

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



**SİLASİKLOPROPİLİDEN-SİLAALLEN DÜZENLENMESİNE
BAĞLI GRUP VE ÇÖZÜCÜ ETKİSİNİN HESAPSAL
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

OSMAN ŞASI

BALIKESİR, HAZİRAN - 2016

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



**SİLASİKLOPROPİLİDEN-SİLAALLEN DÜZENLENMESİNE
BAĞLI GRUP VE ÇÖZÜCÜ ETKİSİNİN HESAPSAL
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

OSMAN ŞASI

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Akın AZİZOĞLU (Tez Danışmanı)

Prof. Dr. Turgut KILIÇ

Doç. Dr. Mehmet Sabih ÖZER

BALIKESİR, HAZİRAN - 2016

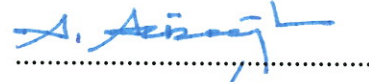
KABUL VE ONAY SAYFASI

Osman ŞASI tarafından hazırlanan “SİLASİKLOPROPİLİDEN-SİLAALLEN DÜZENLENMESİNE BAĞLI GRUP VE ÇÖZÜCÜ ETKİSİNİN HESAPSAL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 21.06.2016 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof Dr. Akın AZİZOĞLU



Üye
Prof. Dr. Turgut KILIÇ



Üye
Doç Dr. Mehmet Sabih ÖZER



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 Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2015/205 nolu proje ve Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu tarafından KBAG 212T049 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

SİLASİKLOPROPİLİDEN-SİLAALLEN DÜZENLENMESİNE BAĞLI GRUP VE ÇÖZÜCÜ ETKİSİNİN HESAPSAL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

OSMAN ŞASI

BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. AKIN AZİZOĞLU)

BALIKESİR, HAZİRAN - 2016

YFT ve ab initio hesaplamaları yardımı ile süstitüe (R= -CF₃, -CN, -CH₃, -H, -NH₂, -OCH₃, -OH, -SiH₃) 1-bromo-1-lityo siliran ve 2-bromo-2-lityo-siliran bileşiklerinin ilgili 2-silaallen ve 1-silaallen yapılarına halka açılmaları esnasında oluşan ara ürün ve geçiş yapıları incelenmiştir. Halka açılma adımı için bilinen iki ana reaksiyon yolu vardır. Bunlardan birincisi, halka açılma reaksiyonu tek bir geçiş yapısı (**TS3**) üzerinden gerçekleşir (tek basamak, konserted). Diğeri ise, reaksiyon serbest silasiklopropiliden-LiBr kompleksi (**15**) üzerinden kademeli olarak gerçekleşir (basamak basamak, stepwise). Her iki durumda da süstitüent pozisyonu, reaksiyon yolunu belirler.

B3LYP/6-31+G(d,p), M06/6-31+G(d,p) ve MP2/6-31+G(d,p) teori seviyelerinde yapılan hesaplamalar sonucu **13a-h** yapısının halka açılma reaksiyonunun iki yol ile de (tek basamak ve basamak basamak) gerçekleşebileceğini saptanmıştır (-H, -CH₃ ve -SiH₃ hariç) ve bu reaksiyon yollarının yüksek enerji bariyerlerine sahip olduğunu bulunmuştur. Bu sonuçların aksine **14a-h** yapısının izomerizasyonu için enerji bariyerleri oldukça düşük bulunmuştur.

Ayrıca implicit (CPCM) ve explicit solvasyon modelleri kullanılarak halka açılma reaksiyonuna çözücü etkisi de incelenmiştir. Enerji bariyerlerinin ise gaz fazında yapılan hesaplamalara göre küçük bir fark ile daha fazla olduğu saptanmıştır.

Son olarak, B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde yapılan hesaplamalar sonucu olarak Dimer 14 (**14-Dim**) yapısının halka açılma reaksiyonunun enerji bariyeri de 3.7kcal/mol olarak saptanmıştır.

ANAHTAR KELİMELEER: Silaallen, Silasiklopropiliden, süstitüent etkisi, çözücü etkisi, dimerizasyon etkisi, reaksiyon mekanizması.

ABSTRACT

COMPUTATIONAL INVESTIGATION OF THE SUBSTITUENT AND SOLVENT EFFECT TO REARRANGEMENT OF SILACYCLOPROPYLIDENE-SILAALLENE

MSC THESIS

OSMAN ŞASI

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR: PROF. DR. AKIN AZIZOĞLU)

BALIKESİR, JUNE 2016

Density functional theory and ab initio quantum mechanical calculations elucidated the ring-opening of substituted ($R = -CF_3, -CN, -CH_3, -H, -NH_2, -OCH_3, -OH, -SiH_3$) 1-bromo-1-lithiosiliranes and 2-bromo-2-lithiosiliranes to 2-silaallenes and 1-silaallenes, respectively. Formally, two main reaction routes involving ring-opening step are existed. In the first pathway, the ring-opening reaction can take place through a single transition state (**TS3**). On the other hand, the reaction may either proceed in a stepwise fashion with the intermediacy of a free silacyclopopylidene-LiBr complex (**15**). In both cases, the position of the substituents determines the route of the reaction.

Here we propose that the ring-opening of **13a-h** to corresponding LiBr complexes of 2-silaallenes can proceed in both concerted and stepwise mechanism except for $-H, -CH_3,$ and $-SiH_3,$ and we further demonstrate that the concerted and stepwise ring-opening mechanisms of **13a-h** have high activation energy barriers in order to open the silacyclopopylidene rings and to generate corresponding LiBr complexes of 2-silaallenes. In contrasts, the activation energy barriers for the isomerization of **14a-h** to the LiBr complexes of 1-silaallenes was determined to be low at the B3LYP/6-31+G(d,p), M06/6-31+G(d,p), and MP2/6-31+G(d,p) levels.

Moreover, we have also investigated solvent effect on the unsubstituted models using both implicit (CPCM) and explicit solvation models. The energy barriers of the solvated models are found to be little higher than results of gas phase calculations.

Additionally, the ring opening of dimer **14(14-Dim)** is also calculated for the ring-opening mechanism with the energy barrier of 3.7 kcal/mol at B3LYP/6-31+G(d,p) level of theory.

KEYWORDS: Silaallene, Silacyclopopylidene, substituent effects, solvent effect, dimerization effect, reaction mechanism.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
TABLO LİSTESİ	v
SEMBOL LİSTESİ.....	viii
ÖNSÖZ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Karben ve Karbenoid Yapıları.....	1
1.2 Allenler ve Genel Yapısı	3
1.2.1 Allen Bileşiklerinin Sentezi	5
1.2.1.1 β -eliminasyonu.....	5
1.2.1.2 Doering-Moore-Skattebol Reaksiyonu	6
1.3 Silaallen Yapıları.....	8
1.3.1 1-Silaallen ve Türevleri	9
1.3.2 2-Silaallen ve Türevleri	11
2. KUANTUM KİMYASAL YÖNTEMLER.....	13
2.1 Hesaplamalı Kimya	13
2.1.1 Hesaplamalı Kimyanın Tarihi.....	14
2.1.2 Yarı Deneysel (semi-empirik) Yöntemler	15
2.1.3 Ab-initio Yöntemleri.....	15
2.1.3.1 Hartree-Fock Yöntemi (HF).....	16
2.1.3.2 Yoğunluk Fonksiyonelleri Teorisi (YFT / DFT)	17
2.1.3.3 Elektron Korelasyon Yöntemi	17
2.1.4 İntrinsik Reaksiyon Koordinatı (IRC)	18
2.1.5 Çözücü Etkisinin Modellenmesi.....	18
2.1.6 Temel Setler (Basis Set)	18
2.1.7 pEDA ve sEDA (π ve σ Elektron Donör-Akseptör).....	19
3. ARAÇLAR VE YÖNTEMLER	21
3.1 Kullanılan Bilgisayar Donanımları.....	21
4. SONUÇ VE ÖNERİLER	22
5. KAYNAKLAR.....	37
6. EKLER.....	47

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1	:Karbenin elektronik konfigürasyonları	1
Şekil 1.2	:Karbenoid yapısı	2
Şekil 1.3	:Schleyer 1984 kararlılık sırası: Li, Na, K	2
Şekil 1.4	:Seebach -100 °C 'de incelenen karbenoid yapıları.....	3
Şekil 1.5	:Allen molekülünün genel gösterimi.....	3
Şekil 1.6	:Dienlerin sınıflandırmaları.....	4
Şekil 1.7	:Allen Molekülünün π -bağı.....	5
Şekil 1.8	: β -eliminasyonu.....	6
Şekil 1.9	:Doering-Moore-Skattebol Reaksiyonu	6
Şekil 1.10	:Karbenoid Bileşiklerinin Halka açılma reaksiyonu	7
Şekil 1.11	:Silasiklopropiliden-silaallen düzenlenmesine yönelik çalışma.....	8
Şekil 1.12	:1-bromo-1lityosiklopropan molekülünün dimerizasyon ve halka açılma reaksiyonu	8
Şekil 1.13	:Tetrasilabuta-1,3-dien, trisilaallen ve disiline yapıları	9
Şekil 1.14	:Optimize edilen linear 1-silaallen molekülünün geometrik yapısı	9
Şekil 1.15	:West ve grubu tarafından sentezlenen 1-silaallen	10
Şekil 1.16	:Dehalonegatif intermoleküler karbometalasyon eliminasyon metodu.....	11
Şekil 1.17	:Optimize edilen 2-Silaallen molekülünün geometrik yapısı.....	11
Şekil 1.18	:Optimize edilmiş 1-Siliraniliden ve 2-Silaallen yapıları	12
Şekil 4.1	:13a-h ve 14a-h yapılarının sırasıyla 2-silaallen ve 1-silaallen yapılarına halka açılma mekanizması.	22
Şekil 4.2	:MP2/6-31+G(d,p) teori seviyelerinde optimize edilen C ₂ H ₄ SiLiBr formları (S,I ve T) ve bağıl enerjileri	23
Şekil 4.3	:İzomerlerin gösterimi (13, 14, 16 ve 17)	24
Şekil 4.4	:16a-h ve 17a-h yapılarının sırasıyla 2-silaallen ve 1-silaallen yapılarına halka açılma reaksiyonu	27
Şekil 4.5	:Optimize edilen singlet 1-silaallen (19d) ve triplet 1-silaallen (18d) yapıları. B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	30
Şekil 4.6	:1-silaallen (C üzerinde) ve 1-silaallen (Si üzerinde) türevlerinin sEDA ve pEDA değerlerinin lineer korelasyon grafikleri.	32
Şekil 4.7	:1-silaallen (C üzerinde veya Si üzerinde) ve 2-silaallen türevlerinin sEDA değerlerinin arasındaki lineer korelasyon grafikleri.	33
Şekil 4.8	:İmplicit solvasyon reaksiyon modeli enerjileri.....	34
Şekil 4.9	:Explicit solvasyon reaksiyon modeli	35
Şekil 4.10	:6-Dim yapısının halka açılma reaksiyon modeli	35

