optimize edilemezken, triplet halinin halka açılma mekanizması tasarlanmış ve ilgili enerji

bariyerinin nispeten yüksek olduğu vurgulanmıştır. Triplet 1,3-disilaallen yapısının alışılmışın aksine ortogonal değil ifte bağların birbirine paralel olduğu ve singlet-triplet enerji farkının 11.3 kkal/mol olduğu tespit edilmiştir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER (DENEYSEL ÇALIŞMALAR)

6.1 Tetrasilasiklobütandiil Analogunun (105) Sentezi

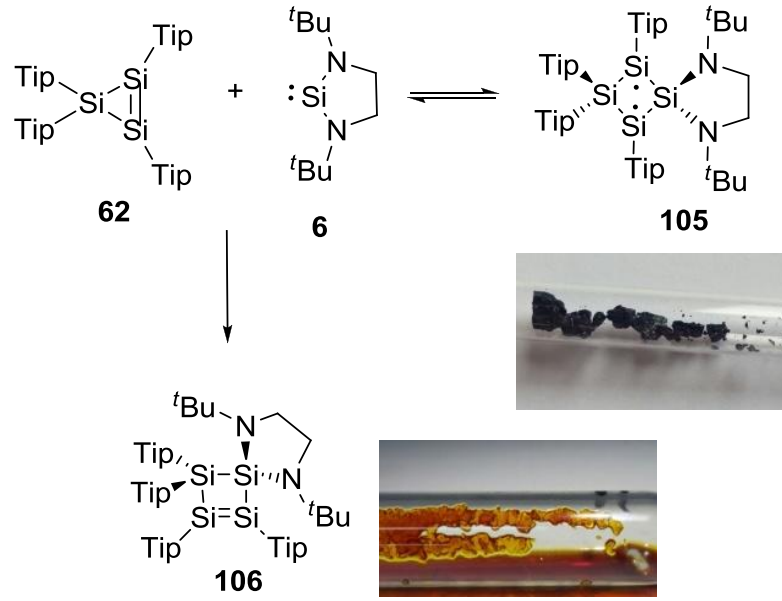
Daha öncedende belirtildiği üzere diradikaller homolitik bağ kırılması ile oluşan moleküllerin en önemli reaktif ara ürünleridir. Bu yapılar genel olarak, sentetik olarak izolasyonları oldukça zor olduğundan dolayı spektroskopik yöntemler yardımı ile karakterize edilmişlerdir. Spektroskopik yöntemler ile tespit edilen en ilgi çekici örnek bisiklobütan oluşumunda gözlenen siklobütan-1,3-diil ara ürünüdür [166]. Buna karşın, kararlı olarak izole edilebilen ilk dört üyeli karbon merkezli diradikal yapısı fosfor hetero atomu ile Niecke tarafından 1995 yılında rapor edilmiştir [103]. Bunun yanı sıra Bertrand tarafından bor merkezli ve fosfor hetero atomlu diğer bir diradikal yapısı B_2P_2 reaktivite çalışmaları ile birlikte çeşitli çalışmalara konu olmuştur [104]. Grup 14 elementleri merkezli diradikal yapıları ilk olarak 2004 yılında Power ve Lapper tarafından $(ArGe(\mu-NSiMe_3)_2GeAr$ (**III**) and $ClSn(\mu-NSiMe_3)_2SnCl$ (**IV**)) sentezlenmiştir [105,106]. Bu grubu daire son çalışma Sekiguchi tarafından silikon merkezli diradikal yapısının disilin $RSi\equiv SiR$ ve diazo $ArN=Nar$ bileşiğinin tepkimesi sonucu rapor edilmiştir [107]. Bunun yanı sıra çeşitli singlet radikal sistemler rapor edilmiştir [108,168]. Diğer taraftan giriş kısmında belirtildiği üzere, grup 14 analoglarının halkalı yapıda olmayan triplet temel halde bulunan diradikal sistemleride literatürde mevcuttur [109,110].

Ancak literatür araştırmalarımız sonucunda tamamen grup 14 elementlerinden oluşan halkalı bir diradikal yapının sentezi söz konusu değildir. Bu bağlamda yapılan çalışmalar neticesinde ilk Si_4 halkasının denge tepkimesi ile araştırılması ve ayrıca ilgili tepkime sonucunda elde edilen farklı bir çeşit inzersiyon ürününün sentezi ve analiz sonuçları ayrıntılı bir şekilde tarafımdan rapor edilmiştir.

Siklotrisilen (**62**) ve $NHSi$ (**6**) 1:1 moleküllerinin toluen çözücüsünde ve oda sıcaklığında gerçekleştirilen tepkimesi sonucu kırmızı-kahverengi bir çözelti elde edildi. ^{29}Si NMR spektrumu, serbest $NHSi$ ve siklotrisilen yapılarına ait piklere ek olarak kısmi dönüşümle **105** numaralı diradikal yapısına ait üç farklı pik verdi (δ :

172.83, -14.41, -64.56 ppm). Gerçekleştirilen 2D ^1H - ^{29}Si NMR korelasyon deneyi sonucunda, -14.41 ppm'de gözlemlenen pikin **105** numaralı yapının Si1 atomuna ait olduğu saptandı. **105** numaralı yapı için -64.56 ppm de elde edilen bir diğer rezonans dört koordinasyona sahip silicon atomu (Si4) için oldukça karakteristik bir piktir. Alışılmışın dışında tespit edilen aşağı alan piki (+172.83 ppm) mevcut durumda radikal silikon atomlarına (Si2 ve Si3) atfedildi. ^1H -NMR spektroskopisi sonuçlarından görüldüğü üzere, serbest NHSi yapısının arka bağ protonları (CH_2) 3.14 ppm'den 2.85 ppm'e kaymıştır. Gerçekleştirilen katı hal ^{29}Si -NMR spektroskopisinden elde edilen sonuçlar çözücü ortamında elde edilen sonuçlarla yüksek derecede benzerlik göstermektedir. Örneğin Si1 ve Si4 atomlarının ^{29}Si -NMR rezonansları sırasıyla -11.52 ve 59.17 ppm'de tespit edilmiştir. Diğer taraftan katı ^{29}Si -NMR spektroskopisi Si2 ve Si3 atomları için 198.41 ve 202.98 ppm'de iki farklı rezonans vermektedir. Bu değerler C_6D_6 içerisinde ölçülen değerlere (172.83 ppm) göre sırasıyla 25.58 ve 30.15 ppm oranlarında aşağı alana kaymıştır.

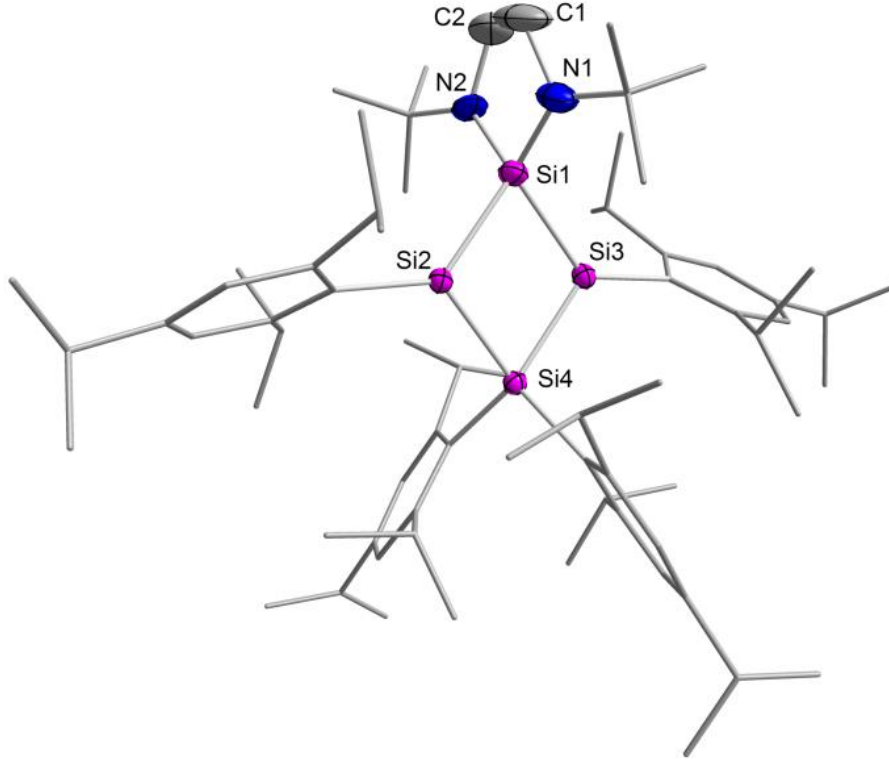
Havaya ve neme karşı çok hassas olan **105** numaralı yapı toluen içerisinde +5 °C'de dikkate değer bir verimde elde edilmiştir (73%). **105** numaralı yapının kristal formu çözücü içerisinde **6**, **62** ve **105** numaralı yapıların karışımını geri dönüşümlü bir denge halinde vermektedir (Şekil 6.1). Sıcaklığın düşürülmesi sonucunda, kırmızı-kahverengi olan rengin mor renge dönüşerek dengenin ürün kısmına (**105**) kaydığı tespit edilmiştir. Bu sebepten dolayı, ilgili tepkimede sıcaklığa bağlı olarak mevcut bileşiklerin konsantrasyonlarının belirlenmesi için VT-NMR (Variable temperature) tekniği kullanılmıştır. 193 K civarında ölçülen ^{29}Si -NMR spektroskopisi ilgili sıcaklıkta karışımda az miktarda serbest siklotrisilen (**62**) yapısının bulunduğunu ve **105** numaralı yapının neredeyse tamamen oluştuğunu göstermektedir. Buna ek olarak, radikal Si2 ve Si3 atomlarının 25.41 ppm aşağı alana kayarak 198.24 ppm'de yayvan bir sinyal verdiği saptanmıştır. Ancak, ilgili değer katı ^{29}Si -NMR spektroskopisi ile neredeyse aynıdır. Bu durum genel olarak metal komplekslerde paramanyetik özelliğin olduğuna bir işarettir.



Şekil 6.1: **6**, **62** ve **105** numaralı yapılar arasında ki denge tepkimesi ve **106** numaralı yapının sentezi.

105 numaralı yapının moleküler yapısı X-ray analizi ile elde edilmiştir (Şekil 6.2). Şekilden görüldüğü üzere **105** numaralı yapının dört üyeli Si₄ halkası neredeyse tamamen düzlemsel geometriye sahiptir. Si2 ve Si3 radikal atomları sırasıyla 360.0° ve 359.86° iç ligand açıları ile trigonal-düzlemsel geometriye sahiptirler. Diğer silikon atomları bozulmuş tetrahedral yapıdadırlar. İlgili sistemde Si-Si bağ uzunlukları 2.306–2.341 Å aralığında tespit edilmiştir. Bu değerler 2.341 Å olan Si-Si tekli bağına oldukça yakındır [169]. Ancak, B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde optimize edilen **105-Dip** (Dip=2,6-diizopropil fenil) yapısı ile karşılaştırıldığında ilgili bağ uzunluklarının hesaplanan değerlerden biraz kısa olduğu sonucuna varılmıştır (Si1-Si2: 2.345 Å Si1-Si3: 2.344 Å Si3-Si4: 2.375 Å Si2-Si4: 2.377 Å). Serbest NHSi (**6**) yapısında, Si-N bağ uzunlukları 1.720 Å ile birbirine eşittir. Buna karşın, **105** numaralı yapıda 1.742 Å olan Si1-N1 bağ uzunluğu 1.734 Å olan Si1-N2 bağ uzunluğuna eşit değildir. Bunun nedeni muhtemelen Tip gruplarından kaynaklanan sterik etki olarak düşünülmektedir. **105-Dip** yapısı için hesaplanan Si1-N2 ve Si1-N1 bağ uzunlukları sırasıyla 1.782 Å ve 1.781 Å olarak elde edilmiştir. Radikal Si2 ve Si3 atomları arasındaki mesafe 2.880 Å olarak ölçülmüştür. Bu değer Si-Si tekli bağından (2.341 Å) ve sterik etki ile uzamış Si-Si tekli bağından (2.697 Å) oldukça uzun olarak elde edilmiştir [170]. Ayrıca yapılan

WBİ hesaplamaları sonucunda ilgili atomlar arasındaki değer 0.62 olarak tespit edilmiştir. Bu değer herhangi bir kovalent bağ oluşunu için yeterli değildir.



şekil 6.2: **105** numaralı yapının katı haldeki moleküler yapısı. Termal ellipsoid 50%. Hidrojen atomları daha iyi bir görüntü için kaldırılmıştır. Seçilen bağ uzunlukları [Å]: Si(1)–N(2) 1.734(4), Si(1)–N(1) 1.742(4), Si(1)–Si(3) 2.3061(15), Si(1)–Si(2) 2.3150(15), Si(2)–Si(4) 2.3289(14), Si(3)–Si(4) 2.3144(14), N(1)–C(1) 1.441(7), N(2)–C(2) 1.490(7), C(1)–C(2) 1.420(10).

Daha önceden de belirtildiği üzere, **6**, **62** ve **105** numaralı yapılar üzücü içerisinde tamamiyle dönüşümlü bir karaktere sahiptir. Bilindiği üzere dönüşümlü koordinasyon geçiş metali kimyasında oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Ancak son yıllarda ana grup sistemleri içinde kullanılmaktadır [95]. **105** numaralı yapının kristal formunun zelti içerisinde **6** ve **62** yapılarla birlikte bir karışım göstermektedir. Ayrıca, **6** ve **62** numaralı yapılarında 1:1 oranında karıştırılmasında **105** numaralı yapının üzülmesi ile aynı kimyasal özellikleri yansıtmaktadır. VT–²⁹Si NMR spektroskopisi ile yapılan çalışmalar neticesinde 213 K ve aşağısında çok az miktarda serbest siklotrisilen (**62**) yapısının varlığı tespit edilmiştir. VT–¹H NMR alışmaları sonucu yapılan hesaplamalar sonucunda Gibbs serbest enerjisi –1.09

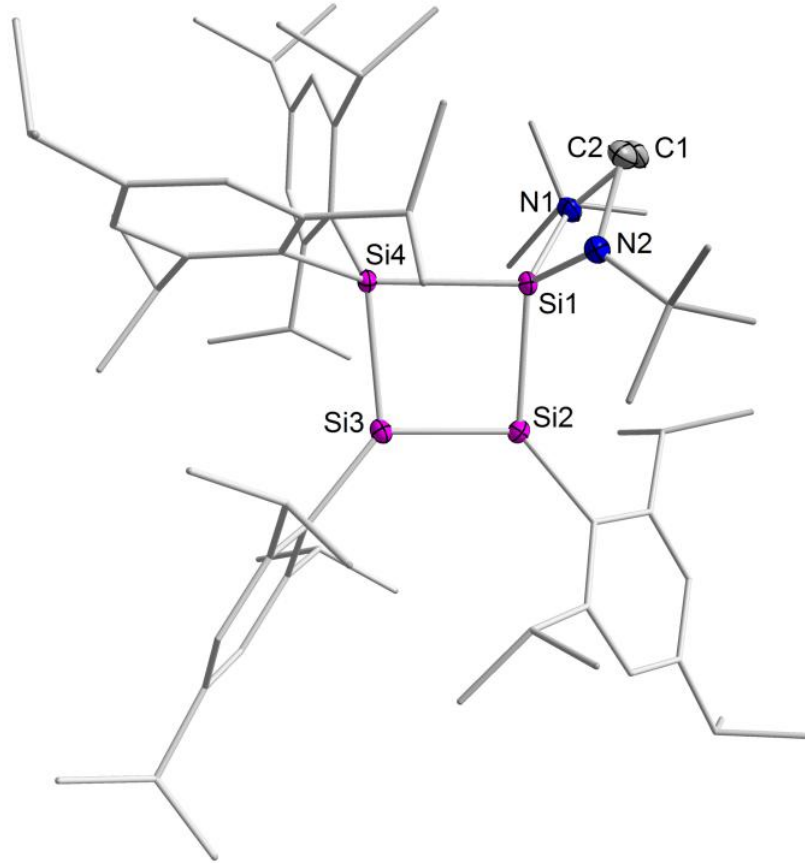
kkal/mol olarak hesaplanmıştır (Bölüm 3.5). Ayrıca, yapılan UV–vis titrasyonu çalışmaları sonucunda elde edilen gibbs serbest enerji değeri -2.38 kkal/mol olarak hesaplanmıştır (Bölüm 3.6). Elde edilen $\ln(K)$ değeri polinomial parabol eğrisinden hesaplanan A değerinden tespit edilmiştir. Elde edilen A değeri 0.01229 olarak hesaplanmıştır. Ancak, bu değer hata değeri 0.008416 gibi çok yüksek bir değer vermektedir. Bunun nedeni tahminimizce yüksek konsantrasyondan tetramerizasyona uğrayan NHSi molekülünden kaynaklanmaktadır. Tetramerizasyon sonucu ilgili absorpsiyon mevcut seviyesinden biraz üste çıkarak ilgili eğeride bir değişime yol açmaktadır. Elde edilen K değeri sonuç olarak 81.34 ve $\ln(K)$ değeri ise 4.39 M^{-1} olarak tespit edilmiştir. Bu değerler $\Delta G = -\ln(K)RT$ eşitliğinde yerine koyulduğu zaman $\Delta G_{298} = -2.38$ kkal/mol olarak hesaplanmıştır. B3LYP/6–311+G(d,p) teori seviyesinde toluen içerisinde gerçekleştirilen hesaplamalar sonucunda $\Delta G_{298} = -3.86$ kkal/mol olarak tespit edilmiştir. Elde edilen gibbs serbest enerji değerleri genel olarak bir uyum içerisinde dir.