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 4.1	:13 ¹ a-h yapısına ait stepwise ve konserted izomerizasyonu için B3LYP/6-31+G(d,p), M06/6-31+G(d,p) ve MP2/6-31+G(d,p) teori seviyelerinde hesaplanan enerji bariyerleri.....	25
Tablo 4.2	:14a-h yapısına ait konserted izomerizasyonu için B3LYP/6-31+G(d,p), M06/6-31+G(d,p) ve MP2/6-31+G(d,p) teori seviyelerinde hesaplanan enerji bariyerleri.	27
Tablo 4.3	:16a-h ve 17a-h yapılarının halka açılma izomerizasyonu için B3LYP/6-31+G(d,p), M06/6-31+G(d,p) ve MP2/6-31+G(d,p) (altı çizili) teori seviyelerinde hesaplanan enerji bariyerleri.	29
Tablo 4.4	:1-silaallen ve 2-silaallen yapılarına ait karbon ve silikon atomlarının orbital popülasyonu ve silaallen türevleri için sEDA değerleri.	31
Tablo 5.5	:1-silaallen ve 2-silaallen yapılarına ait karbon ve silikon atomlarının orbital popülasyonu ve silaallen türevleri için pEDA değerleri.	31
Tablo A.1	:B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan 13a-h yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece).....	47
Tablo A.2	:B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan TS1a-h yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece).....	47
Tablo A.3	:B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan 15a-h yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece).....	48
Tablo A.4	:B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan TS2a-h yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece).....	48
Tablo A.5	:B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan TS3(13)a-h yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece).....	48
Tablo A.6	:M06/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan 13a-h yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece).....	49
Tablo A.7	:M06/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan TS1a-h yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece).....	49
Tablo A.8	:M06/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan 15a-h yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece).....	49
Tablo A.9	:M06/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan TS2a-h yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece).....	50
Tablo A.10	:M06/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan TS3(13)a-h yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece).....	50

Tablo A.11: MP2/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan 13a-h yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece).....	50
Tablo A.12: MP2/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan TS1a-h yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece).....	51
Tablo A.13: MP2/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan 15a-h yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece).....	51
Tablo A.14: MP2/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan TS2a-h yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece).....	51
Tablo A.15: MP2/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan TS3(13)a-h yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece).....	52
Tablo A.16: B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan 14a-h yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece).....	52
Tablo A.17: B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan TS3(14)a-h yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece).....	52
Tablo A.18: M06/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan 14a-h yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece).....	53
Tablo A.19: M06/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan TS3(14)a-h yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece).....	53
Tablo A.20: MP2/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan 14a-h yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece).....	53
Tablo A.21: MP2/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan TS3(14)a-h yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece).....	54
Tablo A.22: B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan 16a-h yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece).....	54
Tablo A.23: B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan TS4(16)a-h yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece).....	54
Tablo A.24: M06/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan 16a-h yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece).....	55
Tablo A.25: M06/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan TS4(16)a-h yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece).....	55
Tablo A.26: MP2/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan 16a-h yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece).....	55

Tablo A.27: MP2/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan TS4(16)a-h yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece).....	55
Tablo A.28: B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan 17a-h yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece).....	56
Tablo A.29: B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan TS4(17)a-h yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece).....	56
Tablo A.30: M06/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan 17a-h yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece).....	56
Tablo A.31: M06/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan TS4(17)a-h yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece).....	56
Tablo A.32: MP2/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan 17a-h yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece).....	57
Tablo A.33: MP2/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan TS4(17)a-h yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece).....	57

SEMBOL LİSTESİ

HF	:	Hartree-Fock
B3LYP	:	Becke 3 parametre fonksiyoneli ve Lee, Yang, Parr korelasyon fonksiyoneli
DFT	:	Density functional theory
MP2	:	Moller Pleset (ikinci dereceden)
IRC	:	İntrinsik Reaksiyon Koordinatı
GY	:	Geçiş yapısı
CPCM	:	Conductor-like polarize continuum modeli
sEDA	:	α elektron donör akseptör
pEDA	:	π elektron donör akseptör
YFT	:	Yoğunluk fonksiyonel teorisi

ÖNSÖZ

Bu çalışma süresince, konunun belirlenmesinden bitimine kadar tüm aşamalarda bilgi ve deneyiminden yararlandığım danışman hocam Sayın Prof. Dr. Akın AZİZOĞLU' na sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, tez çalışmam sırasında tüm konularda desteğini esirgemeyen Dr. Cem Burak YILDIZ'a şükranlarımı sunarım.

TÜBİTAK ve Balıkesir Üniversitesi kurumlarına desteklerinden ötürü teşekkür ederim.

Aynı zamanda bana manevi desteğini esirgemeyen babam Recep ŞASI, annem Zeliha ŞASI, sevgili kardeşlerim Yeliz ŞASI ve Filiz KIZILÇAOĞLU' na teşekkür ederim. Ayrıca, bütün yakın ilgi ve anlayışından dolayı nişanlım Selin DÜLGER' e teşekkür ediyorum.

Halen çalışmalarına devam etmekte olan arkadaşlarıma başarılar dilerim.

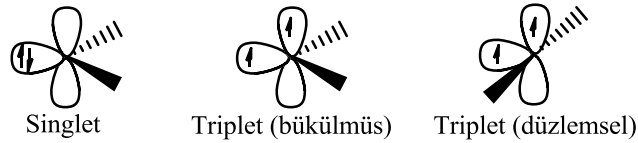
Haziran, 2016

Osman ŞASI

1. GİRİŞ

1.1 Karben ve Karbenoid Yapıları

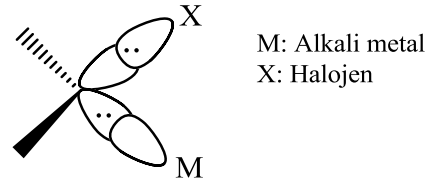
Karbenler valans orbitalinde yalnızca altı elektron bulunduran, iki süstitüent ile koordine olmuş yüksüz organik yapılardır (R_2C). Daha geniş bir tanımlama için, karbenlerin merkezindeki karbon atomunun komşu karbon atomlarına kovalent bağ ile bağlandığını ve bir çift ortaklaşmamış elektron içeren bileşikler olduğunu söyleyebiliriz. Karbenler, divalent karbon atomu ara ürünleri olarak sınıflandırılabilirler. Karbenler, Karbenyum iyonları ile izoelektrik olmalarına rağmen birbirlerinin izomeri değildir. Karbenyum iyonlarının merkez karbon atomu sp^2 hibritleşmesi yapmasına rağmen, karbenler farklı iki hibritleşme yapabilmektedir. Bulundurdukları ortaklaşmamış elektronlar aynı orbitalde konumlanmışsa singlet, farklı orbitalde konumlanmışsa triplet karben olarak nitelendirilir. Böylece ilgili karbenlerin geometrisi de değişmektedir. Sp^2 hibritleşmesi sonucu bükülmüş yapıda olan singlet karbenlere karşı, sırasıyla sp veya sp^2 hibritleşme sonucu düzlemsel veya bükülmüş geometride bulunabilen triplet karbenler bulunur. Genel olarak karbenler singlet halde kararlılık göstermelerine rağmen bazen triplet halde de kararlı olabilirler [1].



Şekil 1.1: Karbenin elektronik konfigürasyonları.

Karbenler ve karbenyum arasındaki farklı elektron konfigürasyonu çeşitli reaktiviteler göstermelerine yol açabilmektedir. Örneğin karbenler amfifilik veya biradikalik (triplet karbenler) özellik gösterebilirken karbenyum iyonları elektrofilik yapılarından dolayı kuvvetli Lewis asidi olarak davranabilir.

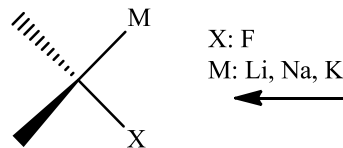
Karbenoid terimi ilk kez Closs ve Moss tarafından dikoordinasyona sahip ancak ortaklaşmamış elektron bulundurmeyen ara ürünleri tanımlamak için kullanılmıştır [2]. Bu yapılarla ilişkin bir diğer veri karben ve karbenoid bileşiklerinin yapısal benzerliklerinden dolayı hangi reaksiyonun serbest karben, hangisinin karbenoid üzerinden yürüdüğünü deneysel olarak tespit etmenin güç olduğunu belirtmektedir [3].



Şekil 1.2: Karbenoid yapısı.

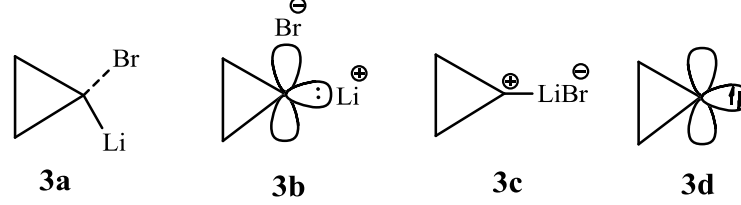
Karbenoid yapısını karben haline dönüştürme tekniği için, krown eter kimyasalı kullanılmıştır. Böylece baz kullanılarak gerçekleştirilen α -eliminasyonu ile oluşan karbenoid yapısı karben yapısına dönüştürülebilmiştir. Ortamdaki metal iyonları ile kompleks veren krown eter, karbenoid yapısının bozulmasına sebep olup reaktif ara ürün tespiti yapılmış ve reaksiyonun karbene benzer bir ara ürün üzerinden gerçekleştiği gözlenmiştir. Krown eter kullanılarak gerçekleştirilen bu yöntemin çok daha hızlı olduğu tespit edilmiştir [4].