6.2 Tetrasilasiklobüten Analoglarının (106 ve 107) Sentezi

Sekiguchi ve Scheschkewitz tarafından çok yakın geçmişte yapılan bir çalışmada, **62** numaralı yapı ile alkil ve aril izosiyanidlerin inzersiyon ürünleri olan trisilasiklobüten yapıları rapor edilmiştir [94]. Bu çalışmanın ışığı altında gerçekleştirmiş olduğumuz tepkime için olası inzersiyon ürünleri üzerinde durulmuştur. Bu doğrultuda **6** numaralı yapı ile **62** numaralı yapı arasındaki tepkime 85 °C’de 16 saat karıştırılmak şartıyla tekrarlanmış ve 73% verimle **105** numaralı inzersiyon ürünü tetrasilasiklobüten yapısı elde edilmiştir. Elde edilen ürün diğerine kıyasla geri dönüşümsüz bir doğada izole edilmiştir. ^{29}Si NMR spektroskopisi sonucunda dört farklı singlet pik δ : 112.60 , 95.60 , 2.08 , -26.77 ppm elde edilmiştir. Bilindiği üzere 112.60 ve 95.60 ppm civarında gösterilen pikler Si=Si ikili bağı için karakteristik piklerdir. Gerçekleştirilen 2D ^1H – ^{29}Si NMR korelasyon deneyi sonucunda 2.08 ppm ve -26.77 ppm piklerinin sırasıyla Si2 ve Si3 atomlarına ait olduğu tespit edilmiştir.

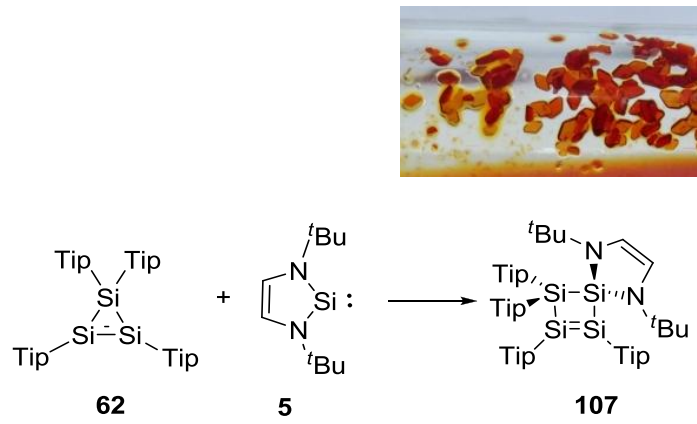
106 numaralı yapının krista formu toluen çözeltilisinden elde edilmiş ve X–ray kristalografisi ile ilgili yapı aydınlatılmıştır (Şekil 6.3). Şekilden görüldüğü üzere

106 numaralı yapı **62** numaralı siklotrisilen yapısına **6** numaralı NHSi yapının Si atomunun inersiyonu sonucunda oluşmuştur. 106 numaralı yapının Si₄ halkasının iç köşe açıları 83.97° ile 96.21° arasında değişmekle beraber toplamda 359.57° olarak tespit edilmiştir. Si1–si2 ve Si3–Si4 bağ uzunlukları normal Si–Si tekli bağı (2.341 Å) ile uyumlu bir şekilde sırasıyla 2.343 Å ve 2.340 Å olarak saptanmıştır. Buna karşın, Si1–Si4 bağ uzunluğu 2.473 Å ile oldukça uzun elde edilmiştir. Bunun nedeni tarafımızca Tip gruplarının ve *t*Bu gruplarının sterik etkisinden kaynaklanmaktadır. B3LYP/6–311+G(d,p) teori seviyesinde toluen içerisinde gerçekleştirilen hesaplamalar sonucunda $\Delta G_{298} = -13.4$ kkal/mol olarak tespit edilmiştir.

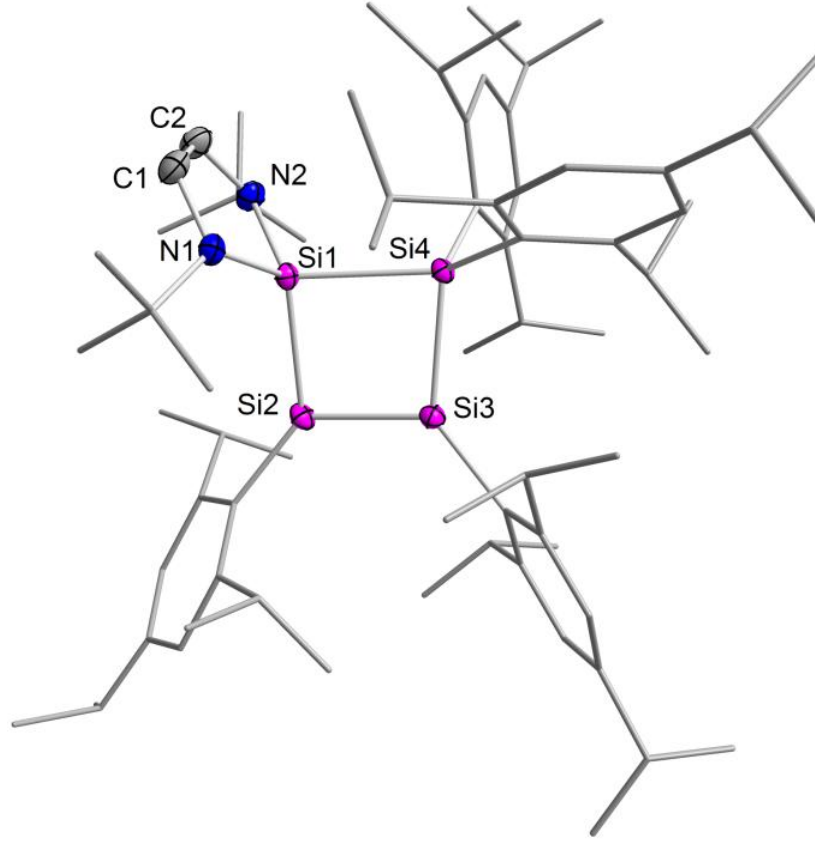


Şekil 6.3: 106 numaralı yapının katı haldeki moleküler yapısı. Termal ellipsoid 50%. Hidrojen atomları ve krstal toluen daha iyi bir görüntü için kaldırılmıştır. Seçilen bağ uzunlukları [Å]: Si(1)–N(2) 1.7527(19), Si(1)–N(1) 1.7555(19), Si(1)–Si(2) 2.3432(8), Si(1)–Si(4) 2.4732(8), Si(2)–Si(3) 2.1701(8), Si(3)–Si(4) 2.3396(8), N(1)–C(1) 1.467(3), N(2)–C(2) 1.479(3), C(1)–C(2) 1.509(4)

6 numaralı NHSi yapısının doymamış analogu olan **5** numaralı NHSi yapısının **62** numaralı yapıya karşı reaktivitesi ayrıca tez konusunda araştırılmış ve yeni bir Si₄ diradikal yapının oluşumunun gerçekleşip gerçekleşmeyeceği test edilmiştir (Şekil 6.4). Ancak gerçekleştirilen deneyler sonucunda **5** numaralı yapının istenilen ürününün sentezinde herhangi bir rol oynamadığı tespit edilmiştir. Bunun haricinde **106** numaralı yapıya benzer bir şekilde **107** numaralı bir diğer inzersiyon ürünü olan tetrasilasiklobüten yapısı elde edilmiştir (Şekil 6.5). Genel geometrik özellikler **106** numaralı yapı ile benzer olarak tespit edilmiştir.



Şekil 6.4: **107** numaralı yapının sentezi.



Şekil 6.5: 107 numaralı yapının katı haldeki moleküler yapısı. Termal ellipsoid 50%. Hidrojen atomları daha iyi bir görüntü için kaldırılmıştır. Seçilen bağ uzunlukları [Å]: Si(4)–Si(1) 2.4582(5), Si(4)–Si(3) 2.3278(5), Si(3)–Si(2) 2.1671(5), Si(2)–Si(1) 2.3531(5), Si(1)–N(1) 1.7754(12), Si(1)–N(2) 1.7765(12), N(1)–C(1) 1.4142(19), N(1)–C(3) 1.4918(18), C(1)–C(2) 1.331(2).

Sonuç olarak, ilk Si₄ dört üyeli halkalı diradikal (**105**) yapısının geri dönüşümlü izolasyonu gerçekleştirildi. İlgili bileşik **6** ve **62** numaralı başlangıç ürünleri ile oda sıcaklığında girenler tarafında ağırlıklı olmak üzere denge halinde saptandı. Elde edilen yapı EPR spektroskopisi sonuçları ile triplet halde karakterize edildi. Ayrıca B3LYP/6–311G(d,p) + D3 dispersion (Toluen içerisinde) teori seviyesinde gerçekleştirilen teorik hesaplamalar sonucunda singlet halin triplet hale göre 11.0 kkal/mol daha düşük enerjili olduğu saptandı. Bu bağlamda elde edilen enerji farkının az olması, triplet halin gözlenmesi açısından oldukça önemlidir. Bunun yanı sıra, aynı tepkime sonucunda inzersiyon ürünü olan **106** numaralı yapının izolasyonu ve karakterizasyonu da başarılı bir şekilde gerçekleştirildi. Son olarak **6** numaralı yapının doymamış analogu olan **5** numaralı yapı ile ilgili tepkime

tekrarlandı ve sonuç olarak yalnızca **107** numaralı inzersiyon ürününün sentezi gerçekleştirildi.

7. KAYNAKLAR

- [1] Kirmse, W., *Carbene chemistry*, New York: Academic Pres, (1971).
- [2] Closs G. L. and Moss R. A., "Carbenoid formation of arylcyclopropanes from olefins, benzal bromides and organolithium compounds and from photolysis of aryl diazomethanes", *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 4042–4053, (1964).
- [3] Gilchrist T. L. and Rees C. W., *Carbenes, nitrenes and arynes*, London: Thomas Nelson and Sons Ltd., (1969).
- [4] Moss, R. A. and Pilkiewicz, F. G., "Crown ethers in carbene chemistry. The generation of free phenylhalocarbenes", *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 5632–5633, (1974).
- [5] Brinker, U. H. and Ritzer, J., "Temperature dependence of carbene–carbene rearrangements. A new method for the generation of carbenes", *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 2114–2116, (1981).
- [6] Schleyer, P. V. R., Clark, T. and Kos, A. A., Spintznagel, G. W., Rohde, C., et al., "Structures and stabilities of α -hetero-substitued organolithium and organosodium compounds. Energetic unimportance of second– row d-orbital effects", *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 6467–6475, (1984).
- [7] Gaspar, P. P. and West, R., *Chemistry of organic silicon compounds*, New York: Academic Pres, (1998).
- [8] Drahnak, T. J., Michl, J. and West, R. "Dimethyl silylene, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ " *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 5427–5428, (1979).
- [9] Arduengo, A. J., III. Harlow, R. L. and Kline, M., "A stable crystalline carbene", *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 361–363, (1991).
- [10] Karsch, H. H., Keller, U., Gamper, S. and Mueller, G., "Si $[(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}(\text{SiMe}_3)]_2$, a stable σ -bonded compound containing divalent silicon", *Angew. Chem.*, 29, 295–296, (1990).

- [11] Jutzi, P., Kanne, D. and Kruger, C., "Decamethylsilicocene—synthesis and structure", *Angew. Chem.*, 25, 164, (1986).
- [12] Lappert, M. F. *Main group metal chemistry*, 17, 183–183, (1998).
- [13] Denk, M., Lennon, R., Hayashi, R., West, R., Belyakov, A. V., Verne, H. P., Haaland, A. and et. al., "Synthesis and structure of a stable silylene" *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 2691–2693, (1994).
- [14] Haaf, M., Schmedake, T. A., Paradise, B. J. and West, R., "Synthesis and reactivity of the stable silylene *N,N'*-di-*tert*-butyl-1,3-diaza-2-sila-2-ylidene", *Can. J. Chem.* 78, 1526–1533, (2000).
- [15] Dhiman, A., Mueller, T., West, R. and Becker, J. Y., "Electrochemistry and computations of stable silylenes and germylenes", *Organometallics*, 23, 5689–5693, (2004).
- [16] Hill, N. J. and West, R., "Recent developments in the chemistry of stable silylenes", *J. Organomet. Chem.*, 689, 4165–4183, (2004).
- [17] Wang, Y. and Ma, J., "Possible mechanisms of activation reactions of H₂ with a variety of acyclic and cyclic silylenes and germylenes have been investigated using the density functional theory", *J. Organomet. Chem.*, 694, 2567–2575, (2009).
- [18] West, R., and Denk, M., "Stable silylenes: Synthesis, structure, reactions" *Pure Appl. Chem.*, 68, 785–788, (1996).
- [19] Veszpremi, T., Nyulaszi, L. and Karpati, T., "Toward stable silylenes", *J. Phys. Chem.*, 100, 6262–6265, (1996).
- [20] Haaf, M., Schmedake, T. A. and West, R., "Stable silylenes", *Acc. Chem. Res.*, 33, 704–714, (2000).
- [21] Driess, M., Yao, S., Brym, M., van Wllen, C., and Lentz, D., "A new type of N-Heterocyclic silylene with ambivalent reactivity", *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 9628–9629, (2006).

- [22] So, C.-W., Roesky, H. W., Magull, J., and Oswald, R. B., "Synthesis and characterization of $[\text{PhC}(\text{NtBu})_2]\text{SiCl}$: A stable monomeric chlorosilylene", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 3948–3950, (2006)
- [23] Takeda, N. and Tokitoh, N., "A bulky silylene generated under mild conditions: its application to the synthesis of organosilicon compounds" *Synlett*, 16, 2483–2491, (2007).
- [24] Kira, M. Iwamoto, T. and Ishida, S., "A helmeted dialkyl silylene", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 80, 258–275, (2007).
- [25] Barthelat, J. C., Trinquier, G. and Bertrand, G., "Theoretical investigations on some C_2SiH_4 isomers", *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 3785–3789, (1979).
- [26] Miracle, G.E., Ball, J. L., Powell, D. R. and West, R., "The first stable 1–Silaallene", *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 11598–11599, (1993).
- [27] Matsumoto, T., Kishikawa, K., Tokitoh, N. and Okazaki, R., "Synthesis of novel germaheterocycles using low-coordinated germanium species", *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, 93, 177–180, (1994).
- [28] Trommer, M., Miracle, G. E., Eichler, B. E, Powell, D. R. and West, R., Synthesis and reactivity of several stable 1–Silaallenes, *Organometallics*, 16, 5737–5747, (1997).
- [29] Eichler, B. E., Powell, D. R. and West, R., "Synthesis and structure of a 1–Germapropadiene", *Organometallics*, 17, 2147–2148, (1998).
- [30] Tokitoh, N., Kishikawa, K., and Okazaki, R., "Synthesis and reactions of the first stable 1–Germaallene", *Chem. Lett.*, 27, 811–812, (1998).
- [31] Tokitoh, N., Kishikawa, K. and Okazaki, R., "Synthesis and reactions of a 1–Germaallene kinetically stabilized by 2,4,6– Tris[Bis(Trimethylsilyl)Methyl]Phenyl group", *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, 137–143, (1999).
- [32] Eichler, B. E., Powell, D.R. and West, R., "Reactivity of a 1–Germapropadiene", *Organometallics*, 18, 540–545, (1999).