Ancak gem-dihalobileşiklerinin metillityum ile reaksiyonuna crown eterin etkisi olmamıştır [5]. 1984 yılında bunun nedenini Schleyer, karbenoid yapısına bağlı bulunan Li atomunun Na ve K atomuna kıyasla, karbon atomuyla oldukça kuvvetli bir koordinasyon göstermesi olarak açıklamıştır [6].



Şekil 1.3: Schleyer 1984 kararlılık sırası: Li, Na, K.

Seebach ve grubu tarafından $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ^{13}C -NMR yardımı ile karbenoidlerin oluşumunda 1,1-dibromopropanın metillityum ile reaksiyonu incelenmiştir. Başlangıçta 3a yapısındaki C-Br bağının kuvvetsiz olduğu gözlemlenmiş, sıcaklık arttırıldığında ise bu bağ bozunarak serbest karben yapılarına benzer geometriler (3b, 3c, 3d) elde edilmiştir [7].

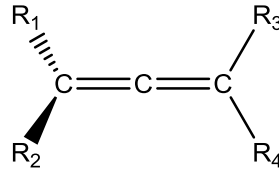


Şekil 1.4: Seebach $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de incelenen karbenoid yapıları.

1.2 Allenler ve Genel Yapısı

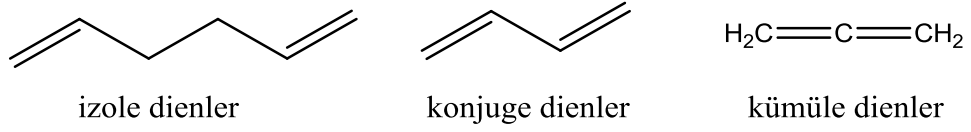
Organik kimyada doymamış hidrokarbonlar sınıfında olan allenler (1,2-dienler), yapısında kümüle çift bağ bulunduran ve merkez karbon atomunun, komşu karbon atomlarına çift bağ ile bağlanmasıyla oluşur. Yapısındaki karbon atomlarının hibritleşmesi $\text{sp}^2\text{-sp-sp}^2$ 'dir.

Kiral karbon atomunun bulunması moleküle optikçe aktiflik kazandırır. Allenler herhangi bir kiral karbon atomuna sahip olmamasına rağmen optikçe aktiflik gösteren bileşiklerdendir. Moleküldeki π bağ düzlemlerinin birbirine dik olması sonucunda uç karbonlara bağlanan gruplar birbirlerine dik düzlemlerde yer alır. Böylece uç karbonlarında farklı sübstitüentlerin bulunması durumunda allenler kiralılık özelliği kazanır.



Şekil 1.5: Allen molekülünün genel gösterimi.

Dienler genel olarak izole, konjuge ve kümüle dienler halinde üç gruba ayrılmaktadır.



Şekil 1.6: Dienlerin sınıflandırmaları.

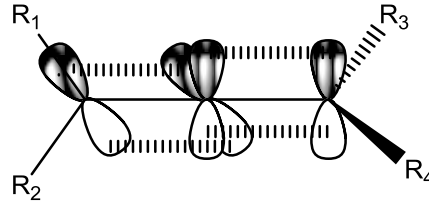
izole dienler, çifte bağların arasında bulunan iki veya daha fazla karbon atomunun sp³ hibritleşmesi yapması sonucunda oluşur. Bundan dolayı, kararlılıkları sıradan alkenler ile benzerlik gösterir.

Konjuge dienler, sp² hibritleşmesi yapmış karbon atomları ve iki çifte bağ birbirlerine bağlanması ile oluşur. Bu yapı kararlılığı ve reaktivliği etkiler. Termodinamik olarak konjuge dienler izole dienlerden daha karardır.

Kümüle dienler, sp hibriti içeren tek bir karbon atomunun komşu karbon atomlarına çift bağlar ile bağlanmasıyla oluşur. Tüm allen ve alken bileşiklerine kıyasla hem daha reaktif, hem de daha az kararlı olabilirler.

İzole ve konjuge dienler, sadece kapalı kimyasal formül açısından birbirine benzerler [8]. İlk defa elde edildiğinden bu yana kümüle allen (dien) yapısı ve bu yapı üzerine yapılan sentez çalışmaları organik kimyacıların oldukça ilgisini çekmektedir. Yapılan sentetik çalışmalara ilaveten hesapsal çalışmalar da yapılmaktadır. Bu sayede allen bileşikleri hakkında bilinmeyen yapısal özellikler incelenmektedir [9-14].

Allen molekülünün yapısında C₂ atomu üzerinde, R₁R₂C₁ ve R₃R₄C₃ atom gruplarının kesişmesi sonucu birbirlerine dik olurlar. Bu grupların düzlemlerinin birbirine dik olması sonucunda π bağ düzlemleri de birbirlerine dik olur. Birbirleri ile aynı düzlemde olamayan iki çift bağ böylece birbirleri ile konjuge olamazlar [9]. Bu tip allen bileşiklerinin uç kısımlarında bulunan süstitüent gruplardan bir tanesi farklı olduğunda optikçe aktiflik gözlemlenir.



Şekil 1.7: Allen Molekülünün π -bağı.

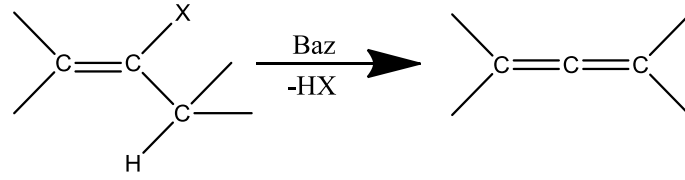
Allen moleküllerinde, merkez karbon atomunun sp hibriti yapmıştır. Linear allen bileşiğindeki bu hibritleşme sonucunda geometride s karakteri oranı yüksektir. Bundan dolayı bağ uzunlukları diğer olefinlerin bağ uzunluklarından daha kısadır. Örnek olarak etilenin π -bağı uzunluğu $1,33 \text{ \AA}$ iken, allen moleküllerinin π -bağı uzunlukları $1,309 \text{ \AA}$ ile $1,312 \text{ \AA}$ arasındadır [15]. Bu durum allenlerin IR ve ^{13}C -NMR spektrumlarını etkiler. Alkenlerin titreşim spektrumları yaklaşık 2650 cm^{-1} civarında sinyal verirken, allen moleküllerinin titreşim spektrumlarında bu sinyal $1900\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$ civarındadır. 1,1-disüstitüe allenlerin karakteristik sinyalleri 850 cm^{-1} ' dir [16]. Aynı şekilde, allenlerdeki C2 merkez karbon atomunun ^{13}C -NMR spektrumunda $201\text{-}220 \text{ ppm}$ ' de rezonans verdiği gözlemlenirken, olefinik karbonların çift bağ yapmış karbon atomlarının $120\text{-}140 \text{ ppm}$ ' de rezonans verdiği gözlemlenmektedir [17].

1.2.1 Allen Bileşiklerinin Sentezi

Allen bileşiklerinin sentezlenmesi amacıyla sıklıkla kullanılan iki önemli metot vardır. Bunlardan biri β -eliminasyonu, bir diğeri ise Doering-Moore-Skattebol reaksiyonudur.

1.2.1.1 β -eliminasyonu

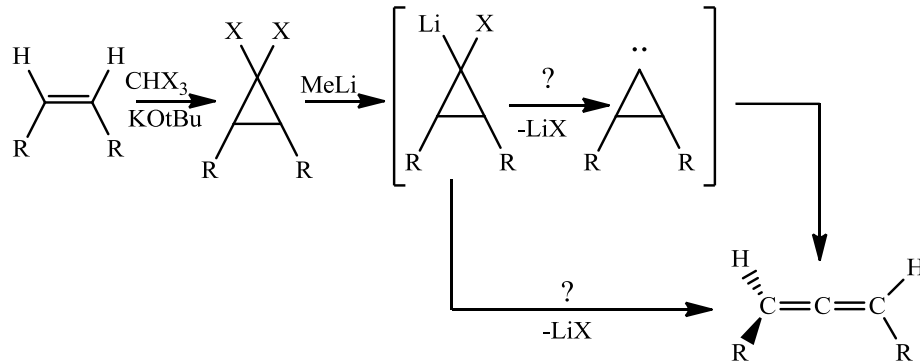
Bu yöntem, baz yardımı ile organik bir molekülden HX uzaklaştırılması sonucu allen molekülünün sentezlenebileceğini göstermektedir. Literatürde bu yöntem ile ilgili birçok çalışma vardır [18-21].



Şekil 1.8: β-eliminasyonu.

1.2.1.2 Doering-Moore-Skattebol Reaksiyonu

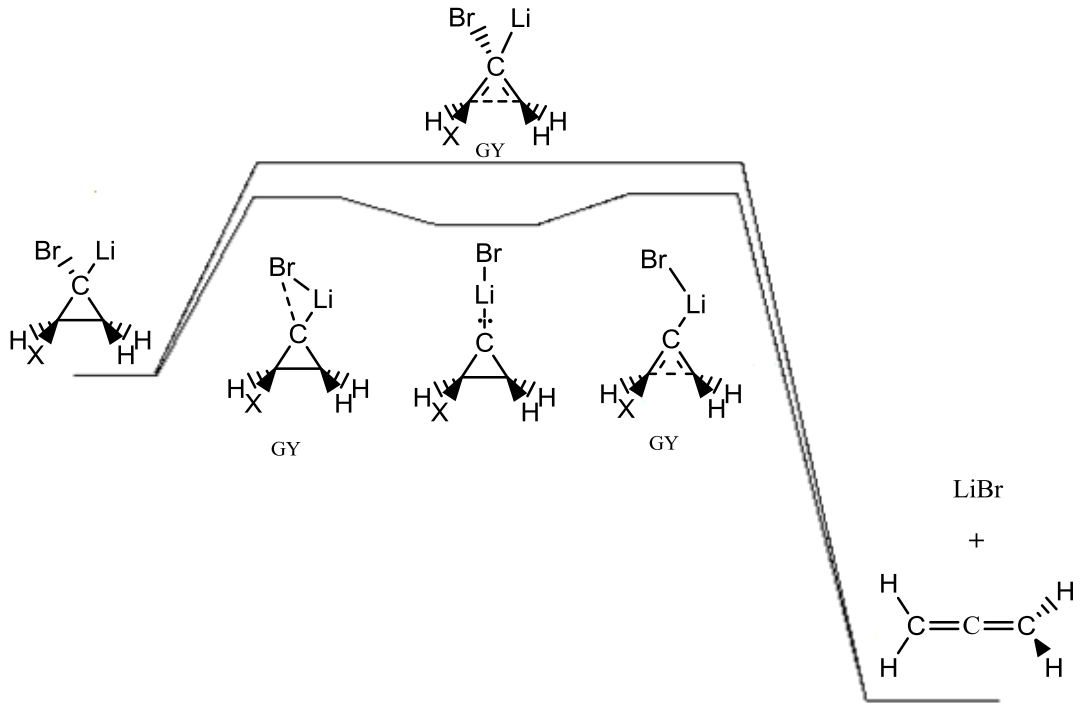
Allen bileşiği sentezlemenin bir diğer yöntemi olan Doering-Moore-Skattebol reaksiyonunda ilk basamakta α-eliminasyonu sonucunda elde edilen dihalokarben bileşiği alken birimine katılarak gem-dihalosiklopropan halkası sentezlenir. İkinci basamakta ise, gem-dihalosiklopropan bileşiğine alkil halojenürler ile muamele edilerek, allen biriminin elde edilebileceği ortaya konmuştur [22-24].