- [33] Sigal, N. and Apeloig, Y., “Theoretical study of heavier group 14 analogues of allene”, *Organometallics*, 21, 5486–5493, (2002).
- [34] Ishida, S., Iwamoto, T., Kabuto, C. and Kira, M., “A stable silicon–based allene analogue with formally *sp*–hybridized silicon Atom”, *Nature*, 421, 725–727, (2003).
- [35] Kosa, M., Karni, M. and Apeloig, Y., “How to design linear allenic–type trisilaallenes and trigermaallenes”, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 10544–10545, (2004).
- [36] Iwamoto, T., Abe, T., Kabuto, C. and Kira, M., “A missing allene of heavy Group 14 elements: 2–germadisilaallene”, *Chem. Commun.*, 41, 5190–5192, (2005).
- [37] Iwamoto, T., Masuda, H., Kabuto, C. and Kira, M., “Trigermaallene and 1,3–Digermasilaallene”, *Organometallics*, 24, 197–199, (2005).
- [38] Veszpremi, T., Petrov, K. and Nguyen, C. T., “From silaallene to cyclotrisilanylidene”, *Organometallics*, 25, 1480–1484, (2006).
- [39] Kosa, M., Karni, M. and Apeloig, Y., “Trisilaallene and the relative stability of Si_3H_4 isomers”, *J. Chem. Theory Comput.*, 2, 956–964, (2006).
- [40] Iwamoto, T., Abe, T., Ishida, S., Kabuto, C. and Kira, M., “Reactions of trisilaallene and 2–germadisilaallene with various reagents”, *J. Organomet. Chem.*, 692, 263–270, (2007).
- [41] Kerst, C., Rogers, C. W., Ruffolo, R. and Leigh, W. J., “Direct detection and characterization of a transient 1–silaallene derivative in solution”, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 466–471, (1997).
- [42] Baiget, L., Ranaivonjatovo, H., Escudie, J. and Gornitzka, H., “A stable distannirane”, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 11792–11793, (2004).
- [43] Wiberg, N., Lerner, H. W., Vasisht, S. K., Wagner, S., Karaghiosoff, K., et al., “Compounds of silicon and homologues, 127 unsaturated compounds of silicon and homologues, 54 tetrasupersilyl–tristannaallene and –tristannacyclopropene ($(t\text{Bu}_3\text{Si})_4\text{Sn}_3$ – isomers with the shortest Sn=Sn double bonds to date”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1999, 1211–1218, (1999).

- [44] Sekiguchi, H., Yamazaki, C., Kabato, H., Sakurai, H. and Nagase, S., "Cyclotrimerenes: A an unsaturated ring system", *J. Am. Chem. Soc.* 117, 8025–8026, (1995).
- [45] Iwamoto, T., Kabuto, C. and Kira, M., "The first stable cyclotrisilene", *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 886–887, (1999).
- [46] Schoneboom, J.C., Groetsch, S., Christl, M. and 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.*, 9, 4641–4649, (2003).
- [47] Ceylan, M., Yalçın, S., Seçen, H., Sütbeyaz, Y. and 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. S*, 21–23, (2003).
- [48] Kilbas, B., Azizoğlu, A. and Balci, M., "Incorporation of an allene unit into alpha-pinene via beta-elimination", *Helv. Chim. Acta*, 89, 1449–1456, (2006)
- [49] Doering, W. v. E. and LaFlamme, P. M., "A Two-Step Synthesis of Allenes From Olefins", *Tetrahedron*, 2, 75–79, (1958).
- [50] Moore, W. R. and Ward, H. R., "Reactions of *gem*-Dibromocyclopropanes with alkyllithium reagents formation of allenenes, spiropentanes, and a derivative of cyclopropylidene", *J. Org. Chem.*, 25, 2073, (1960).
- [51] Skattebøl, L., "Allenenes from *gem*-Dihalocyclopropane derivatives and alkyllithium", *Tetrahedron Lett.*, 5, 167–172, (1961).
- [52] De Meijere, A., von Seebach, M., Zollner, S., Kozhushkov, S. I., Belov, V.N., et al., "Spirocyclopropanated bicyclopropylidenes: Straightforward preparation, physical properties, and chemical transformations", *Chem. Eur. J.*, 7, 4021–4034, (2001).

- [53] Algi, F., Ozen, R. and Balci, M., "The first generation and trapping of a five-membered ring allene: 2-dehydro-3a,4,5,6,6a-pentahydropentalene", *Tetrahedron Lett.*, 43, 3129–3131, (2002).
- [54] Ozen, R. and 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*, 58, 3079–3083, (2002).
- [55] Azizoglu, A., Özen, R., Hökelek, T. and Balci, M., "Incorporation of an allene unit into α -pinene: generation of the cyclic allene 2,7,7-trimethylbicyclo[4.1.1]octa-2,3-diene and its dimerization", *J. Org. Chem.*, 69, 1202–1206, (2004).
- [56] Mieusset, J.-L. and 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.*, 70, 10572–10575, (2005).
- [57] Averina, E. B., Karimov, R. R., Sedenkova, K. N., Grishin, Y. K., Kuznetzova, T. S. Et al., "Carbenoid rearrangement of gem-dihalogenospiropentanes", *Tetrahedron*, 62, 8814–8821, (2006).
- [58] Eccles, W., Jasinski, M., Kaszynski, P., Zienkiewicz, K., Stulgies, B. and Jankowiak, A., "Reactivity of 13,13-Dibromo-2,4,9,11-tetraoxadispero[5.0.5.1]tridecane toward organolithiums: Remarkable resistance to the DMS rearrangement", *J. Org. Chem.*, 73, 5732–5744, (2008).
- [59] Kilbas, B., Azizoglu, A. and 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.*, 74, 7075–7083, (2009).
- [60] Averina, E. B., Sedenkova, K. N., Borisov, I. S., Grishin, Y. K., Kuznetzova, T. S., et al., "Unusual methylation reaction of gem-bromofluorospiropentanes with methyllithium", *Tetrahedron*, 65, 5693–5701, (2009).

- [61] Sedenkova, K. N., Averina, E. B., Grishin, Y. K., Kuznetzova, T. S. and Zefirov, N. S., “*gem*-Bromochlorospiropentane reactivity toward methyllithium: An unusual carbenoid rearrangement”, *Tetrahedron*, 66, 8089–8094, (2010).
- [62] Seebach, D., Siegel, H., Müllen, K. and Hiltbrunner, K., “Direct ^{13}C -NMR spectroscopic observation of cyclopropylidene bromolithiocarbenoids”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 18, 784–785, (1979).
- [63] Siegel, H., “Lithium halocarbenoids–carbanions of high synthetic versatility”, *Top. Curr. Chem.* 106, 55–78, (1982).
- [64] Paquette, L. A. and Taylor, R. T., “The consequences of methyl substitution on the efficiency and regioselectivity of C–H insertion during intramolecular cyclization of norcaran-7-, 3-norcaren-7-, and tricyclo[5.1.0.0^{3,5}]octan-8-ylidenes”, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 5708–5715, (1977).
- [65] Warner, P. and Sutherland, R., “Electron demand in the transition-state of the cyclopropylidene to allene ring-opening”, *J. Org. Chem.*, 57, 6294–6300, (1992).
- [66] Santelli-rouvier, C., Toupet, L. and Santelli, M., “Cumulated trienephosphine oxides. Bimolecular trapping of an alkylidenecyclopropylidene”, *J. Org. Chem.*, 62, 9039–9047, (1997).
- [67] Azizoglu, A., Balci, M., Mieusset, J-L. and Brinker, U. H., “Substituent effects on the ring-opening mechanism of lithium bromocyclopropylidenoids to allenes”, *J. Org. Chem.*, 73, 8182–8188, (2008).
- [68] Azizoglu, A. and Yildiz, C. B., “Ring-Opening mechanism of lithium bromosilacyclopropylidenoids to silaallenes”, *Organometallics*, 29, 6739–6743, (2010).
- [69] Su, M. D., Amos, R. D. and Handy, N. C., “A theoretical study of the reaction of ground-state silicon with ethylene and acetylene”, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 1499–1504, (1990).

- [70] Maier, G., Reisenauer, H. P. and Egenolf, H., "Reaction of silicon atoms with acetylene and ethylene: Generation and matrix-spectroscopic identification of C_2H_2Si and C_2H_4Si isomers", *Eur. J. Org. Chem.* 1313–1317, (1998).
- [71] Beverra, R., Cannady, J. P., Dormer, G. and Walsh, R., "The addition reaction between silylene and ethyne: further isotope studies, pressure dependence studies and quantum chemical calculations", *J. Phys. Chem. A*, 112, 8665–8677, (2008).
- [72] Alam, Sk. M., Xi, H. W. and Lim, K. H., "Structure, bonding, and hyperconjugation of germaallene: A theoretical study", *Organometallics*, 28, 3678–3685, (2009).
- [73] West, R., Fink, M. J., and Michl, J., "Tetramesityldisilene, a stable compound containing a silicon-silicon double bond" *Science*, 214, 1343–1344, (1981).
- [74] Matsuno, T., Ichinohe, M. and Sekiguchi, A., "Cyclotetrasilene Ion: A reversible redox system of cyclotetrasilanyl cation, radical, and anion", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 1575–1577, (2002).
- [75] Weidenbruch, M., Willms, S., Saak, W. and Henkel, G., "Hexaaryltetrasilabutadiene: A molecule with conjugated Si=Si double bonds", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 36, 2503–2504, (1997).
- [76] Schffer, H., Saak, W. and Weidenbruch, M., "Hexaaryltetragermabutadiene: A molecule with conjugated Ge=Ge double bonds", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39, 3703–3705, (2000).
- [77] Scheschkewitz, D., "A silicon analogue of vinyl lithium: structural characterization of a disilene", *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, 2965–2967, (2004).
- [78] Willmes, P., Cowley, M. J., Hartmann, M., Zimmer, M., Huch, V. and Scheschkewitz, D., "From disilene (Si=Si) to phosphasilene (Si=P) and phosphacumulene (P=C=N)", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53, 2216–2220, (2014).
- [79] Jana, A., Majumdar, M., Huch, V., Zimmer, M. and Scheschkewitz, D., "NHC-coordinated silagermylidene functionalized in allylic position and its behaviour as a ligand" *Dalton Trans.*, 43, 5175–5181, (2014).

- [80] Jana, A., Omlor, I., Huch, V., Rzepa, H. S. and Scheschkewitz, D., “N-heterocyclic carbene coordinated neutral and cationic heavier cyclopropylidenes”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53, 9953–9956, (2014).
- [81] Neithamer, D. R., LaPointe, R. E., Wheeler, R. A., Richeson, D. S., Van Duyne, G. D. and Wolczanski, P. T., “Carbon monoxide cleavage by (silox)₃Ta (silox = tert-Bu₃SiO-): physical, theoretical, and mechanistic investigations”, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 9056–9072, (1989).
- [82] Miller, R. L., Wolczanski, P. T. and Rheingold, A. L., “Carbide formation via carbon monoxide dissociation across a tungsten–tungsten triple bond”, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 10422–10423, (1993).
- [83] Chisholm, M. H., Hammond, C. E., Johnston, V. J., Streib, W. E. and Huffman, J. C., “Metal alkoxides: models for metal oxides. 17. Reductive cleavage of carbon monoxide to carbide and oxide by ditungsten and tetratungsten alkoxides. Crystal and molecular structures of W₄(μ₄-C)(OCH₂-c-Pen)₁₄, W₄(μ₄-C)(O)(OCH₂-tert-Bu)₁₂ and W₄(μ₄-C)(O)(O-i-Pr)₁₂”, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 7056–7065, (1992).
- [84] Cummins, C. C., “Reductive cleavage and related reactions leading to molybdenum–element multiple bonds: new pathways offered by three-coordinate molybdenum(III)”, *Chem. Commun.*, 1777–1786, (1998).
- [85] Alessandro, C., Solari, E., Scopelliti, R. and Floriani, C., “The Stepwise four- and six-electron reduction of carbon monoxide to oxyalkylidyne, to carbide and oxide, then to carbide over an nb-oxo surface modeled by calix[4]arene”, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 538–539, (2000).
- [86] Braunschweig, H., Dellermann, T., Dewhurst, R. D., Ewing, W. C., Hammond, K. and et. al. “Metal-free binding and coupling of carbon monoxide at a boron–boron triple bond”, *Nat. Chem.*, 5, 1025–1028, (2013).
- [87] Wang, X., Zhu, Z., Peng, Y., Lei, H., Fettinger, J. C. and Power, P. P., “Room-Temperature reaction of carbon monoxide with a stable diarylgermylene”, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 6912–6913, (2009).

- [88] Cowley, M. J., Ohmori, Y., Huch, V., Ichinohe, M., Sekiguchi, A. and Scheschkewitz, D., “Carbonylation of cyclotrisilenes”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52, 13247–13250, (2013).
- [89] Cowley, M. J., Huch, V., and Scheschkewitz, D., “Donor–Acceptor adducts of a 1,3–disila–2–oxyallyl zwitterion”, *Chem. Eur. J.*, 20, 9221–9224, (2014).
- [90] Majumdar, M., Omlor, I., Yildiz, C. B., Azizoglu, A., Huch, V. and Scheschkewitz, D., “Reductive cleavage of carbon monoxide by a disilenide”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 127, 8870–8874, (2015).
- [91] Iwamoto, T., Kabuto, C., and Kira, M., “The First Stable Cyclotrisilene”, *J. Am. Chem. Soc.* 121, 886–887, 1999.
- [92] Ichinohe, M., Matsuno, T. and Sekiguchi, A., “Synthesis, characterization, and crystal structure of cyclotrisilene: A three–membered ring compound with a Si=Si double bond”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38, 2194–2196, (1999).
- [93] Leszczynska, K., Abersfelder, K., Mix, A., Neumann, B., Stammler, H. G., Cowley, M. J. and et. al., “Reversible base coordination to a disilene”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, 6785–6788, (2012).
- [94] Cowley, M. J., Ohmori, Y., Huch, V., Ichinohe, M., Sekiguchi, A. and Scheschkewitz, D., “Carbonylation of Cyclotrisilenes”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52, 13247–13250, (2013).
- [95] Ohmori, Y., Ichinohe, M., Sekiguchi, A., Cowley, M. J., Huch, V. and Scheschkewitz, D., “Functionalized Cyclic Disilenes via Ring Expansion of Cyclotrisilenes with Isocyanides”, *Organometallics*, 32, 1591–1594, (2013).
- [96] Robinson, T. P., Cowley, M. J., Scheschkewitz, D. and Goicoechea, J. M., “Phosphide Delivery to a Cyclotrisilene” *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54, 683–686, (2015).
- [97] Cowley, M. J., Huch, V., Rzepa, H. S. and Scheschkewitz, D., “Equilibrium between a cyclotrisilene and an isolable base adduct of a disilyl silylene”, *Nature Chemistry* 5, 876–879, (2013).

- [98] Moss, R. A., Platz, M. S. and Jones, M., *Reactive intermediate chemistry*, New York: Wiley–Interscience, (2004).
- [99] Abe, M., “Diradicals”, *Chem. Rev.*, 113, 7011–7088, (2013).
- [100] Hicks, R. G., *In stable radicals*, New York: John Wiley & Sons, (2010).
- [101] IUPAC compendium of chemical terminology, release 2.3.2; international union of pure and applied chemistry (IUPAC): Research Triangle Park, NC, (2012)
- [102] Schlenk, W., and Brauns, M., “Zur frage der metachinoide”, *Chem. Ber.*, 48, 661–669, (1915).
- [103] Niecke, E., Fuchs, A., Baumeister, F., Nieger, M. and Schoeller, W. W., “A P₂C₂ four–membered ring with unusual bonding—synthesis, structure, and ring opening of a 1,3–Diphosphacyclobutane–2,4–diyl” *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 34, 555–557, (1995).
- [104] Scheschkewitz, D., Amii, H., Gornitzka, H., Schoeller, W. W., Bourissou, D. and Bertrand, G., “Singlet Diradicals: from transition states to crystalline compounds”, *Science*, 295, 1880–1881, (2002).
- [105] Cui, C., Brynda, M., Olmstead, M. M. and Power, P. P., “Synthesis and characterization of the non–Kekulé, singlet biradicaloid Ar‘Ge(μ –NSiMe₃)₂GeAr’ (Ar’ = 2,6–Dipp₂C₆H₃, Dipp = 2,6–i–Pr₂C₆H₃)”, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 6510–6511, (2004).
- [106] Cox, H., Hitchcock, P. B., Lappert, M. F. and Pierssens, L. J–M., “A 1,3–Diaza–2,4–distannacyclobutanediide: Synthesis, structure, and bonding”, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 43, 4500–4504, (2004).
- [107] Takeuchi, K., Ichinohe, H. and Sekiguchi, A., “Access to a stable Si₂N₂ four–membered ring with Non–Kekule singlet biradical character from a Disilyne”, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 12478–12481, (2011).
- [108] Zhang, S.–H., Xi, H.–W., Lim, K. H., Meng, Q., Huang, M.–B. and So, C.–W., “Synthesis and characterization of a singlet delocalized 2,4–diimino–1,3–

disilacyclobutanediyl and a silylenylsilaimine”, *Chem. Eur. J.*, 18, 4258–4263, (2012).

[109] Nozawa, T., Nagata, M., Ichinohe, M., and Sekiguchi, A., “Isolable *p*- and *m*-[(*t*Bu₂MeSi)₂Si]₂C₆H₄: Disilaquinodimethane vs triplet bis(silyl radical)”, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 5773–5775, (2011).

[110] Kostenko, A., Tumanskii, B., Karni, M., Inoue, S., Ichinohe, M., Sekiguchi, A. and Apeloig, Y., “Observation of a Thermally Accessible Triplet State Resulting from Rotation around a Main–Group π Bond”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54, 1–6, (2015).

[111] Hinchliffe, A., *Modelling molecular structures*, New York: John Wiley&Sons, (1997).

[112] Foresman, J. B. and Frish, E., *Exploring chemistry with electronic structure methods*, Pittsburg, (1996).

[113] Haug, A., *Theoretical solid state physics*, New York, Pergamon, (2005).

[114] Parr, R. G. and Yang. W., *Density functional theory in atoms and molecules*, New York: Oxford University Press, (1989).

[115] Fukui, K., “The path of chemical reactions – the IRC approach”, *Acc. Chem. Res.*, 14, 363–368, (1981).

[116] Whitesides, G. M., Eisenhut, M. and Bunting, W. M., “Pseudorotation in arylbis(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylene)phosphoranes” *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 5398–5407, (1974)..

[117] Miller, A. R. and Curtin, D. Y., “Locked aryl rotation in cis-diarylnaphthenes, torsionally rigid analogues of cis-1,2-diarylcyclopentanes”, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 1860–1865, (1976).

[118] Smit, C. N. and Bickelhaupt, F., “Phosphasilenes: synthesis and spectroscopic characterization”, *Organometallics*, 6, 1156–1163, (1987).

- [119] Abersfelder, K., Deniz, G. and Scheschkewitz, D., "An Unsaturated α,ω -Dianionic Oligosilane", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 1643–1645, (2006).
- [120] Stootman, F. H., Fisher, D. M., Rodger, A. and Aldrich-Wright, J. R., "Improved curve fitting procedures to determine equilibrium binding constants", *Analyst*, 131, 1145–51, (2006).
- [121] Backes, J. and Brinker, U. H., *Methoden der organischen chemie*, Stuttgart: Thieme, (1989).
- [122] Sydnes, L. K., "Allenes from cyclopropanes and their use in organic synthesis recent developments", *Chem. Rev.*, 103, 1133–1150, (2003).
- [123] de Meijere, A., Schill, H., Kozhushkov, S. I., Walsh, R., Müller, E. M., et al., "Cyclopropylidenes, bicyclopropylidenes, vinylcarbenes – some modes of formation and preparative applications", *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 53, 947–959 (2004).
- [124] Sigal, N. and Apeloig, Y., "Are disilacyclopropylidenes and their carbenoids good precursors for the unknown 1,3-disilaallenes?", *J. Organomet. Chem.* 636, 148–156, (2001).
- [125] Escudie, J., Ranaivonjatovo, H., Bouslikhane, M., Harouch, Y. E., Baiget, L., et al., "Phosphasila-, phosphagerma-, and phospharsaallenes $P=C=E$ ($E = Si, Ge, As$) and arsa- and diarsaallenes $As=C=E$ " ($E = C, As$)", *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.*, 53, 1020–1033, (2004).
- [126] Escudie, J. and Ranaivonjatovo, H., "Group 14 and 15 heteroallenes $E=C=C$ and $E=C=E$ ", *Organometallics*, 26, 1542–1559, (2007).
- [127] Christl, M., Brauen, M., Fischer, H., Groetsch, S., Müller, G., et al., "The stereochemical course of the generation and interception of a six-membered cyclic allene: $3\delta^2$ -1*h*-naphthalene (2,3-didehydro-1,2-dihydronaphthalene)", *Eur. J. Org. Chem.*, , 22, 5045–5058, (2006).
- [128] Azizoglu, A., Demirkol, O., Kilic, T. and 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*, 63, 2409–2413, (2007).

- [129] Sedenkova, K. N., Averina, E. B., Grishin, Y. K., Rybakov, V. B., Kuznetzova, T. S., et al., "Cationic carbenoid rearrangement of 2-phenyl substituted *gem*-dihalogenospiropentanes", *Eur. J. Org. Chem.* 2010, 4145–4150, (2010).
- [130] Yildiz, C. B., Azizoglu, A., "Theoretical study on the structures and stabilities of silacyclopropylidenoids", *Struct. Chem.*, 23, 1777–1784, (2012).
- [131] Wiberg, K. B., "Application of the pople–santry–segal CNDO method to the cyclopropylcarbanyl and cyclobutyl cation and to bicyclobutane", *Tetrahedron*, 24, 1083–1096, (1968).
- [132] Fleming, I., *Frontier orbitals and organic chemical reactions*, London:Wiley, (1976).
- [133] Yildiz, C. B., Azizoglu, A., "Substituent and solvent effects on the electronic and structural properties of silacyclopropylidenoids", *J. Mex. Chem. Soc.*, 59(1), 24–28, (2015).
- [134] Cossi, M., Rega, N., Scalmani, G., and Barone, V., "Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model", *J. Comp. Chem.*, 24, 669–81, (2003).
- [135] Barone, V. and Cossi, M., "Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model", *J. Phys. Chem. A.*, 102, 1995–2001, (1998).
- [136] Satge, J., Massil, M. and Riviere, P., "Divalent germanium species as starting materials and intermediates in organo germanium chemistry", *J. Organomet. Chem.*, 56 1–39, (1973).
- [137] Mizuhata, Y., Sasamori, T. and Tokitoh, N., "Stable heavier carbene analogues", *Chem. Rev.*, 109, 3479–3511, (2009).
- [138] Yao, S., Xiong, Y. and Driess, M., "From NHC–germylenes to stable NHC–germanone complexes", *Chem. Commun.*, 42, 6466–6468, (2009).

- [139] Kassaei, M. Z., Momeni, M. R., Shakib, F. A. and Ghambarian, M., "Pyridine derived N-Heterocyclic germynes: a density functional perspective", *J. Organomet. Chem.*, 695, 760–765, (2010).
- [140] Bundhun, A., Abdallah, H. H., Ramasami, P. and Schaefer, H. F., "Germynes: structures, electron affinities, and singlet–triplet gaps of the conventional $XGeCY_3$ ($X = H, F, Cl, Br,$ and $I; Y = F$ and Cl) species and the unexpected cyclic $XGeCY_3$ ($Y = Br$ and I) systems", *J. Phys. Chem. A*, 114, 13198–13212, (2010).
- [141] Lei, D. and Gaspar, P., "Sonochemical synthesis of 1,1-dimethyl-1-germacyclopent-3-enes and the extrusion of dimethylgermylene upon their pyrolysis", *Polyhedron*, 10, 1221–1225, (1991).
- [142] Sekiguchi, A. and Lee, V., "Heavy cyclopropenes of Si, Ge, and Sn – a new challenge in the chemistry of group 14 elements", *Chem. Rev.*, 103, 1429–1448, (2003).
- [143] Sasamori, T. and Tokitoh, N., "Sila- and germacyclopentabenezes", *Organometallics*, 25, 3522–3532, (2006).
- [144] Tan, X., Li, P., Wang, D. and Yang, X., "Theoretical studies on the geometries of H_2GeLiF and its insertion reaction with $R-H$ ($R = F, OH, NH_2$)", *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 761, 27–30, (2006).
- [145] Azizoglu, A. and Yildiz, C. B., "Ring-opening mechanism of disilacyclopropylidenoids and trisilacyclopropylidenoid: A theoretical study", *J. Organomet. Chem.*, 715, 19–25, (2012).
- [146] Yildiz, C. B., Azizoglu, A., "Computational investigations on the electronic and structural properties of germacyclopropylidenoids", *Comput. and Theor. Chem.*, 1023, 24–28, (2013).
- [147] Hopf, H., *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds*, New York:Wiley, (1980).
- [148] Backes, J. and Brinker, U. H., *Cyclopropylidene*, Stuttgart:Thieme, (1989).

- [144] Lee–Ruff, E., “*Cyclopropylidene to Allene Rearrangement*, Stuttgart:Houben–Weyl, (1997).
- [149] Fedorynski, F., “Syntheses of *gem*–Dihalocyclopropanes and their use in organic synthesis”, *Chem. Rev.*, 103, 1099–1132, (2003).
- [150] Satoh, T., Kurihara, T. and Fujita, K., “Magnesium cyclopropylidenes generated from 1–chlorocyclopropyl phenyl sulfoxides with Grignard reagents: their properties, and a sulfoxide version of the Doering–Moore–Skattebol reaction”, *Tetrahedron*, 57, 5369–5375, (2001).
- [151] Christl, M., Fischer, H., Arnone, M. and Engels, B., “1–Phenyl–1,2–cyclohexadiene: astoundingly high enantioselectivities on generation in a Doering–Moore–Skattebøl Reaction and interception by activated olefins”, *Chem. Eur. J.*, 15, 11266–11272, (2009).
- [152] Mahlokozera, T., Goods, J. B., Childs, A. M. and Thamattoor, D. M., “Crystal structure of a cyclotetramer from a strained cyclic allene”, *Org. Lett.*, 11, 5095–5097, (2009).
- [153] Lukin, K. A., Zefirov, N. S., Yufit, D. S. and Struchkov, Y. T., “Unusual rearrangement of triangulane *gem*–dibromides in the presence of methyllithium”, *Tetrahedron*, 48, 9977–9984, (1992).
- [154] Averina, E. B., Kuznetsova, T. S., Zefirov, A. N., Kuposov, A. E., Grishin, Y. K., et al., “Reaction of 2,2–dibromotricyclo[7.1.0^{1,9}.0^{1,3}]decane with methyllithium: Synthesis of bicyclo[7.1.0]decadiene–1,2 and dibromotriangulane rearrangement”, *Mendeleev Commun.*, 9, 101–102, (1999).
- [155] Averina, E. B., Sedenkova, K. N., Grishin, Y. K., Kuznetsova, T. S. and Zefirov, N. S., “Reaction of polyspirocyclic internal *gem* dibromocyclopropanes with methyllithium. An unusual carbenoid rearrangement”, *ARKIVOC*, IV, 71–79, (2008).
- [156] Zefirov, N. and Kuznetsova, T. S., “The carbenoid dihalotriangulane rearrangement: A mechanistic mystery”, *Synlett*, 16, 2299–2306, (2011).

- [157] Voukides, A. C., Cahill, K. J. and Johnson, R. P., “Computational studies on a carbenoid mechanism for the Doering–Moore–Skattebøl reaction”, *J. Org. Chem.*, 78, 11815–11823, (2013).
- [158] Yildiz, C. B., Azizoglu, A., “Substituent effects on the ring–opening mechanism of gem–dibromospiropentanes to related allenes: a theoretical study”, DOI: 10.1002/poc.3487.
- [159] Oziminski, W. P. and Dobrowolski, J. C., “ σ – and π –electron contributions to the substituent effect: Natural population analysis”, *J. Phys. Org. Chem.*, 22, 769–780, (2009).
- [160] Krygowski, T. M., Oziminski, W. P. and Ramsden, R. A., “Sigma– and pi–electron structure of aza–azoles”, *J. Mol. Model.*, 17, 1427–1433, (2011).
- [161] Karpinska, G., Mazurek, A. P. and Dobrowolski, J. C., “On substituent effect on the benzodiazepinone system”, *Comput. Theor. Chem.*, 993, 13–19, (2012).
- [162] Oziminski, W. P., “The quest for a better system for evaluating pi–electron substituent constant: a comparison of benzoic, acrylic and tria–, penta–, heptafulvene–based carboxylic acids. A computational study”, *J. Phys. Org. Chem.*, 26, 892–897, (2013).
- [163] Bertrand, G., Manuel, G. and Mazerolles, P., “Hypotheses sur la formation par pyrolyse du premier intermediaire a silicium digonal”, *Tetrahedron*, 34, 1951–1956, (1978).
- [164] Urbanová, M., Volnina, E. A., Guselnikov, L. E., Bastl, Z. and Pola, J., “Laser–powered homogeneous pyrolysis of 4–silaspiro[3,3]heptane. A source for 2–silaallene and its polymer”, *J. Organomet. Chem.*, 509, 73–76, (1996).
- [165] Kira, M., Iwamoto, T., Ishida, S., Masuda, H., Abe, T. and Kabuto, C., “Unusual bonding in trisilaallene and related heavy allenes”, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 17135–17144, (2009).

- [166] Pranata, J., and Dougnerty, D., “Theoretical studies of the singlet and triplet potential energy surfaces of cyclobutanediyl”, *J. Phy. Org. Chem.*, 2, 161–176, (1989).
- [167] Doddi, A., Gemel, C., Winter, M., Fischer, R. A., Goedecke, C., Rzepa, H. S. and Frenking, G., “Low-Valent Ge₂ and Ge₄ species trapped by N-Heterocyclic Gallylene”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52, 450–454, (2013),.
- [168] Zhang, S.-H., Xi, H.-W., Lim, K. H. and So, C.-W., “An extensive n, π , σ -electron delocalized Si₄ ring”. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52, 12364–12367, (2013).
- [169] Sheldrick, W. S. *In The Chemistry of Organic Silicon Compounds*; S. Patai, Z. Rappoport, Eds.; John Wiley & Sons Ltd: Chichester, U.K., Part 1, Chapter 5., (1989).
- [170] Wiberg, N., Schuster, H., Simon, A. and Peters, K., “Hexa-tert-butylidisilane—the molecule with the longest Si–Si Bond”, *Angew. Chem., Int. Ed.* 25, 79, (1986).
- [171] Gaussian 09, Revision D.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; 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.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009).
- [172] GaussView, Version 3.09, Dennington, R., Keith, T., Millam, J., Eppinnett, K., Hovell, W.L., Gilliland, R., Semichem, Inc., Shawnee Mission, KS, (2003).

EKLER

8. EKLER

Ek A Gerçekleştirilen Teorik ve Deneysel Sonuçlara İlişkin Yapısal ve Spektroskopik Veriler.

Tablo A.1: S-C₂H₄SiMX (**80S**, M=Li veya Na ve X=F, Cl veya Br) yapılarının MP2/6-31+G(d,p) ve MP2/aug-cc-pVTZ (Parantez içerisinde) teori seviyelerinde hesaplanan bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve ZPVE corrected enerjileri (E, a.u.).