Şekil 1.9: Doering-Moore-Skattebol Reaksiyonu.

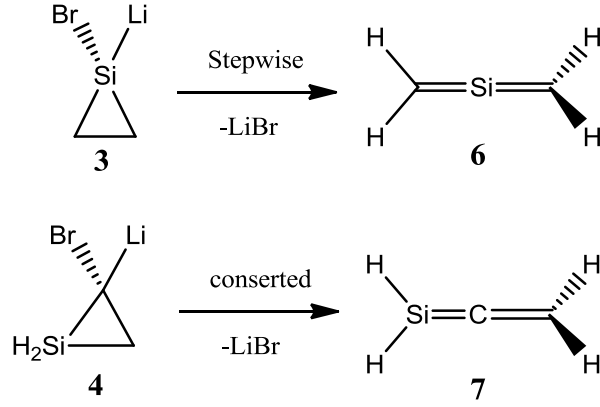
Reaksiyon mekanizması tam olarak netlik kazanmamış olmakla birlikte teorik olarak düşünüldüğünde allen sentezi için stepwise ve konserted olmak üzere iki yol mümkündür. Serbest karben üzerinden basamak basamak allen birimine geçiş *stepwise*, reaksiyon ortamında serbest karben gözlenmeden karbenoid yapısının tek basamakta direk allene izomerizasyonu *konserted* mekanizma olarak tanımlanır. Günümüzde Doering-Moore-Skattebol metodunun yardımı ile allen sentezi üzerine birçok deneysel ve teorik çalışma yapılmıştır [25-32].

Doering-Moore-Skattebol metoduna ilişkin bir çalışma da Azizoğlu ve grubu tarafından irdelenmiştir [33]. Siklopropanoid bileşiklerinin allen bileşiklerine halka açılma reaksiyonu teorik olarak farklı sübstitüentler (X= H, SiH₃, CN, Br, Cl, F, CH₂OH, CH₃, Ph, CF₃, OCH₃, NH₂, OH) ile denenmiş ve bu mekanizma üzerinden önerilmiştir. Elektron alıcı-verici sübstitüentler eşliğinde mekanizmaların hangi yolu (stepwise-konserted) tercih ettiği tespit edilmiştir. Bu çalışmada kullanılan kuantum mekaniksel hesaplamalar B3LYP/6-31G(d), B3LYP/6-311++G(d,p) ve MP2/6-31+G(d,p) düzeylerinde gerçekleştirilmiştir.



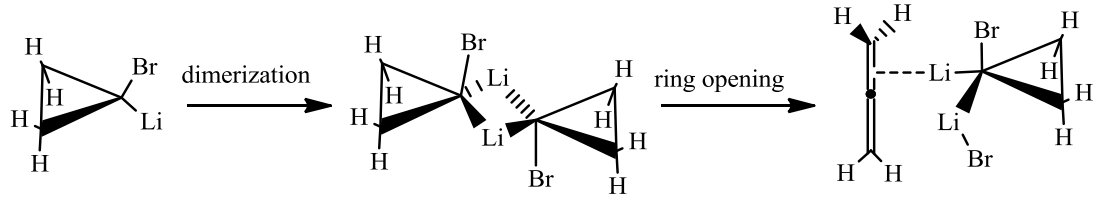
Şekil 1.10: Karbenoid Bileşiklerinin Halka açılma reaksiyonu [33].

Silasiklopropiliden-silaallen düzenlenmesine yönelik teorik bir çalışma da yine Azizoğlu ve grubu tarafından gerçekleştirilmiştir. 1-lityo-1-bromo siliran (**3**) ve 2-lityo-2-bromo siliran (**4**) bileşiklerinin ilgili 2-silaallen (**6**) ve 1-silaallen (**7**) yapılarına halka açılmaları esnasında oluşan ara ürün ve geçiş basamaklarının enerjileri hesaplanmıştır. **3** numaralı bileşiğin **6** numaralı bileşiğe basamak basamak (stepwise), **4** numaralı bileşiğin **7** numaralı bileşiğe tek basamak (konserted) mekanizma ile izomerizasyonunun gerçekleştiği bulunmuştur [34].



Şekil 1.11: Silasiklopropiliden-silaallen düzenlenmesine yönelik çalışma [34].

Siklopropilkarbenoid kimyasına bir model olarak 1-bromo-1-lityosiklopropan molekülünün halka açılma reaksiyonuna implicit (PCM) ve explicit (açık) solvasyon modellerinin uygulandığı bir başka çalışmada halka açılma reaksiyonunun enerji bariyerlerinin solvasyon veya dimer oluşturulması ile 9-12 kcal/mol arasında etkilendiği ortaya konulmuştur [35].



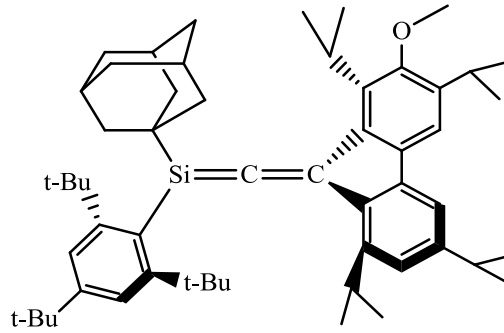
Şekil 1.12: 1-bromo-1lityosiklopropan molekülünün dimerizasyon ve halka açılma reaksiyonu [35].

1.3 Silaallen Yapıları

1981 yılında West, Fink ve Michel adlı bilim adamları koordinasyon sayısı dörtten az olan silikon atomlu bileşiklerin sadece reaktif ara ürün olarak düşünülmemesi gerektiğini ortaya koydu [36,37]. Böylece silaallen kimyasının temelleri atılmış oldu. Son yıllarda, tetrasilabuta-1,3-dien (**4a**) [38], spiropentasiladien [39], trisilaallen (**4b**) [40] ve Si-Si üçlü bağı içeren disiline (**4c**) moleküllerinin sentezi oldukça dikkat çekti.

Ab initio (6-31**/3-21) SCF düzeylerinde C₂-Si bağ uzunluğu 1.703 Å ve C₁-C₂ bağ uzunluğu 1.296 Å olarak, bileşiğin toplam enerjisi de 28.88 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Bu veriler diğer izomerler ile karşılaştırıldığında bu bileşiğin bağıl enerjisi silasiklopropiliden bileşiğinden daha fazladır. Bu sonuç serbest silakarbenden sentezin kolay gerçekleşmeyeceğinin kanıtıdır.

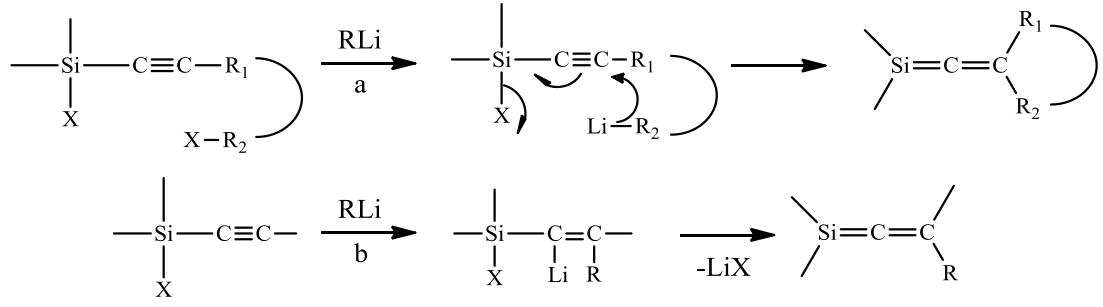
Bu teorik çalışmanın ardından 1993 yılında West ve grubu tarafından ilk kararlı 1-silaallen molekülünün sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu bileşiğin ilk dikkat çekici özelliği oldukça büyük bağlı gruplar bulundurmasıdır [43].



Şekil 1.15: West ve grubu tarafından sentezlenen 1-silaallen [43].

Bu çalışmanın sonucunda sentezlenen 1-silaallen bileşiğindeki bağ uzunlukları Si-C1 arasında 1.704 Å, C1-C2 arasında 1.324 Å olduğu bulunmuştur. İlk teorik çalışma ile kıyaslandığında birbirine çok yakın sonuçlar olduğu görülmektedir.

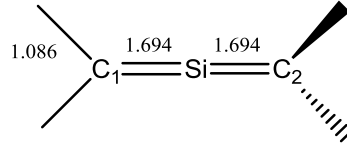
West ve grubu daha sonraki yıllarda çeşitli 1-silaallen bileşiklerinin sentezlerini de rapor etmiştir. Genellikle sterik yönden kalabalık gruplar içeren 1-silaallen bileşiklerinin kararlılıkları yeterli seviyede bulunması ile beraber, sterik yönden daha küçük gruplar içeren 1-silaallen bileşiklerinin kararsız olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, S=C ikili bağlarının fazla reaktif olmasıyla açıklanmıştır [53]. Yapılan bu çalışma Dehalonegatif intermoleküler karbometalasyon eliminasyonu metoduna dayanır.