	S-C ₂ H ₄ SiLiX				S-C ₂ H ₄ SiNaX		
	S-LiF	S-LiCl	S-LiBr		S-NaF	S-NaCl	S-NaBr
Si-Li	2.440/(2.406)	2.465/(2.443)	2.489/(2.452)	Si-Na	2.752/(2.752)	2.775/(2.782)	2.809/(2.802)
Si-X	1.857/(1.822)	2.367/(2.343)	2.536/(2.502)	Si-X	1.817/(1.783)	2.320/(2.309)	2.509/(2.479)
Si-C ¹	1.894/(1.890)	1.896/(1.894)	1.898/(1.896)	Si-C ¹	1.899/(1.896)	1.902/(1.901)	1.905/(1.903)
Si-C ²	1.894/(1.890)	1.896/(1.894)	1.898/(1.896)	Si-C ²	1.899/(1.896)	1.902/(1.901)	1.905/(1.903)
Li-X	1.763/(1.772)	2.217/(2.221)	2.385/(2.365)	Na-X	2.266/(2.380)	2.592/(2.635)	2.742/(2.761)
SiLiX	49.2/(48.8)	60.4/(60.0)	62.6/(62.5)	SiNaX	41.0/(39.8)	51.1/(50.3)	53.7/(52.9)
C ¹ SiC ²	47.6/(47.8)	47.4/(47.5)	47.3/(47.6)	C ¹ SiC ²	47.4/(47.6)	47.2/(47.3)	47.0/(47.1)
Simetri	C _s	C _s	C _s	Simetri	C _s	C _s	C _s
E	-474.40526/ (-474.66531)	-834.39485/ (-834.64356)	-2944.80916/ (-2947.62919)	E	-628.79651/ (-629.07004)	-988.78880/ (-989.05177)	-3099.20508/ (-3102.03780)

Tablo A.2: T-C₂H₄SiMX (**80T**, M=Li veya Na ve X=F, Cl veya Br) yapılarının MP2/6-31+G(d,p) ve MP2/aug-cc-pVTZ (Parantez içerisinde) teori seviyelerinde hesaplanan bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve ZPVE corrected enerjileri (E, a.u.).

	T-C ₂ H ₄ SiLiX				T-C ₂ H ₄ SiNaX		
	T-LiF	T-LiCl	T-LiBr		T-NaF	T-NaCl	T-NaBr
Si-Li	2.474/(2.458)	2.467/(2.448)	2.465/(-)	Si-Na	2.773/(2.777)	2.762/(-)	-
Si-X	1.684/(1.659)	2.135/(2.144)	2.313/(-)	Si-X	1.689/(1.664)	2.147/(-)	-
Si-C ¹	1.893/(1.891)	1.896/(1.895)	1.898/(-)	Si-C ¹	1.895/(1.894)	1.898/(-)	-
Si-C ²	1.893/(1.891)	1.896/(1.895)	1.898/(-)	Si-C ²	1.895/(1.894)	1.898/(-)	-
Li-X	3.541/(3.516)	3.872/(3.798)	3.987/(-)	Na-X	3.802/(3.786)	4.086/(-)	-
SiLiX	25.4/(25.1)	30.1/(31.7)	32.2/(-)	SiNaX	23.8/(23.5)	29.1/(-)	-
C ¹ SiC ²	47.8/(47.9)	47.5/(47.5)	47.3/(-)	C ¹ SiC ²	47.8/(47.9)	47.5/(-)	-
Simetri	C _s	C _s	C _s	Simetri	C _s	C _s	-
E	-474.39596/ (-474.65889)	-834.38362/ (-834.63219)	-2944.79529/ (-)	E	-628.79428 / (-629.07091)	-988.78266/ (-)	- /(-)

Tablo A.3: I-C₂H₄SiMX (**80I**, M=Li veya Na ve X=F, Cl veya Br) yapılarının MP2/6-31+G(d,p) ve MP2/aug-cc-pVTZ (Parantez içerisinde) teori seviyelerinde hesaplanan bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve ZPVE corrected enerjileri (E, a.u.).

	I-C ₂ H ₄ SiLiX				I-C ₂ H ₄ SiNaX		
	I-LiF	I-LiCl	I-LiBr		I-NaF	I-NaCl	I-NaBr
Si-Li	2.707/(2.652)	2.967/(2.960)	3.073/(3.037)	Si-Na	3.251/(3.267)	3.498/(3.520)	3.607/(3.610)
Si-X	1.860/(1.820)	2.388/(2.360)	2.559/(2.524)	Si-X	1.842/(1.814)	2.362/(2.342)	2.547/(2.510)
Si-C ¹	1.956/(1.955)	1.950/(1.950)	1.951/(1.951)	Si-C ¹	1.949/(1.947)	1.947/(1.947)	1.948/(1.948)
Si-C ²	1.956/(1.955)	1.950/(1.950)	1.951/(1.951)	Si-C ²	1.949/(1.947)	1.947/(1.947)	1.948/(1.948)
Li-X	1.741/(1.743)	2.184/(2.197)	2.364/(2.345)	Na-X	2.177/(2.243)	2.539/(2.569)	2.707/(2.711)
SiLiX	42.9/(43.0)	52.5/(51.9)	54.3/(54.1)	SiNaX	32.6/(32.1)	42.4/(41.6)	44.8/(43.9)
C ¹ SiC ²	46.2/(46.3)	46.3/(46.4)	46.3/(46.3)	C ¹ SiC ²	46.3/(46.4)	46.3/(46.3)	46.2/(46.2)
Simetri	C _s	C _s	C _s	Simetri	C _s	C _s	C _s
E	-474.40634/ (-474.66804)	-834.39255/ (-834.64220)	-2944.80652/ (-2947.62745)	E	-628.79240/ (-629.06603)	-988.78284/ (-989.04605)	-3099.19938/ (-3102.03197)

Tablo A.4: S-C₂H₄SiMX (**80S**, M=Li veya Na ve X=F, Cl veya Br) yapılarının HF/6-31+G(d,p) ve HF/aug-cc-pVTZ (Parantez içerisinde) hesaplanan WBİ değerleri.

	S-LiF	S-LiCl	S-LiBr		S-NaF	S-NaCl	S-NaBr
Si-Li	0.166/(0.181)	0.134/(0.138)	0.133/(0.132)	Si-Na	0.177/(0.189)	0.124/(0.122)	0.115/(0.108)
Si-X	0.341/(0.351)	0.462/(0.473)	0.516/(0.489)	Si-X	0.368/(0.378)	0.512/(0.514)	0.546/(0.526)
Si-C ¹	0.781/(0.786)	0.809/(0.806)	0.810/(0.807)	Si-C ¹	0.768/(0.771)	0.800/(0.796)	0.802/(0.798)
Si-C ²	0.781/(0.786)	0.809/(0.806)	0.810/(0.807)	Si-C ²	0.768/(0.771)	0.800/(0.796)	0.802/(0.798)
Li-X	0.025/(0.025)	0.073/(0.070)	0.085/(0.086)	Na-X	0.014/(0.015)	0.042/(0.038)	0.054/(0.050)

Tablo A.5: T-C₂H₄SiMX (**80T**, M=Li veya Na ve X=F, Cl veya Br) yapılarının HF/6-31+G(d,p) ve HF/aug-cc-pVTZ (Parantez içerisinde) hesaplanan WBİ değerleri.

	T-LiF	T-LiCl	T-LiBr		T-NaF	T-NaCl	T-NaBr
Si-Li	0.405/(0.402)	0.320/(0.309)	0.292/(-)	Si-Na	0.402/(0.409)	0.306/(0.301)	-
Si-X	0.466/(0.472)	0.731/(0.728)	0.778/(-)	Si-X	0.456/(0.462)	0.705/(0.698)	-
Si-C ¹	0.763/(0.769)	0.801/(0.802)	0.807/(-)	Si-C ¹	0.751/(0.755)	0.791/(0.791)	-
Si-C ²	0.763/(0.769)	0.801/(0.802)	0.807/(-)	Si-C ²	0.751/(0.755)	0.791/(0.791)	-
Li-X	0.011/(0.009)	0.013/(0.012)	0.015/(-)	Na-X	0.012/(0.011)	0.014/(0.014)	-

Tablo A.6: I-C₂H₄SiMX (**80I**, M=Li veya Na ve X=F, Cl veya Br) yapılarının HF/6-31+G(d,p) ve HF/aug-cc-pVTZ (Parantez içerisinde) hesaplanan WBİ değerleri.

	I-LiF	I-LiCl	I-LiBr		I-NaF	I-NaCl	I-NaBr
Si-Li	0.011/(0.013)	0.009/(0.009)	0.010/(0.086)	Si-Na	0.010/(0.011)	0.007/(0.08)	0.007/(0.06)
Si-X	0.311/(0.323)	0.411/(0.433)	0.460/(0.445)	Si-X	0.332/(0.345)	0.429/(0.445)	0.460/(0.447)
Si-C ¹	0.660/(0.660)	0.682/(0.678)	0.685/(0.678)	Si-C ¹	0.665/(0.665)	0.693/(0.689)	0.697/(0.691)
Si-C ²	0.660/(0.660)	0.682/(0.678)	0.685/(0.678)	Si-C ²	0.665/(0.665)	0.693/(0.689)	0.697/(0.691)
Li-X	0.030/(0.030)	0.097/(0.095)	0.115/(0.118)	Na-X	0.011/(0.014)	0.053/(0.054)	0.072/(0.072)

Tablo A.7: SiC₂H₃RLiBr (R= -H, -OH, -CH₃, -SiH₃, -NH₂ ve -CN) yapısının **80I** formunun MP2/6-311+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (derece).

	I-İzomeri					
	-H	-OH	-CH ₃	-SiH ₃	-NH ₂	-CN
Si-Li	3.021	3.072	3.022	3.007	3.046	3.120
Si-Br	2.569	2.534	2.561	2.569	2.568	2.541
Li-Br	2.327	2.336	2.326	2.325	2.318	2.345
Si-C1	1.946	1.949	1.958	1.942	1.952	1.927
Si-C2	1.947	1.961	1.947	1.969	1.952	2.003
C1-C2	1.539	1.519	1.534	1.541	1.533	1.540
C2-X	1.087	1.417	1.520	1.859	1.445	1.431
SiLiBr ^o	55.6	54.0	55.4	55.8	55.2	55.1
C1SiC2 ^o	46.5	45.7	46.2	46.4	44.2	46.1
SiC2X ^o	119.0	122.6	119.1	118.2	114.9	123.4
ν	151.33	91.48	107.55	84.34	109.2	98.06

Tablo A.8: SiC₂H₃RLiBr (T1 için R= -H, -CH₃, -SiH₃ ve T2 için R= -OH, -NH₂, -CN) yapısının **80T1/T2** formlarının MP2/6-311+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (derece).

	T1- İzomeri			T2- İzomeri		
	-H	-CH ₃	-SiH ₃	-OH	-NH ₂	-CN
Si-Li	2.437	2.438	2.442	2.440	2.436	2.453
Si-Br	2.316	2.315	2.300	2.300	2.306	2.287
Li-Br	3.918	3.950	4.128	3.892	3.879	3.923
Si-C1	1.893	1.901	1.891	1.911	1.901	1.884
Si-C2	1.893	1.898	1.912	1.902	1.909	1.927
C1-C2	1.531	1.526	1.536	1.521	1.524	1.540
C2-X	1.088	1.516	1.844	1.411	1.446	1.432
SiLiBr ^o	33.5	32.8	28.5	33.6	34.0	32.8
C1SiC2 ^o	47.7	47.3	47.6	47.0	47.1	47.6
SiC2X ^o	118.9	121.5	117.2	121.5	121.6	122.4
ν	78.72	75.83	30.30	76.44	72.88	69.35

Tablo A.9: SiC₂H₃RLiBr (R= -H, -OH, -CH₃, -SiH₃, -NH₂ ve -CN) yapısının **80S** formunun MP2/6-311+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (derece).

	S- İzomeri					
	-H	-OH	-CH ₃	-SiH ₃	-NH ₂	-CN
Si-Li	2.446	2.452	2.447	2.453	2.448	2.470
Si-Br	2.547	2.532	2.541	2.546	2.554	2.507
Li-Br	2.337	2.343	2.340	2.340	2.336	2.356
Si-C ₁	1.892	1.904	1.898	1.887	1.897	1.883
Si-C ₂	1.892	1.896	1.899	1.901	1.902	1.927
C ₁ -C ₂	1.529	1.521	1.525	1.538	1.522	1.537
C ₂ -X	1.088	1.419	1.518	1.853	1.453	1.927
SiLiBr ^o	64.2	63.7	64.0	64.1	64.4	62.5
C ₁ SiC ₂ ^o	47.6	47.2	47.3	47.9	47.2	47.5
SiC ₂ X ^o	117.9	116.0	120.4	119.1	112.9	118.9
ν	76.45	64.91	66.74	66.37	64.73	58.51

Tablo A.10: SiC₂H₃RLiBr (R= -H, -OH, -CH₃, -SiH₃, -NH₂ ve -CN) yapısının **80I** formunun MP2/6-311+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan WBİ değerleri.

	I- İzomeri					
	-H	-OH	-CH ₃	-SiH ₃	-NH ₂	-CN
Si-Li	0.021	0.020	0.021	0.020	0.021	0.016
Si-Br	0.477	0.493	0.483	0.486	0.468	0.502
Li-Br	0.307	0.291	0.304	0.307	0.306	0.282
Si-C ₁	0.694	0.698	0.691	0.690	0.694	0.685
Si-C ₂	0.694	0.691	0.669	0.639	0.664	0.554
C ₁ -C ₂	1.046	1.049	1.036	1.040	1.033	1.016
C ₂ -R	0.982	0.921	1.026	0.756	1.018	1.088

Tablo A.11: SiC₂H₃RLiBr (**T1** için R= -H, -CH₃, -SiH₃ ve **T2** için R= -OH, -NH₂, -CN) yapısının **80T1/T2** formlarının MP2/6-311+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan WBİ değerleri.

	T1- İzomeri			T2- İzomeri		
	-H	-CH ₃	-SiH ₃	-OH	-NH ₂	-CN
Si-Li	0.329	0.322	0.297	0.325	0.298	0.296
Si-Br	0.794	0.797	0.822	0.820	0.815	0.848
Li-Br	0.020	0.020	0.019	0.021	0.012	0.020
Si-C ₁	0.827	0.821	0.816	0.806	0.826	0.817
Si-C ₂	0.827	0.797	0.753	0.806	0.799	0.694
C ₁ -C ₂	1.049	1.038	1.040	1.044	1.035	1.007
C ₂ -R	0.939	1.031	0.804	0.928	1.017	1.089

Tablo A.12: SiC₂H₃RLiBr (R= -H, -OH, -CH₃, -SiH₃, -NH₂ ve -CN) yapısının **80S** formunun MP2/6-311+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan WBİ değerleri.

	S- İzomeri					
	-H	-OH	-CH ₃	-SiH ₃	-NH ₂	-CN
Si-Li	0.267	0.256	0.260	0.248	0.258	0.231
Si-Br	0.526	0.533	0.533	0.534	0.513	0.570
Li-Br	0.232	0.226	0.230	0.229	0.232	0.214
Si-C ₁	0.827	0.812	0.821	0.819	0.822	0.824
Si-C ₂	0.827	0.799	0.799	0.770	0.787	0.685
C ₁ -C ₂	1.052	1.044	1.041	1.043	1.039	1.011
C ₂ -R	0.935	0.919	1.030	0.786	1.008	1.088

Tablo A.13: SiC₂H₃RLiBr (R= -H, -OH, -CH₃, -SiH₃, -NH₂ ve -CN) yapısının **80S** formunun MP2/6-311+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan çözücü (Dimetil sülfoksit (DMSO), dietil eter, Aseton ve Tetrahidrofuran (THF)) içerisindeki ve gaz fazındaki enerji değerleri (E, a.u.).

	S- İzomeri					
	-H	-SiH ₃	-CH ₃	-OH	-NH ₂	-CN
Gaz fazı	-2947.333433	-3237.530471	-2986.502474	-3022.400007	-3002.539083	-3039.380725
DMSO	-2947.4381209	-3237.6517019	-2986.6352814	-3022.5145951	-3002.6640256	-3039.4945775
Eter	-2947.4260809	-3237.6395511	-2986.6233479	-3022.501311	-3002.6513483	-3039.4797848
Aseton	-2947.4365245	-3237.6500914	-2986.6336999	-3022.5128379	-3002.6623463	-3039.4926131
THF	-2947.4316378	-3237.6451602	-2986.6288571	-3022.5074507	-3002.6572026	-3039.4866056

Tablo A.14: SiC₂H₃RLiBr (R= -H, -OH, -CH₃, -SiH₃, -NH₂ ve -CN) yapısının **80I** formunun MP2/6-311+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan çözücü (Dimetil sülfoksit (DMSO), dietil eter, Aseton ve Tetrahidrofuran (THF)) içerisindeki ve gaz fazındaki enerji değerleri (E, a.u.).

	I- İzomeri					
	-H	-SiH ₃	-CH ₃	-OH	-NH ₂	-CN
Gaz fazı	-2947.331979	-3237.529050	-2986.501245	-3022.399002	-3002.536302	-3039.375271
DMSO	-2947.4280599	-3237.6414217	-2986.625959	-3022.5049537	-3002.6537421	-3039.4816397
Eter	-2947.4178284	-3237.631078	-2986.6156489	-3022.4936046	-3002.6423821	-3039.4684219
Aseton	-2947.42669	-3237.6400355	-2986.6245755	-3022.5034421	-3002.6522145	-3039.479875
THF	-2947.4225226	-3237.6358211	-2986.6203727	-3022.4988283	-3002.64758	-3039.4744964

Tablo A.15: SiC₂H₃RLiBr (**T1** için R= -H, -CH₃, -SiH₃ ve **T2** için R= -OH, -NH₂, -CN) yapısının **80T1/T2** formlarının MP2/6-311+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan çözücü (Dimetil sülfoksit (DMSO), dietil eter, Aseton ve Tetrahidrofuran (THF)) ve gaz fazındaki enerji değerleri (E, a.u.).

	T1- İzomeri			T2- İzomeri		
	-H	-SiH ₃	-CH ₃	-OH	-NH ₂	-CN
Gaz fazı	-2947.319771	-3237.518699	-2986.489437	-3022.383301	-3002.521214	-3039.366282
DMSO	-2947.444299	-3237.657975	-2986.6418214	-3022.5183927	-3002.6667808	-3039.5018954
Eter	-2947.4273395	-3237.6412385	-2986.6249535	-3022.4999162	-3002.6487718	-3039.4813641
Aseton	-2947.4420534	-3237.6557541	-2986.6395859	-3022.515946	-3002.6643905	-3039.4991562
THF	-2947.4351733	-3237.6489594	-2986.6327409	-3022.5084503	-3002.6570785	-3039.4908044

Tablo A.16: **81** numaralı yapının **G** ve **I** formlarının B3LYP/6-31+G(d,p), MP2/6-31+G(d,p) (altı çizili), M05-2X/6-31+G(d,p) (parantez içinde ve altı çizili) ve M06-2X/6-31+G(d,p) (parantez içinde ve yıldızlı) teori seviyelerinde hesaplanan bağ uzunlukları, açıları, titreşim frekansları ve ZPVE-corrected enerjileri (a.u.). B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan WBİ değerleri (parantez içinde).

X=Ge, Y=Z=C	G- İzomeri	I- İzomeri
X-Li	2.432/2.471/(2.434)/ (2.438)/(0.1278)	2.954/3.086/(3.001)/ (3.026)/(0.0158)
X-Br	2.690/2.640/(2.653)/ (2.663)/(0.5733)	2.676/2.654/(2.652)/ (2.665)/(0.5419)
X-Y	1.979/1.977/(1.966)/ (1.959)/(0.8541)	2.041/2.033/(2.014)/ (2.009)/(0.7346)
X-Z	1.979/1.977/(1.966)/ (1.959)/(0.8541)	2.041/2.033/(2.014)/ (2.009)/(0.7346)
Y-Z	1.518/1.514/(1.508)/ (1.516)/(1.0687)	1.528/1.525/(1.526)/ (1.531)/(1.0614)
Li-Br	2.343/2.394/(2.358)/ (2.349)/(0.1026)	2.312/2.353/(2.327)/ (2.319)/(0.1398)
XLiBr	68.5/65.7/ (67.2)/(67.5)*	59.6/56.4/ (58.0)/(58.0)*
YXZ	45.1/45.0/ (45.0)/(45.5)*	43.9/44.0/ (44.5)/(44.7)*
νX-Br	58.6/62.3/ (60.7)/(68.3)*	53.2/118.3/ (108.8)/(116.3)*
E_{rel}	-4732.889817/-4729.187034/ (-4732.785411)/(-4732.914518)*	-4732.888436/-4729.184404/ (-4732.780087)/(-4732.911533)*

Tablo A.17: **82** numaralı yapının **G** formunun B3LYP/6-31+G(d,p), MP2/6-31+G(d,p) (altı çizili), M05-2X/6-31+G(d,p) (parantez içinde ve altı çizili) ve M06-2X/6-31+G(d,p) (parantez içinde ve yıldızlı) teori seviyelerinde hesaplanan bağ uzunlukları, açıları, titreşim frekansları ve ZPVE-corrected enerjileri (a.u.). B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan WBİ değerleri (parantez içinde).

Y=Ge, X=Z=C	G- İzomeri	I- İzomeri
X-Li	1.952/1.975/(1.955)/(1.947)/(0.0838)	-
X-Br	2.167/2.076/(2.120)/(2.095)/(0.8576)	-
X-Y	1.923/1.927/(1.914)/(1.913)/(0.9149)	-
X-Z	1.539/1.543/(1.536)/(1.546)/(1.0834)	-
Y-Z	1.947/1.949/(1.939)/(1.934)/(0.8559)	-
Li-Br	2.389/2.445/(2.402)/(2.395)/(0.0700)	-
XLiBr	58.8/54.8/(57.1)/(56.5)*	-
YXZ	67.4/64.3/(67.3)/(67.0)*	-
νX-Br	118.2/135.7/(135.7)/(136.8)*	-
E_{rel}	-4732.791833/-4729.085543/ (-4732.679886)/(-4732.816298)*	-

Tablo A.18: 83 numaralı yapının **G** ve **I** formlarının B3LYP/6–31+G(d,p), MP2/6–31+G(d,p) (altı çizili), M05–2X/6–31+G(d,p) (parantez içinde ve altı çizili) ve M06–2X/6–31+G(d,p) (parantez içinde ve yıldızlı) teori seviyelerinde hesaplanan bağ uzunlukları, açıları, titreşim frekansları ve ZPVE–corrected enerjileri (a.u.). B3LYP/6–31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan WBİ değerleri (parantez içinde).

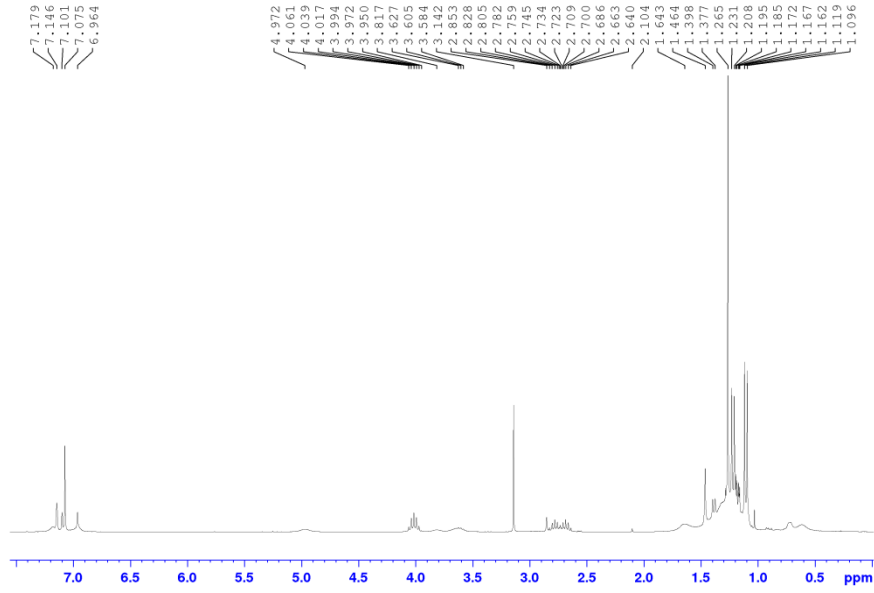
X=Y=Ge Z=C	G- İzomeri	I- İzomeri
X–Li	2.452/2.492/(2.453)/ (2.455)*(0.1203)	3.066/3.145/(3.082)/ (3.093)*(0.0164)
X–Br	2.649/2.609/(2.618)/ (2.626)*(0.6190)	2.605/2.591/(2.586)/ (2.592)*(0.6053)
X–Y	2.421/2.428/(2.399)/ (2.403)*(0.9664)	2.549/2.529/(2.516)/ (2.516)*(0.7543)
X–Z	2.011/2.008/(1.993)/ (1.993)*(0.8511)	2.017/2.022/(1.994)/ (1.999)*(0.7629)
Y–Z	1.955/1.955/(1.945)/ (1.946)*(0.8847)	2.010/2.002/(1.997)/ (1.996)*(0.8242)
Li–Br	2.361/2.409/(2.372)/ (2.365)*(0.963)	2.372/2.392/(2.367)/ (2.361)*(0.1226)
XLiBr	66.7/64.3/ (65.7)/(65.9)*	55.5/53.7/ (54.7)/(54.7)*
YXZ	51.3/51.2/ (51.5)/(51.5)*	50.6/50.7/ (50.9)/(50.9)*
ν X–Br	51.9/53.0/ (50.1)/(52.4)*	90.8/95.4/ (94.9)/(94.9)*
E _{rel}	–6769.811398/–6764.558682/ (–6769.637076)/(–6769.853108)*	–6769.823144/–6764.568341/ (–6769.645089)/(–6769.862421)*

Tablo A.19: 84 numaralı yapının **G** formunun B3LYP/6–31+G(d,p), MP2/6–31+G(d,p) (altı çizili), M05–2X/6–31+G(d,p) (parantez içinde ve altı çizili) ve M06–2X/6–31+G(d,p) (parantez içinde ve yıldızlı) teori seviyelerinde hesaplanan bağ uzunlukları, açıları, titreşim frekansları ve ZPVE–corrected enerjileri (a.u.). B3LYP/6–31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan WBİ değerleri (parantez içinde).

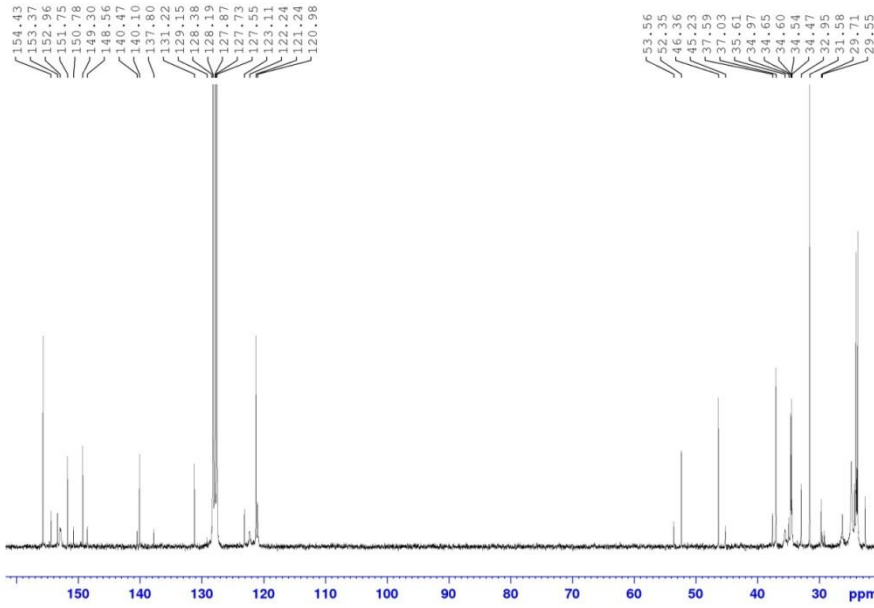
Y=Z=Ge, X=C	G- İzomeri	I- İzomeri
X–Li	1.937/1.965/(1.939)/(1.932)*(0.0702)	–
X–Br	2.120/2.056/(2.082)/(2.065)*(0.9148)	–
X–Y	1.969/1.968/(1.960)/(1.959)*(0.8994)	–
X–Z	1.969/1.968/(1.960)/(1.959)*(0.8994)	–
Y–Z	2.355/2.367/(2.341)/(2.346)*(0.9482)	–
Li–Br	2.434/2.507/(2.459)/(2.448)*(0.0570)	–
XLiBr	56.6/53.0/(54.9)/(54.7)*	–
YXZ	73.4/73.9/(73.3)/(73.5)*	–
ν X–Br	32.4/–40.7/(–28.0)/(–16.6)*	–
E _{rel}	–6769.721276/–6764.466746/ (–6769.540773)/(–6769.764006)*	–

Tablo A.20: 85 numaralı yapının **G** ve **I** formlarının B3LYP/6-31+G(d,p), MP2/6-31+G(d,p) (altı çizili), M05-2X/6-31+G(d,p) (parantez içinde ve altı çizili) ve M06-2X/6-31+G(d,p) (parantez içinde ve yıldızlı) teori seviyelerinde hesaplanan bağ uzunlukları, açıları, titreşim frekansları ve ZPVE-corrected enerjileri (a.u.). B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan WBİ değerleri (parantez içinde).

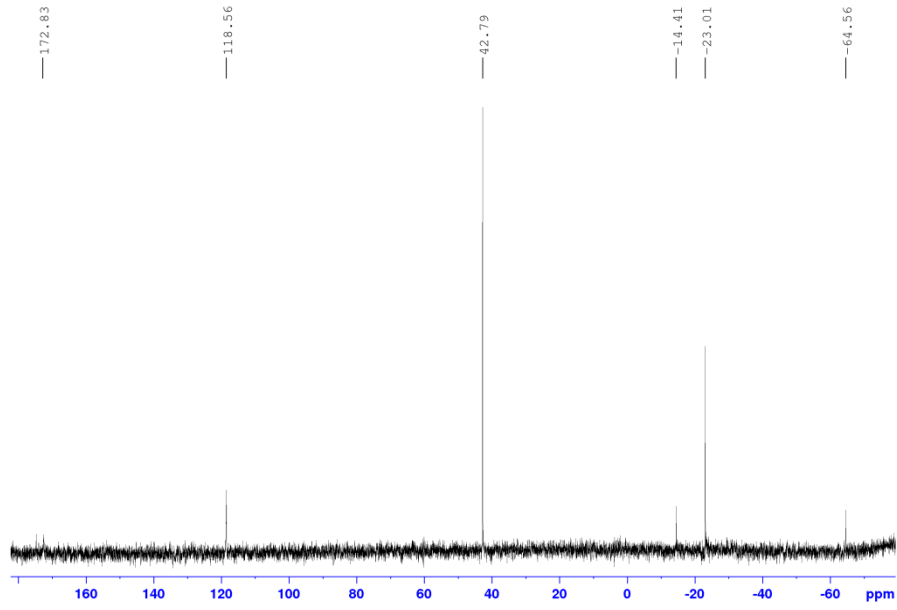
X=Y=Z=Ge	G- İzomeri	I- İzomeri
X-Li	2.463/ <u>2.505</u> /(2.462)/ (2.464)*/(0.1135)	3.483/ <u>3.590</u> /(3.516)/ (3.539)*/(0.0181)
X-Br	2.634/ <u>2.608</u> /(2.612)/ (2.618)*/(0.6509)	2.614/ <u>2.595</u> /(2.598)/ (2.599)*/(0.6105)
X-Y	2.498/ <u>2.503</u> /(2.468)/ (2.473)*/(0.9682)	2.554/ <u>2.553</u> /(2.517)/ (2.523)*/(0.8755)
X-Z	2.498/ <u>2.503</u> /(2.468)/ (2.473)*/(0.9682)	2.554/ <u>2.553</u> /(2.517)/ (2.523)*/(0.8755)
Y-Z	2.414/ <u>2.424</u> /(2.391)/ (2.399)*/(0.9933)	2.476/ <u>2.483</u> /(2.446)/ (2.453)*/(0.9922)
Li-Br	2.374/ <u>2.422</u> /(2.385)/ (2.379)*/(0.0908)	2.415/ <u>2.444</u> /(2.415)/ (2.408)*/(0.1055)
XLiBr	65.9/ <u>63.8</u> / (65.1)/(65.4)*	48.5/ <u>46.2</u> / (47.6)/(47.2)*
YXZ	57.7/ <u>57.9</u> / (57.9)/(58.0)*	58.0/ <u>57.2</u> / (58.1)/(58.1)*
νX-Br	24.4/ <u>12.3</u> / (-12.5)/(12.0)*	92.7/ <u>97.1</u> / (98.3)/(98.5)*
E_{rel}	-8806.748095/ <u>-8799.944510</u> / (-8806.504393)/(-8806.803091)*	-8806.761597/ <u>-8799.957833</u> / (-8806.514978)/(-8806.814848)*



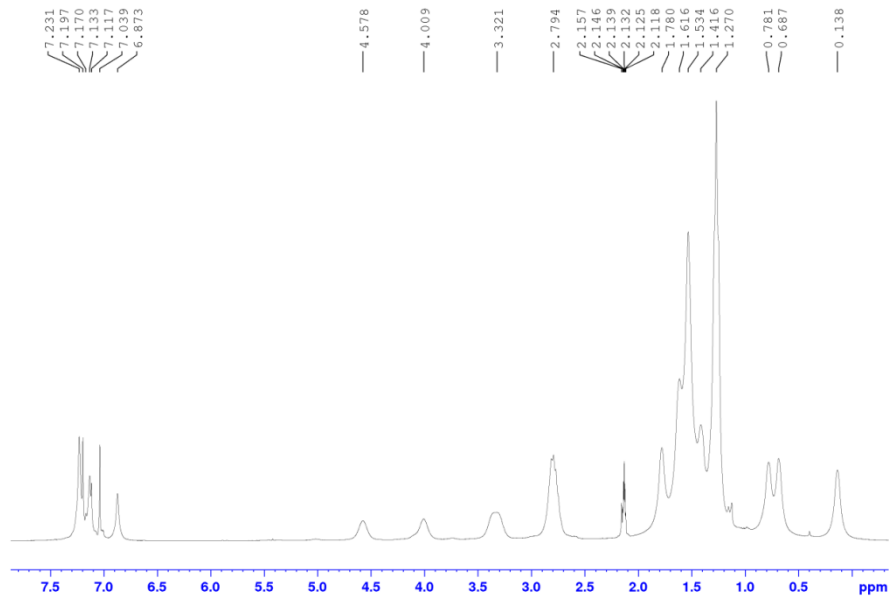
Şekil A. 1: 105 numaralı yapının 6 ve 62 numaralı yapılarla denge halindeki ^1H NMR spektrumu (C_6D_6 , 300 K).