Şekil 1.16: Dehalonegatif intermoleküler karbometalasyon eliminasyon metodu.

1.3.2 2-Silaallen ve Türevleri

1978 yılında 2-silaallen bileşikleri ile ilgili ilk teorik çalışma Barhelat ve grubu tarafından gerçekleştirilmiştir. PSIBMOL algoritma metoduna göre yapılan bu çalışmanın genel içeriği C₂SiH₄ molekülünün yapı izomerlerinin C₃H₄ molekülünün yapı izomerleri ile kıyaslanarak bağıl kararlılıklarının irdelenmesidir [54].



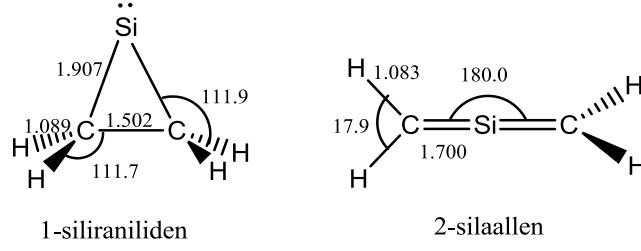
Şekil 1.17: Optimize edilen 2-Silaallen molekülünün geometrik yapısı.

Optimize edilen 2-silaallen bileşiğindeki C1-Si ve Si-C2 atomlarının arasındaki bağ uzunluğu 1.694 Å olarak hesaplanmıştır. Bu bilgilere ilave olarak 2-silaallen bileşiğinin silasiklopropiliden bileşiğine kıyasla daha yüksek bağıl enerjisine sahip olduğu ve bu nedenle kararlılığının daha düşük olduğu bulunmuştur.

1998 yılında daha gelişmiş olanaklar ile benzer bir çalışma B3LYP/6-31G** teori seviyesinde hesaplanmıştır. 2-Silaallen bileşiğinin bağıl enerjisi 33.4 kcal/mol olarak bulunmuş buna kıyasla silasiklopropiliden bileşiğinin bağıl enerjisi 11.4 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç serbest silakarben bileşiğinin 2-silaallen bileşiğinden 20 kcal/mol daha kararlı olduğunu göstermektedir. Geometrik yapı anlamında yapılan çalışmada ise optimize edilen 2-silaallen bileşiğinin 153.8° ile bent allenik yapıya sahip olduğu saptanmıştır. Yüksek seviyedeki bu hesaplamada

C1-Si ve Si-C2 uzunluğunun 1.727 Å ile bir önceki çalışmaya kıyasla arttığı görülmektedir [55].

2-Silaallen bileşiğine ilişkin son yıllarda yapılan bir çalışmada 1-siliraniliden bileşiğinden 2-silaallen bileşiğine izomerizasyonun bir geçiş basamağı üzerinden gerçekleşebileceğini göstermektedir.



Şekil 1.18: Optimize edilmiş 1-Siliraniliden ve 2-Silaallen yapıları.

G3//QCISD/6-32G(d) seviyesinde hesaplanan izomerizasyon sonucunda oluşan entalpi verileri kıyaslanmıştır. Geometrik yapı anlamında önceki çalışmada bent allenik yapıya sahip olan 2-silaallen farklı düzeyde yapılmış olan bu çalışmada linear olarak bulunmuştur. Ayrıca 1-siliraniliden bileşiğinden geçiş haline izomerizasyonu için 23.5 kcal/mol enerji gerektiği saptanmıştır.

2. KUANTUM KİMYASAL YÖNTEMLER

2.1 Hesaplamalı Kimya

Teorik kimyanın bir alt dalı olan hesaplamalı kimya, günümüzde sıklıkla kullanılan ve yapısal özelliklerin aydınlatılmaya çalışıldığı yöntemlerden biridir. Hesapsal çalışmalar sonucunda ulaşılan veriler çoğu zaman deneysel veriler ile örtüşmekte olduğundan bilim adamlarına zaman ve maddi açıdan kolaylıklar sağlamaktadır. Hesaplamalı kimya sayesinde bazı durumlarda gözden kaçmış kimyasal olaylar tahmin edilebilmektedir ki bu yeni ilaç yapımı ve malzemenin tasarımında kullanılabilir. Hesaplamalı kimyanın temeli üç önemli noktaya dayanır.

- Hesaplamalı kimyada bir çok kısaltma ve anahtar kelime mevcuttur ve bunların iyice benimsenmesi gerekir.
- Hesaplamalarda kullanılacak çeşitli programlar mevcuttur. Kullanılacak programın özelliklerine hakim olunmalı ve uygun hesaplama için uygun programlar kullanılmalıdır.
- Yapılan hesaplamalar, literatür ile örtüşmelidir bu verilerin güvenilirliği açısından çok önemlidir.

Birinci kısımda belirtilen nokta kısaltmaların tanımlamalarından ortaya çıkmıştır. Örneğin scrf kodu reaksiyonu çözücü ortamında gerçekleştirmek amacıyla kullanılan bir anahtar kelimedir. Bunun gibi yüzlerce kod mevcuttur.

İkinci kısımda belirtilen nokta direk kullanıcı ve kullanıcının yapacağı çalışma ile ilgilidir. Kullanıcının bilgisayar donanım ve program bilgisi iyi olması gerekir. Hangi hesaplamaları hangi program yardımı ile gerçekleştirebileceğini kesin olarak bilmelidir.

Son kısımda belirtilen noktada ise elde edilen verilerin yorumlanabilmesi için mevcut konu hakkında iyi bir bilgi birikimine sahip olunması gerekmektedir.

2.1.1 Hesaplama Kimyanın Tarihi

Walter Heitler ve Fritz London 1927 tarihinde kuantum mekaniğinin hesaplamalı kimya ile ilgili ilk teori kısmını oluşturmuştur. Hesaplama kimyanın gelişimi sırasında temel referans olan kitaplar: *Intoduction to Quantum Mechanics-With Applications to Chemistry* (1935 Pauling L., Wilson E. B.), *Quantum Chemistry* (1944 Walter E., Kimball), *Elementary Wave Mechanics-With Applications to Quantum Chemistry* (1945 Heitler), *Textbook Valence* (1952 Coulson).

Bilgisayar teknolojisinin gelişimi ile 1940' lı yıllardan itibaren, karmaşık atom sistemlerinin ayrıntılı dalga denklemlerinin çözümleri gerçekleştirilebilmeye başlanmıştır. İlk yarı-deneysel atomik yörünge hesaplamaları ise 1950' li yılların başlarında gerçekleştirilmiş ve teorik kimyacı bilim adamları dijital bilgisayarların ilk geniş kullanıcıları olmuştur.

Poliatomik hesaplamalar ve konfügrasuon etkileşim hesaplamalarında ise ilk olarak 1950' li yıllarda Gaussian orbitalleri kullanılarak gerçekleştirilmeye başlanmıştır.

1956 yılında M.I.T üniversitesinde Ab initio Hartree-Fock hesaplamaları ilk olarak diatomik moleküllerde bir temel Slater orbitaller seti kullanılarak gerçekleştirildi. 1960 yılında ise Diatomik moleküller için sistematik çalışmalar basic set kullanılarak Ransil ve Nesbet tarafından yayınlanmıştır [56].

Daha sonraki yıllarda ab initio bilgisayar programları (Gauss, ATMOL, IBMOL gibi) kullanılmaya başlandı. Bu programlardan Gaussian hala yaygın olarak kullanılmaktadır [57].

1970 yıllarında S. Fernbach ve A. H. Taub tarafından yayınlanan *Computers and Their Role in the Physical Sciences* adlı kitapta *hesapsal kimya* terimi ilk olarak kullanılmıştır. Bununla beraber hesapsal kimya, teorik kimya bilim dalının bir parçası olarak kabul edilmeye başlanmıştır. 1980 yılında ise hala günümüzün saygın dergilerinden olan *The Journal of Computational Chemistry* yayınlanmaya başlamıştır [58,59]

2.1.2 Yarı Deneysel (semi-empirik) Yöntemler

HF denklemlerinin çeşitli integral terimlerinin ihmal ve hesap sonuçlarını deneysel verilere uyduran parametrelerin kullanılması prensibine dayanırlar. Kuantum fiziğine dayanan bu yöntemler çoğunlukla orta boyuttaki sistemler için kullanılır (100-10000 atomlu). Yapılan yaklaşımlardan dolayı denklem çözümleri çok daha kısa zaman alır. Yarı deneysel yöntemlerde parametreler türetilirken deneysel veya ab-initio yöntemlerden veri almak gerekir [60]. Sık kullanılan yarı deneysel yöntemler;

- Austin Model 1 (AM1)
- Parametrizasyon Metodu 3 (PM3)
- Parametrizasyon Metodu 6 (PM6)
- MNDO/d

2.1.3 Ab-initio Yöntemleri

Latince kökenli olan Ab initio kelimesi "en baştan, en temelden" anlamına gelir. Bu yöntemlerde denklemler deneysel veriler kullanmaksızın tamamen kuantum teorisinin prensiplerine dayalı olarak türetilirler. Atomik ve moleküler sistemlere ait kimyasal ve fiziksel özelliklerin teorik olarak incelenmesine olanak tanır. Ab-initio yöntemleri sadece çeşitli seviyelerde zamana bağlı veya bağımsız yaklaşımlar yaparak Schrödinger denkleminin oluşan diferansiyel denklemin yaklaşık olarak çözümüne dayanır. Semiempirik hesaplamalara kıyasla daha fazla bilgisayar zamanı gerektirmesine rağmen Ab-initio hesapları genel olarak çok iyi sonuçlar verir hesaplamalar daha doğrudur. Bilgisayar zamanının pahalı olmasından dolayı doğruluk değeri fazla olmasına rağmen ancak küçük moleküller ile çalışılabilir. Çok atomlu sistemlerde Schrödinger denkleminin çözümü daha da zor hale gelmektedir. Bu zorlukları bertaraf etmek için, hesaplamalarda bir dizi yaklaşık yöntemler kullanılır.

- Hartree-Fock Yöntemi (HF)
- Yoğunluk Fonksiyonelleri Teorisi (YFT/DFT)
- Elektron Korelasyonu ve Konfigürasyon Etkileşim Yöntemi (MPn / CI)

2.1.3.1 Hartree-Fock Yöntemi (HF)

Tüm Ab-initio Yöntemleri, elektron korelasyonlarını hesaba katan ve başlangıç spin yörüngeleriyle sonuç veren Hartree-Fock (HF) yöntemi ile başlar. Bu metot kullanılarak Schrödinger denkleminin çözümü sağlanabilir ve enerjiler saptanabilir. Temel yaklaşım ortalama alan yaklaşımıdır. Bu yaklaşımda, elektronların potansiyellerinin sadece çekirdekten uzaklıklarına göre değiştiği ve her elektronun diğer tüm elektronların yarattığı ortalama elektrik alanın etkisini hissettikleri varsayılır.

Hartree-Fock yöntemi eski literatürde SCF (self consistent field) olarak bilinir. HF yönteminin tarihi Schrödinger denkleminin 1926' da çıkarılmasından hemen sonraya dayanır. Dr. Hartree kendisinin istikrarlı alan (SCF) metodu adını verdiği bir çalışma tanıtmıştır. Bu çalışmada deneysel parametrelerden kaçınıp zamandan bağımsız Schrödinger denklemini temel fizik kuralları ile çözmeye çalışmıştır. İlk önerilen bu metot Hartree metodu olarak bilinir. Fakat sonraki yıllarda V.A Fock ve Slater' in çalışmaları bu metodun dalga fonksiyonlarının antisimetri kuralına uymadığını gösterdi. HF yaklaşımı ile tek elektronlu dalga fonksiyonundan çok elektronlu dalga fonksiyonu Hartree teorisinden daha iyi ifade edilebilir[61]. Ancak Hf yaklaşımının Hartree yaklaşımından daha karmaşık olması nedeniyle Slater determinantı kullanmıştır. HF yaklaşımının önerilmesi hamiltonyen denkleminin açıklanmasını tekrar mümkün hale getirmiştir. Çözüme yönelik HF yönteminin kullanılmasındaki avantajları şu şekilde sıralanabilir;

- Toplam enerjiyi minimize eden bir deneme dalga fonksiyonu kullanması
- Tek elektron dalga fonksiyonunu içeren bir slater determinantı kullanması
- Varyasyonel olması

Ancak HF metodu elektronlar arasındaki ilişkiyi (korelasyon) göz önünde bulundurmaz ve bu metodun çözümü oldukça zor olması sebebiyle hesaplamalar DFT' ye kıyasla daha uzundur [62].

İleri Hartree-Fock yöntemi olan Möller-Plesset pertürbasyon teorisi, elektron ilişkisinin Hartree-Fock yönteminde hesaba katılmasıyla ortaya çıkmıştır.

2.1.3.2 Yoğunluk Fonksiyonelleri Teorisi (YFT / DFT)

1964'te Hohenberg ve Kohn tarafından atomik bir sistemin temel haldeki elektronik enerjisinin sadece elektron yoğunluğundan belirlenebileceği teorisini önerdiler. Başka bir deyişle, enerji elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneldir [63]. Fonksiyonel, fonksiyonun fonksiyonu demektir. Elektron yoğunluğu ise dalga fonksiyonunun karesinin tüm elektronlar üzerinden integrali ile hesaplanır. Elektron sayısı arttıkça dalga fonksiyonu karmaşıklaşırken, elektron sayısından bağımsız olan elektron yoğunluğu yalnız üç koordinata bağlıdır. Bir dalga fonksiyonu, N elektronlu bir sistem için $3N$ tane koordinat içerir.

Yoğunluk fonksiyonelleri teorisi, atom ve moleküllerin incelenmesinde kullanılan bir yöntemdir ve amacı elektron yoğunluğu ile enerji fonksiyonlarını birleştirip düzenlemektir.

2.1.3.3 Elektron Korelasyon Yöntemi

Hartree-Fock yöntemi ile hesaplanan enerji ile sistemin Schrödinger denkleminin tam çözümünden elde edilen gerçek enerjisi arasındaki farka Elektron Korelasyon enerjisi denir.

$$E_{\text{CORR}} = E_{\text{TAM}} - E_{\text{HF}} \quad (2.1)$$

Denklem (2.1)'de E_{CORR} , elektron korelasyon enerjisini; E_{TAM} , sistemin Schrödinger denkleminin tam çözümü ile elde edilen gerçek enerjisini; E_{HF} , Hartree-Fock yöntemi ile hesaplanan enerjiyi göstermektedir.

Bu yöntem, HF yönteminde ihmal edilen anlık elektron etkileşimlerini içerir. Daha yüksek seviyeli diğer Ab-initio yöntemlerde korelasyon enerjisi Hartree-Fock dalga fonksiyonunun uyarılmış hallerinin doğrusal bileşiminin dalga fonksiyonu olarak kullanılması ile hesaba katılır. Elektron Korelasyon yöntemleri;

- Möller-Plesset Pertürbasyon Yöntemi (MPn)
- Konfigürasyon etkileşimi (CI)
- Eşleşmiş Yığın teorisi (CC)

2.1.3.3.1 Mller-Plesset Pertürbasyon Teorisi (MP)

Bu yöntem, elektron korelasyonunun Hartree-Fock yaklaşımında hesaba katılması sonucu ortaya çıkmış ve Hartree-Fock metoduna kıyasla daha doğru sonuçlar veren bir yöntemdir. Elektron korelasyonunun hesaba katılması işleminde Rayleigh-Schrödinger pertürbasyon teorisi kullanılır. Mller-Plesset yöntemi genelde ikinci (MP2),nc (MP3) ve dördüncü (MP4) dereceden hesaplamalarda kullanılır.

2.1.4 Intrinsik Reaksiyon Koordinatı (IRC)

Bir reaksiyondaki geçiş yapılarını tanımlamak için kullanılan yöntemlerden birisi Imaginary Freq. (sanal frekans) kontrolüdür. Bu frekanslar frekans veri dosyasındaki negatif değerlerdir. Eğer reaksiyondaki yapının bir geçiş yapısı aranıyorsa bir sanal frekansın bulunması yeterlidir. Fakat söz konusu yapının reaktant ve ürünle hiç bir ilgisi olmayabilir. Bu karışıklığa karşı geliştirilen en iyi yöntem IRC metodudur [64]. Bu metodun yardımı ile reaksiyondaki başlangıç yapısından başlanarak reaktant ve ürünlerin geçiş yapılarının enerji ve geometrileri saptanabilir.

2.1.5 Çözücü Etkisinin Modellenmesi

Organik reaksiyonlar genelde çözücü içerisinde gerçekleşmektedir. Bununla birlikte çözücü etkisi ile tepkimenin mekanizması ve tepkime sonrası oluşan ürün değişebilmektedir. Bu sebeplerden dolayı çözücü etkisi hesapsal kimya alanında büyük önem taşımaktadır. Bu amaca yönelik kuantum kimya hesaplamalarında discrete (kesikli) ve continuity (sürekli) olmak üzere iki yöntem mevcuttur.

2.1.6 Temel Setler (Basis Set)

Roathan tarafından 1951 yılında HF orbitallerinin bir kısmının, bilinen bazı fonksiyon kümelerinin lineer kombinasyonları şeklinde yazılabileceği ortaya koyuldu. Bunun zerine şimdiye kadar, STO (slater tipi orbital) ve GTO (gaussian

tiği orbital) olmak üzere iki önemli temel küme geliştirilmiştir. Gaussian tipi orbitaller (GTO), Slater tipi orbitallere (STO) kıyasla daha hızlı hesaplanabildiği için daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu temel kümeler ile ilgili, dört farklı seviyede temel küme geliştirilmiştir;

- 1) *Minimal Temel Setler*: Her bir atom için gerek duyulan temel fonksiyonun en düşük sayısı olarak ifade edilir. Slater tipi orbital ve Gaussian tipi orbital fonksiyonlarının karışımı ile elde edilmiştir. (*STO-nG*) : *STO-3G*, *STO-4G*, *STO-6G vb.*
- 2) *Split Valans Temel Setler*: Gaussian tipi orbital fonksiyonlarının kullanılması ile elde edilir ve temeli iç valans orbitalinin bir atomdan bir diğerine fazla değişmemesine ve kimyasal özelliklerine fazla etki etmemesine dayanır. *4-21G*, *6-31G vb.*
- 3) *Polarize Fonksiyonlar*: Polarizasyon temel kümeleri ile elde edilir ve minimum temel setlerdeki eksiklik gerekli atomlara d,p ve f tipi fonksiyonların eklenmesi ile çözülebilir. *6-31G(d)*, *6-31G* vb.*
- 4) *Diffüz Fonksiyonlar*: Polarize fonksiyonlara "artı (+)" eklenmesiyle, geniş s ve p orbital fonksiyonlarının tanımlanmasıyla oluşur. *6-31+G*, *6-31+G* vb.*

2.1.7 pEDA ve sEDA (π ve σ Elektron Donör-Akseptör)

Süstitüent etkileri nedeniyle süstitüe molekülün C atomları üzerindeki π ve σ orbitalleri doluluklarının değişimini bulmak için NPA metodolojisi uygulanmaktadır. Süstitüent etkisinin önemli bir bölümü süstitüe ve saf molekül arasındaki π ve σ yük dağılımları ile açıklanabilir. Çalışılan her bir molekül z eksenine doğrudan paralel ve π moleküler orbitalinin atomik orbitaline katkısı olan bir yol sağlamaktadır. Saf molekülün seçilen atomları için s, p_x ve p_y atomik orbitallerinin dolulukları ve ayrı olarak p_z atomik orbitallerinin dolulukları toplanır. İlk toplam σ orbitallerinin, son toplam da π orbitallerinin değişimini gösterir. σ etkisi metan, etan ve benzer türevleri için gözlemlenirken π etkisi sadece moleküllerin son iki seti için gözlemlenir.

σ etkisi x, y halka düzlemindeki halkada tüm C atomlarının s, p_x ve p_y valans orbitallerinin dolulukları toplamı olarak tanımlanır. π etkisi ise benzen π elektron sistemindeki halkada tüm C atomlarının katkısını içeren p_z orbitallerinin doluluklarının toplamı olarak tanımlanır.