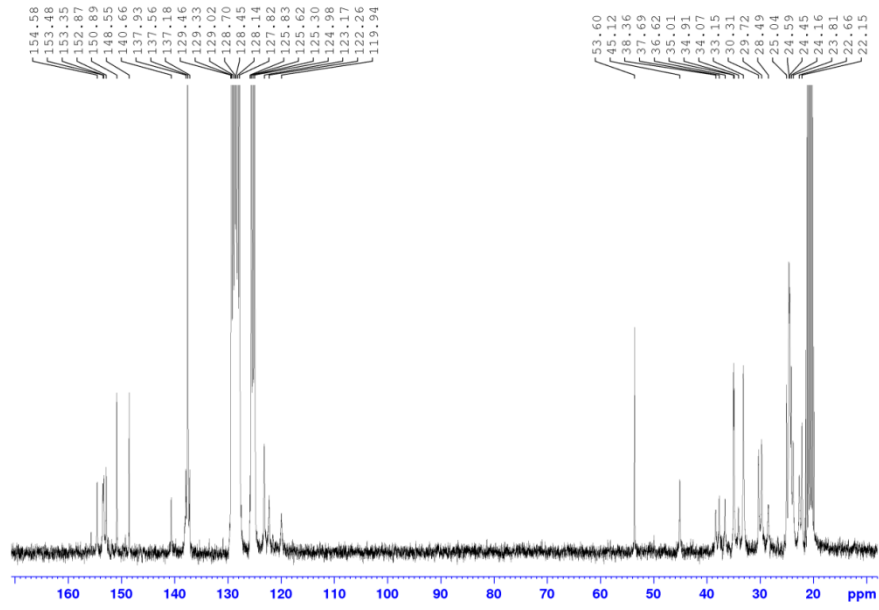
Şekil A. 2: 105 numaralı yapının 6 ve 62 numaralı yapılarla denge halindeki ^{13}C NMR spektrumu (C_6D_6 , 300 K).



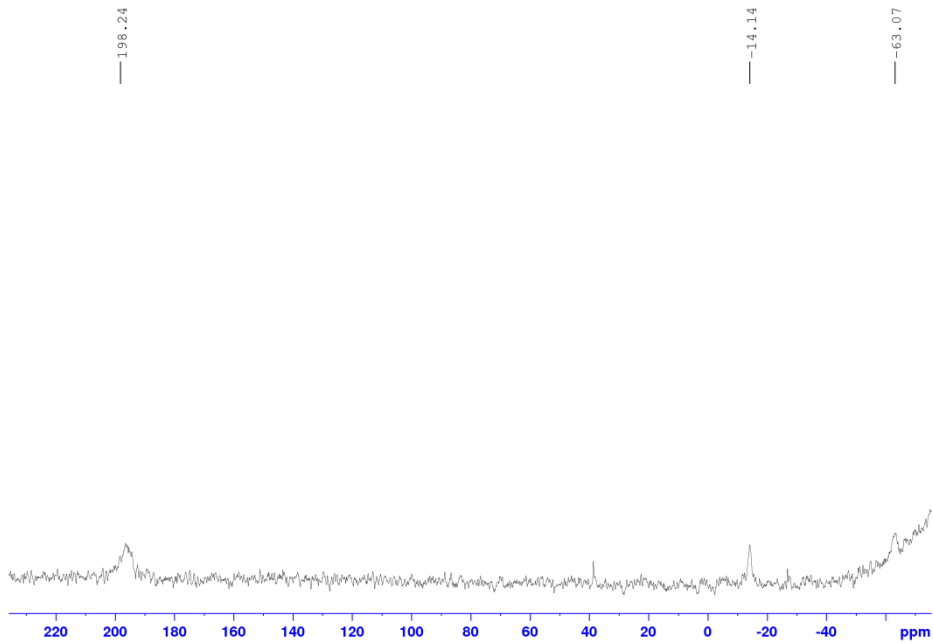
Şekil A. 3: 105 numaralı yapının 6 ve 62 numaralı yapılarla denge halindeki ²⁹Si NMR spektrumu (C₆D₆, 300 K).



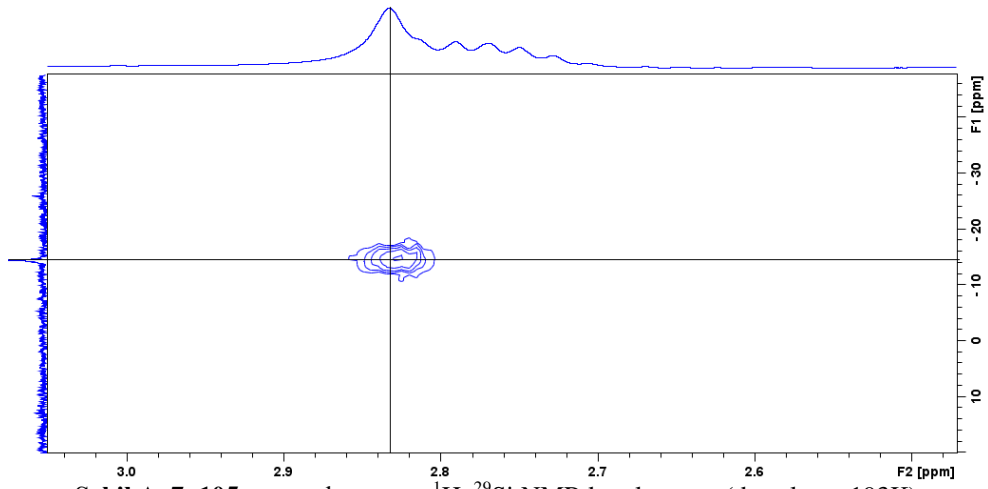
Şekil A. 4: 105 numaralı yapının ¹H NMR spektrumu (d₈-toluen, 193K).



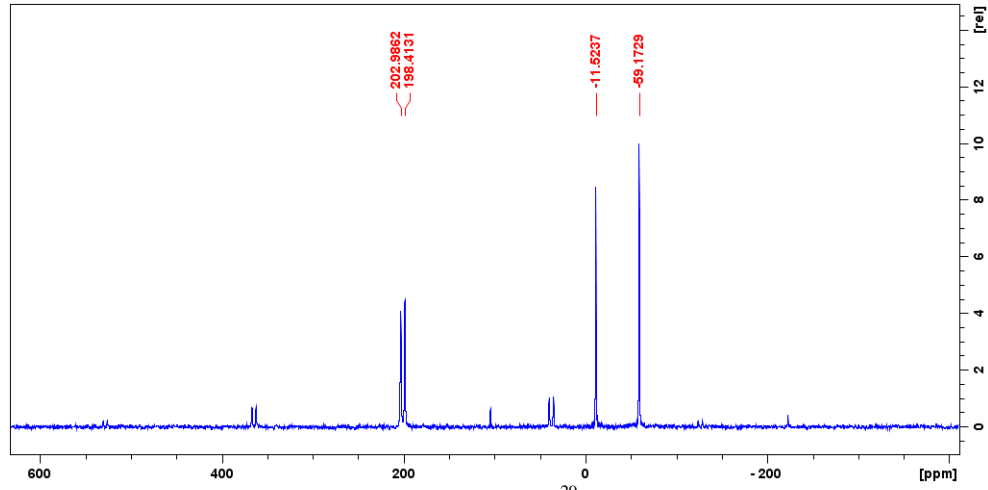
Şekil A. 5: 105 numaralı yapının ^{13}C NMR spektrumu (d_8 -toluen, 193K).



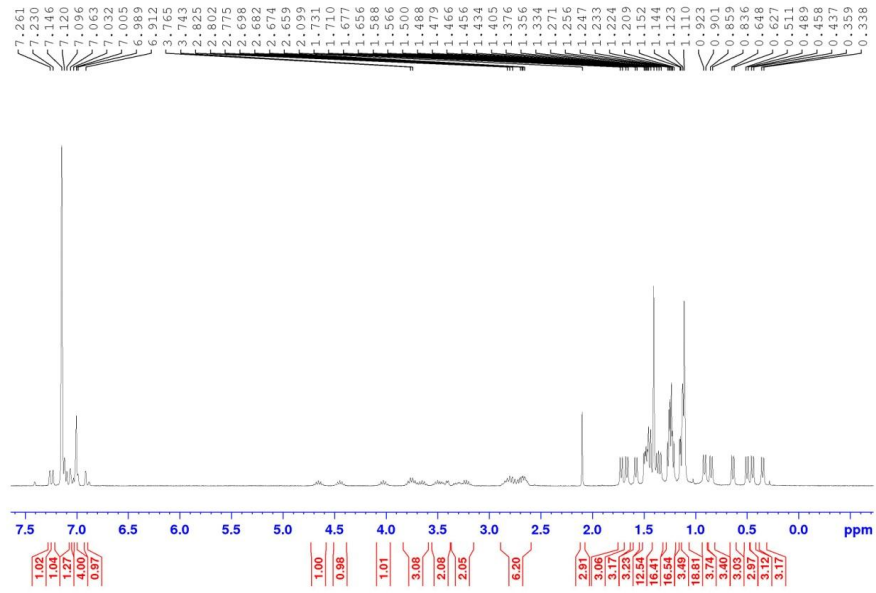
Şekil A. 6: 105 numaralı yapının ^{29}Si NMR spektrumu (d_8 -toluen, 193K).



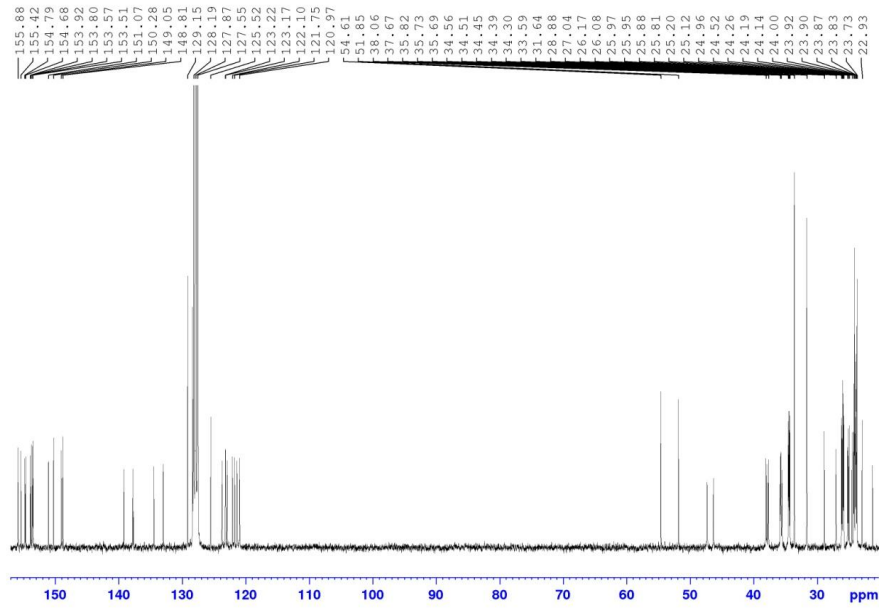
Şekil A. 7: 105 numaralı yapının ^1H - ^{29}Si NMR korelasyonu (d_8 -toluen, 193K).



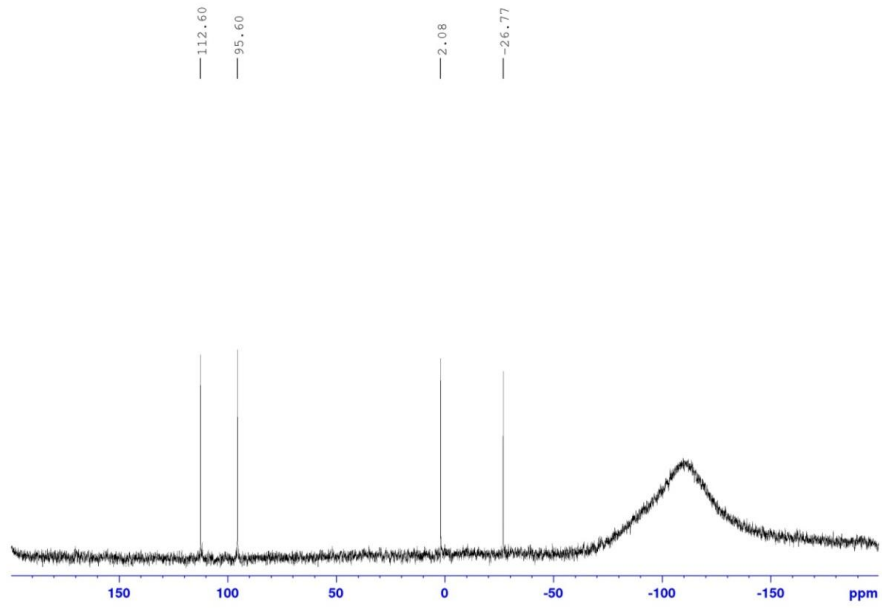
Şekil A. 8: 105 numaralı yapının katı hal ^{29}Si NMR spektrumu (300 K).



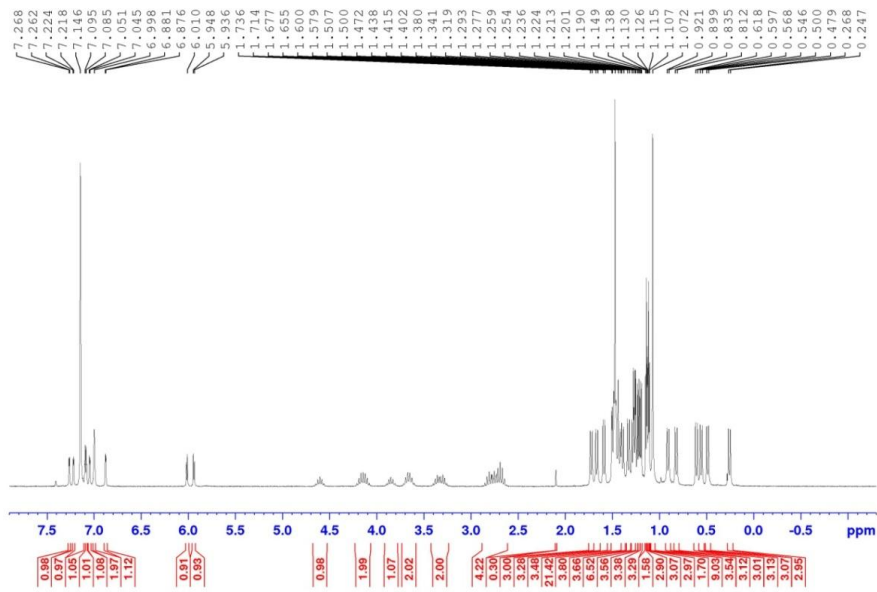
Şekil A. 9: 106 numaralı yapının ^1H NMR spektrumu (C_6D_6 , 300 K).