3. ARAÇLAR VE YÖNTEMLER

1-silaallen ve 2-silaallen bileşiklerin sentezinde kullanılan halka açılma reaksiyonu üzerine süstitüent, solvasyon ve dimerleşme etkisi teorik metodlar ile irdelenmiştir. Bütün hesaplamalar Gaussian 09 paket programı yardımı ile gerçekleştirilmiştir [65]. Referans molekül olarak en kararlı yapıları teyit etmek amacıyla, süstitüent konumlarını belirlemek için B3LYP [66] düzeyinde hesaplamalar gerçekleştirildi. Temel set olarak 6-31+G(d,p) seçildi. Hesaplamalar tam geometri optimizasyonla ile yüksek seviyelerde tekrarlandı; M06/6-31+G(d,p) ve MP2/6-31+G(d,p). IRC hesaplamaları, ilgili yapıların potansiyel enerjileri yüzeyinde (PES) sabit noktaların belirlenmesi amacıyla kullanılmıştır. ilgili yapıların yük dağılımı üzerine süstitüent etkisini analiz etmek için sEDA ve pEDA hesaplamaları gerçekleştirilmiştir[63-69]. Solvasyon, çözücü olarak dietil eterin kullanıldığı CPCM metodu veya iki dimetil eter molekülünün lityum kompleks aracılığı ile explicit solvasyon modeli ile gerçekleştirilmiştir [70]. Elde edilen sonuçların şekilsel gösterimleri Gauss View 3.0 yardımı ile sunulmuştur[71].

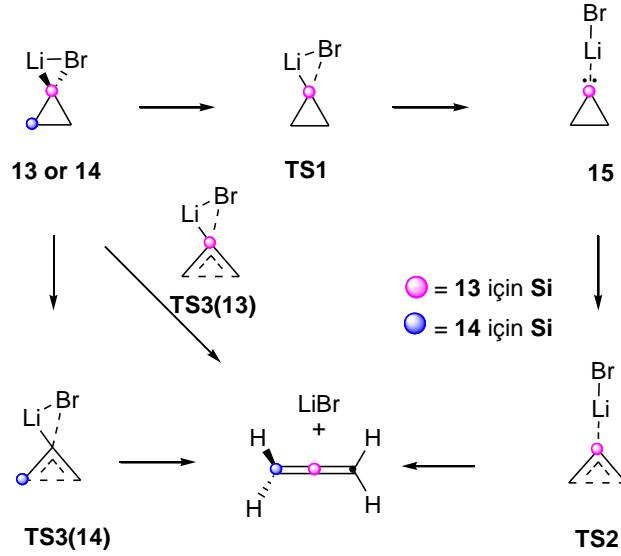
3.1 Kullanılan Bilgisayar Donanımları

Bu tez çalışmasında birden fazla bilgisayar kullanılmıştır. Bu bilgisayarların özellikleri aşağıdaki gibidir.

- Intel Core i7-3770 işlemci 3.4 GHz 8GB RAM
- Intel Core i7-2600 işlemci 3.4 GHz 6GB RAM
- Intel Xenon E5-2620 işlemci (2 adet) 2.00 GHz 64 GB RAM

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

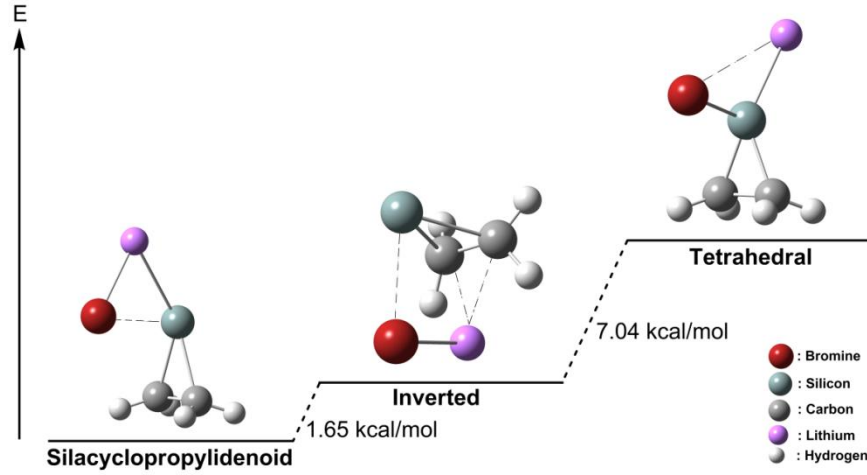
Başlangıç olarak süstitüe (R= -CF₃, -CN, -CH₃, -H, -NH₂, -OCH₃, -OH, -SiH₃) silasiklopropilidenoidlerin (**13a-h** ve **14a-h**) halka açılma reaksiyonundaki enerji profilleri hesaplandı. Bu reaksiyonun serbest silasiklopropiliden üzerinden tek basamak (*konserted*) veya basamak basamak (*stepwise*) ilerleyebileceğinden (şekil 4.1) bahsedilmiştir [34]. **13a-h** ve **14a-h** (R= -CF₃, -CN, -CH₃, -H, -NH₂, -OCH₃, -OH, -SiH₃) moleküllerinin tek basamak (*konserted*) ve basamak basamak (*stepwise*) halka açılma mekanizmasındaki enerji bariyerleri tablo 4.1 ve 4.2 deki gibi özetlenebilir.



Şekil 4.1: **13a-h** **14a-h** yapılarının sırasıyla 2-silaallen ve 1-silaallen yapılarına halka açılma mekanizması (süstitüent pozisyonları burada gösterilmemiştir).

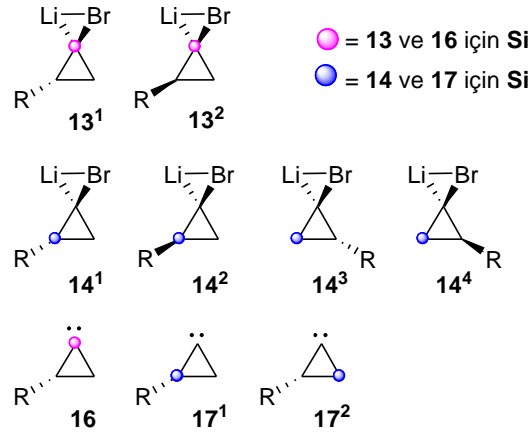
Son yıllarda grubumuz tarafından silasiklopropilidenoid (C₂H₄SiLiBr) yapıları hakkında bir dizi Ab-initio hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. MP2/6-31+G(d,p) ve MP2/aug-cc-pVTZ teori seviyelerinde potansiyel enerji yüzeyleri (PES) üzerine yapılan teorik çalışmalar, C₂H₄SiLiBr yapısının silasiklopropilidenoid (**S**), tetrahedral (**T**), içe dönük (*inverted I*) olmak üzere üç adet izomeri olduğuna işaret etmektedir (şekil 4.2). Yapılan hesaplamalar C₂H₄SiLiBr yapısının

silasiklopropilidenoid (**S**) formunun, inverted (**I**) ve tetrahedral (**T**) formuna göre enerji bakımından sırasıyla 1.65 kcal/mol ve 8.69 kcal/mol daha kararlı olduğunu göstermektedir [34]. Bunun sonucu olarak, bu çalışmada 13a-h ve 14a-h yapılarının silasiklopropilidenoid (**S**) formu, halka açılma reaksiyonlarının başlangıç yapısı olarak seçilmiştir.



Şekil 4.2: MP2/6-31+G(d,p) teori seviyelerinde optimize edilen C₂H₄SiLiBr formları (**S**, **I** ve **T**) ve bağıl enerjileri.

Süstitüent pozisyonları (şekil 4.3) **13a-h** yapısı için iki farklı taraftan göz önünde bulundurulmuştur: Süstitüent, Br atomuna zıt tarafta C atomuna (**13¹**) veya Br atomuyla aynı tarafta C atomuna lokalize olabilir (**13²**). Ayrıca, süstitüentler **14a-h** yapısı için dört farklı taraftan pozisyon almıştır (**14¹**, **14²**, **14³** ve **14⁴**). Bütün durumlarda süstitüentler (**R**), yapıların kararlılığını belirlemektedir. B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde süstitüentlerin, Br atomunun zıt tarafında konumlandığı bileşiklerin, **13a-h** yapıları için en kararlı bileşikler (**13¹**) olduğu hesaplanmıştır (R= -CF₃, -CN, -CH₃, -H, -NH₂, -OCH₃, -OH, -SiH₃). **14a-h** yapılarında ise süstitüentlerden SiH₃, -NH₂, ve -CF₃ için en kararlı izomelerin sırasıyla **14²**, **14²** ve **14⁴** pozisyonlarında (şekil 4.3) olduğu hesaplanmıştır. Diğer taraftan -CN, -CH₃, -OCH₃ ve -OH süstitüentleri için **14¹** en çok tercih edilen pozisyon olmuştur (minima ve geçiş hallerinin geometrileri Ek.A kısmında gösterilmiştir).



Şekil 4.3: izomerlerin gösterimi (13, 14, 16 ve 17).

Bütün silasiklopropilidenoid izomerlerinin stepwise halka açılma reaksiyon mekanizmaları incelendi. Tablo 4.1' den Silasiklopropilidenoidlerin (**13^{1a-h}**) geçiş yapısı (**TS1a-h**) üzerinden 2-silaallene halka açılma reaksiyonu görülebilir. B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde **TS1a-h** yapısı, **13^{1a-h}** yapısından 2.35 kcal/mol ile 20.22 kcal/mol aralığında daha yüksek enerji ile elde edilir. Bu basamakta, Si-Br bağında kırılma meydana gelir ve süstitüe 1-bromo-1-lityosiliran (**13^{1a-h}**) yapılarından yeniden düzenlenme ile silasiklopropiliden-lityum kompleksleri elde edilir (**15a-h**), burada karşıt iyon Li^+ silasiklopropilidenin eşleşmemiş elektron çiftine bağlıdır. NBO analizlerinden de kolayca anlaşılacağı gibi **13^{1a-h}** yapılarından Brom anyonunu çıkartılması, önceki çalışmalarla [72-76] uyumlu olarak kendi karakterlerinin nükleofilikten elektrofiliğe değişmesini sağlamıştır. Bu çalışma ile birlikte sililenoidlerin karbenoidler gibi nükleofilik veya elektrofilik her iki şekilde işlev görebileceğini belirtebiliriz. **15a-h** yapılarından **TS1a-h** yapılarına hesaplanan geriye dönük enerji bariyerleri oldukça düşük olarak bulunmuştur. Üç üyeli halka yapısında olan **15a-h**, geçiş yapısı ile (**TS2a-h**) enerji bariyeri çok yüksek olan (24.54 kcal/mol–61.45 kcal/mol aralığında) 2-silaallen oluşturulabilir (Tablo 4.1).