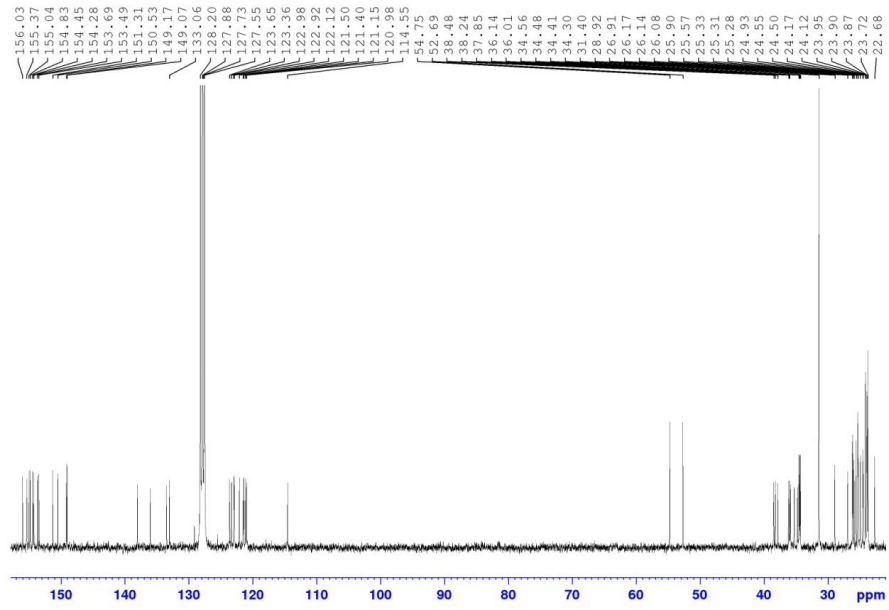
Şekil A. 10: 106 numaralı yapının ^{13}C NMR spektrumu (C_6D_6 , 300 K).



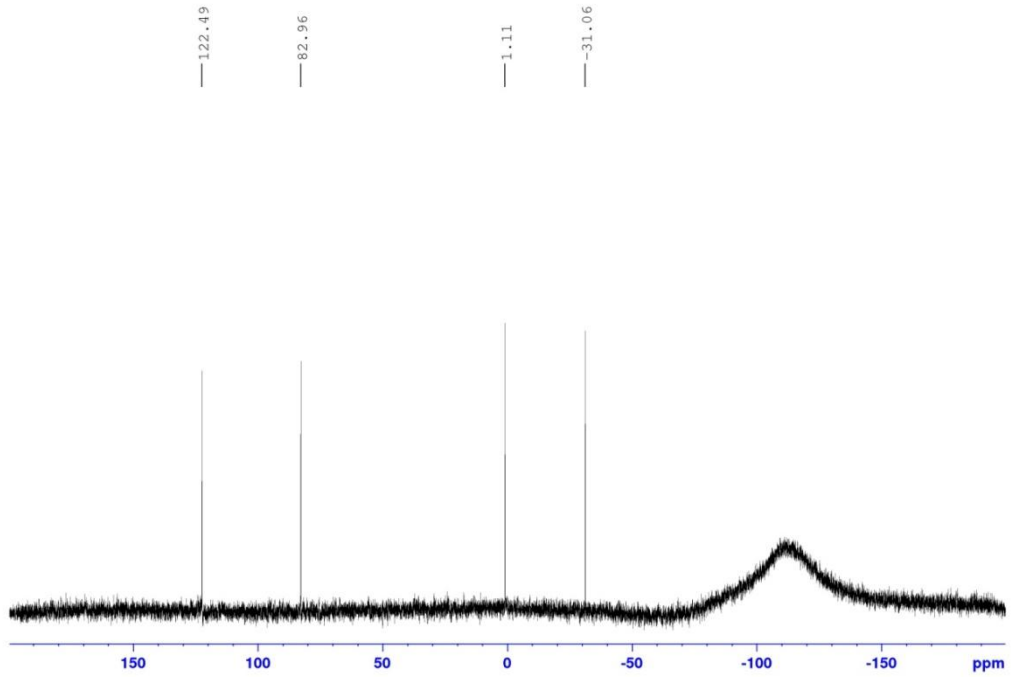
Şekil A. 11: 106 numaralı yapının ^{29}Si NMR spektrumu (C_6D_6 , 300 K).



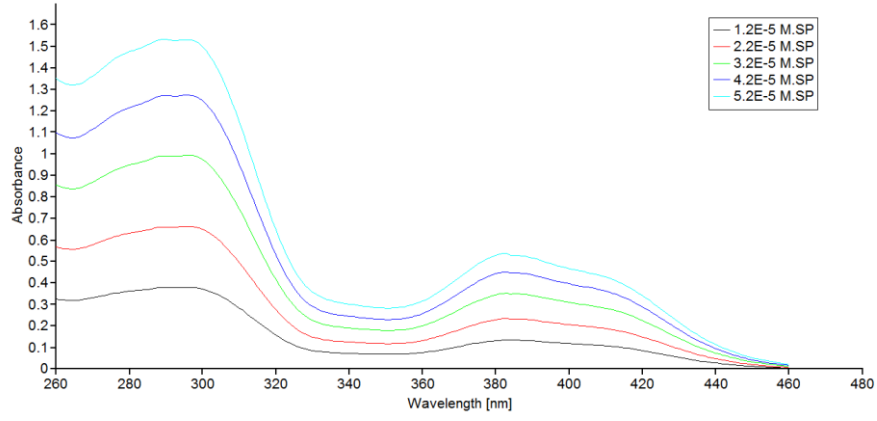
Şekil A. 12: 107 numaralı yapının ^1H NMR spektrumu (C_6D_6 , 300 K).



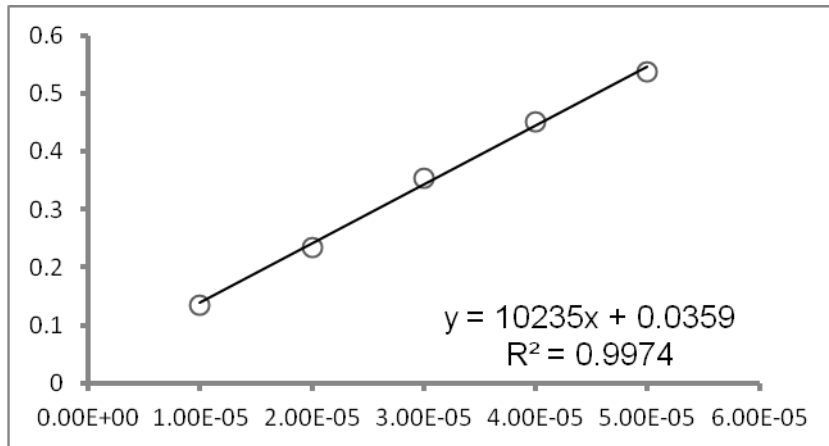
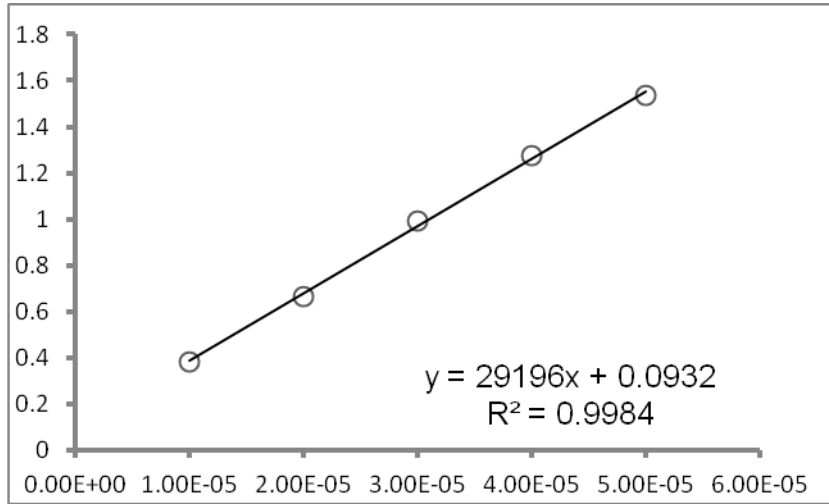
Şekil A. 13: 107 numaralı yapının ^{13}C NMR spektrumu (C_6D_6 , 300 K).



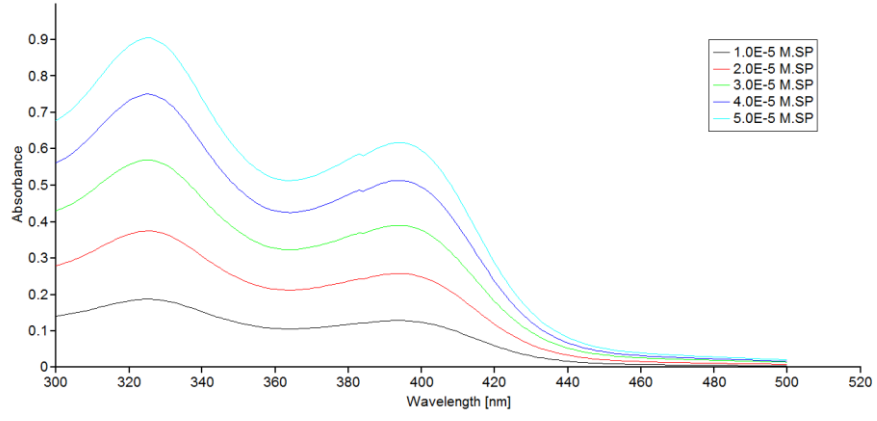
Şekil A. 14: 107 numaralı yapının ^{29}Si NMR spektrumu (C_6D_6 , 300 K).



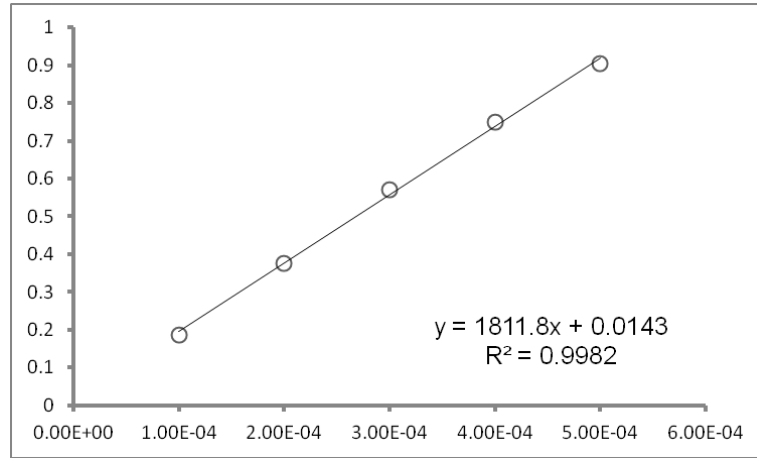
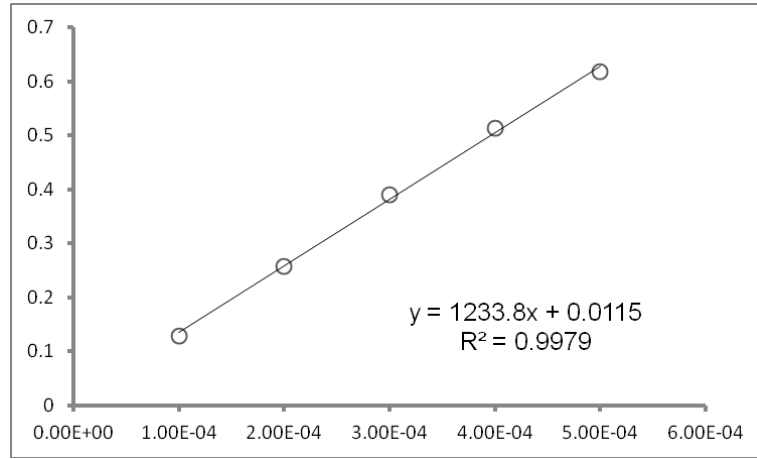
Şekil A. 15: 106 numaralı yapının UV-Vis spektrumu.



Şekil A. 16: 106 numaralı yapının UV-Vis spektrumu sonucunda konsantrasyona karşı absorpsiyon korelasyonları.



Şekil A. 17: 107 numaralı yapının UV-Vis spektrumu.



Şekil A. 18: 107 numaralı yapının UV-Vis spektrumu sonucunda konsantrasyona karşı absorpsiyon korelasyonları.

Tablo A.21: 105 numaralı yapının X-ray verileri.

Empirical formula	C70 H114 N2 Si4	
Formula weight	1095.99	
Temperature	152(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 25.4507(11) Å	α = 90°.
	b = 22.7428(9) Å	β = 90.924(2)°.
	c = 23.5857(10) Å	γ = 90°.
Volume	13650.1(10) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.067 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.126 mm ⁻¹	
F(000)	4832	
Crystal size	0.500 x 0.289 x 0.150 mm ³	
Theta range for data collection	1.201 to 27.253°	
Index ranges	-32 ≤ h ≤ 32, -29 ≤ k ≤ 29, -28 ≤ l ≤ 30	
Reflections collected	221851	
Independent reflections	30360 [R(int) = 0.0921]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7455 and 0.6716	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	30360 / 42 / 1472	
Goodness-of-fit on F ²	1.083	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0908, wR2 = 0.2096	
R indices (all data)	R1 = 0.1378, wR2 = 0.2358	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.879 and -0.551 e.Å ⁻³	

Tablo A.22: 106 numaralı yapının X-ray verileri.

Empirical formula	C77 H122 N2 Si4
Formula weight	1188.12
Temperature	143(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 21.3045(11) Å α = 90°. b = 14.2954(7) Å β = 8.5585(16)°. c = 24.2974(12) Å γ = 90°.
Volume	7317.5(6) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.078 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.122 mm ⁻¹
F(000)	2616
Crystal size	0.662 x 0.315 x 0.146 mm ³
Theta range for data collection	1.658 to 27.132°.
Index ranges	-27 ≤ h ≤ 21, -12 ≤ k ≤ 18, -30 ≤ l ≤ 31
Reflections collected	58967
Independent reflections	16111 [R(int) = 0.0466]
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7455 and 0.6345
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	16111 / 9 / 1199
Goodness-of-fit on F ²	1.115
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0600, wR2 = 0.1138
R indices (all data)	R1 = 0.0949, wR2 = 0.1269
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.647 and -0.498 e.Å ⁻³

Tablo A.23: 107 numaralı yapının X–ray verileri.

Identification code	sh3606	
Empirical formula	C70 H111 N2 Si4	
Formula weight	1092.96	
Temperature	142(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 14.3312(6) Å	$\alpha = 76.002(2)^\circ$
	b = 14.5090(6) Å	$\beta = 75.523(2)^\circ$
	c = 18.7640(7) Å	$\gamma = 67.328(2)^\circ$
Volume	3439.3(2) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.055 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.125 mm ⁻¹	
F(000)	1202	
Crystal size	0.809 x 0.749 x 0.200 mm ³	
Theta range for data collection	1.542 to 30.613°	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 20, -20 ≤ k ≤ 20, -26 ≤ l ≤ 26	
Reflections collected	77627	
Independent reflections	20965 [R(int) = 0.0381]	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7461 and 0.7037	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	20965 / 132 / 786	
Goodness-of-fit on F ²	1.028	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0478, wR2 = 0.1188	
R indices (all data)	R1 = 0.0779, wR2 = 0.1348	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.810 and -0.326 e.Å ⁻³	