Tablo 4.1: **13¹a–h** yapısına ait stepwise ve konserted izomerizasyonu için B3LYP/6–31+G(d,p) (birinci), M06/6–31+G(d,p) (parantez içinde) ve MP2/6–31+G(d,p) (altı çizili) teori seviyelerinde hesaplanan enerji bariyerleri.

	R	Stepwise			Konserted
		TS1	15	TS2	TS3(13)
13¹a	CF₃	18.24 / (21.55) / <u>20.65</u>	18.03 / (21.60) / <u>20.39</u>	61.45 / (73.65) / <u>69.74</u>	– / (–) / <u>61.09</u>
13¹b	CH₃	13.06 / (16.41) / <u>15.59</u>	12.25 / (15.97) / <u>14.72</u>	42.36 / (52.89) / <u>52.08</u>	–
13¹c	CN	20.22 / (24.02) / <u>22.72</u>	20.14 / (24.15) / <u>22.58</u>	51.70 / (64.61) / <u>59.68</u>	48.91 / (57.59) / 53.80
13¹d	H	12.60 / (15.67) / <u>14.79</u>	11.9 / (15.30) / <u>13.99</u>	49.60 / (60.50) / <u>57.14</u>	–
13¹e	NH₂	2.35 / (4.12) / <u>–0.07</u>	–0.37 / (2.53) / <u>–0.35</u>	24.54 / (31.27) / <u>29.01</u>	23.08 / (29.73) / <u>28.19</u>
13¹f	OCH₃	12.15 / (14.43) / <u>12.36</u>	10.62 / (13.82) / <u>10.50</u>	27.50 / (36.31) / <u>31.75</u>	28.11 / (30.40) / <u>33.14</u>
13¹g	OH	13.42 / (15.84) / <u>14.60</u>	12.35 / (15.40) / <u>13.24</u>	29.57 / (38.05) / <u>33.62</u>	30.60 / (38.30) / <u>35.31</u>
13¹h	SiH₃	13.30 / (14.13) / <u>15.66</u>	12.66 / (13.96) / <u>14.96</u>	50.45 / (61.66) / <u>59.05</u>	–

Alternatif olarak, **13¹a–h** yapılarının konserted halka açılma mekanizmaları da gerçekleştirilmiştir. Son zamanlarda grubumuz tarafından yapılan çalışmada **14d** (R= –H) yapısının konserted halka açılma mekanizması yoluyla geçiş yapısı (**TS3**) üzerinden 1-silaallen oluşumunun akla yatkın olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmada ise bütün süstitüe 1-bromo-1-lityosiliran (**13¹a–h**) yapıları için geçiş yapısı (**TS3 (13)**) modellemeye çalıştık. B3LYP/6–31+G(d,p),M06/6–31+G(d,p) ve MP2/6–31+G(d,p) teori seviyelerinde yapılan frekans analizleri ile süstitüentlerden –CF₃,–CN,–NH₂,–OCH₃,–OH için geçiş yapısı (**TS3 (13)**) karakterize olup elde edilmiştir. Ancak, süstitüentlerden –H, –CH₃ ve –SiH₃ için herhangi bir (**TS3 (13)**) yapısı elde edilemedi (Tablo 4.1' de eksi (–) işaretiyle gösterilmiştir). Tek basamak (konserted) halka açılma reaksiyonu için geçiş yapısına (**TS3 (13)**) ürün ile olan bağlantıyı doğrulamak için intrinsik reaksiyon koordinatı (IRC) hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Tek basamakta (konserted) gerçekleşen halka açılma reaksiyonlarında sırasıyla –CN ve –NH₂ süstitüentleri için hesaplanan enerji

bariyerleri 48.91 kcal/mol ve 23.08 kcal/mol aralığında olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlar, stepwise halka açılması enerji bariyerleri olan 51.70 kcal/mol ve 24.54 kcal/mol değerlerinden kısmen düşüktür (tablo 4.1). Bundan dolayı, hesaplamalar **13¹** yapısının –CF₃, –CN, –NH₂, –OCH₃ ve –OH süstitüentleri ile 2-silaallenlere oluşum mekanizmasının, 1-bromo-1-lityosiliran halkası oluşumunda hangisinin düşük enerji bariyerine sahip olduğuna bağlı olarak her iki (stepwise,konserted) yol ile de gerçekleşebileceğini göstermektedir.

Deneysel ve teorik sonuçlara dayanarak, konrotatori ve disrotatori hareketler halka açılma reaksiyonuna önerilmiştir [76-78]. konrotatori tarzında, halka açılma reaksiyonu merkez atoma bağlı grupların senkronize hareketi ile başlar. Buna karşın disrotatori tarzı harekette, grupların davranışı senkronize olmayan hareketler ile birbirlerinden farklıdır. Stepwise mekanizması için IRC hesaplamaları, –H, –CH₃, –SiH₃, ve –CF₃ süstitüentlerinde halka açılmanın (**TS2a-h**) disrotatori hareket ile başladığını ancak CN, –NH₂, –OH ve –OCH₃ süstitüentlerinde ise halka açılmanın konrotatori karakteri sergilediğini göstermiştir. Buna ek olarak, Süstitüe **13** yapılarının –NH₂, –OH, ve –OCH₃ süstitüentleri için, konserted mekanizma üzerinden halka açılma hareketlerinin, aşamalı olan stepwise halka açılma hareketlerine benzer olduğunu ve bu hareketin konrotatori olduğu saptandı.

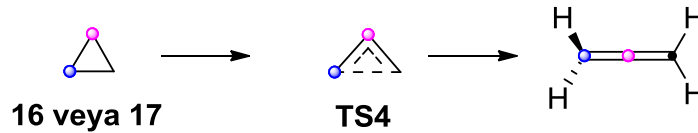
Bunların dışında, diğer bir yapı izomeri olan siklo-SiC₂H₃RLiBr **14** (2-bromo-2-litosiliran) yapısının siklopropiliden aracılığıyla halka açılma reaksiyonunun, hangi yol ile (stepwise veya konserted) ilerleyebileceği üzerine çalışmalar yapıldı. Ancak, B3LYP/6–31+G(d,p), M06/6–31+G(d,p) ve MP2/6–31+G(d,p) teori seviyelerinde yapılan hesaplamalar ile stepwise halka açılma mekanizmasının **14a-h** yapıları için kullanılamayacağı saptandı. Bu nedenle konserted halka açılma mekanizmasının yapıları ve enerjileri araştırıldı. **14** yapısının **14¹**, **14²**, **14³** ve **14⁴** olmak üzere dört yapısal izomeri olduğu daha önceden belirtilmiştir (şekil 4.3). İzomerler, kararlıklarını ve süstitüentlerin konumunu belirler.–CF₃ süstitüenti **14⁴** geometrisine sahip iken, süstitüe –NH₂ ve –SiH₃ yapıları **14²** geometrisine sahiptir. Ayrıca, süstitüe –CN,–CH₃,–OCH₃ ve –OH yapılarının en çok tercih ettiği geometrinin **14¹** olduğu saptanmıştır. Tüm B3LYP, M06 ve MP2 fonksiyonellerinin 6-31+G(d,p) temel setleri ile kombine edilmesiyle yapılan hesaplamalar **TS3(14)a-h** geçiş yapısı üzerinden konserted halka açılma mekanizmasını desteklemektedir. Bu teorik hesaplamaların sonucu olarak 1-silaallen

oluşumunun sadece konserted mekanizma üzerinden hesaplanabileceğini ve **14a-h** izomerizasyonu ile serbest siklopropiliden aracılığı olmaksızın 1-silaallen + LiBr kompleksinin kolayca oluşabileceğini söyleyebiliriz. Ayrıca, B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde, **14a-h** yapısının **TS3(14)** yapısına halka açılma reaksiyonunun enerji bariyerleri 0.11 kcal/mol ve 9.26 kcal/mol aralığında bir yüksekliğe sahiptir ve reaksiyon kısmen ekzotermiktir. Konserted halka açılmasının tüm süstitüentlerde **TS3(14)a-h** konrotatori hareket ile başladığı saptanmıştır.

Tablo 4.2: **14a-h** yapısına ait konserted izomerizasyonu için B3LYP/6-31+G(d,p) (birinci), M06/6-31+G(d,p) (parantez içinde) ve MP2/6-31+G(d,p) (altı çizili) teori seviyelerinde hesaplanan enerji bariyerleri.

	R	Konserted
		TS3(14)
<i>14^{1a}</i>	CF ₃	9.26/(14.48)/ <u>13.32</u>
<i>14^{1b}</i>	CH ₃	0.66/(2.62)/ <u>4.18</u>
<i>14^{1c}</i>	CN	5.64/(9.33)/ <u>9.28</u>
<i>14^d</i>	H	1.7/(3.99)/ <u>5.22</u>
<i>14^{2e}</i>	NH ₂	-0.10/(1.48)/ <u>2.52</u>
<i>14^{1f}</i>	OCH ₃	0.11/(2.12)/ <u>3.24</u>
<i>14^{1g}</i>	OH	0.28/(2.08)/ <u>3.35</u>
<i>14^{2h}</i>	SiH ₃	1.82/(4.43)/ <u>5.91</u>

Ayrıca, silaallenlere halka açılması ile ilgili daha fazla bilgi edinmek için, serbest silasiklopropiliden ve silasiklopropilidenoid (**16a-h** ve **17a-h**) yapılarının halka açılma mekanizmaları hesaplandı ve aralarındaki enerji farkları karşılaştırıldı (şekil 4.4 ve tablo 4.3).



Şekil 4.4: **16a-h** ve **17a-h** yapılarının sırasıyla 2-silaallen ve 1-silaallen yapılarına halka açılma reaksiyonu (süstitüent pozisyonları burada gösterilmemiştir).

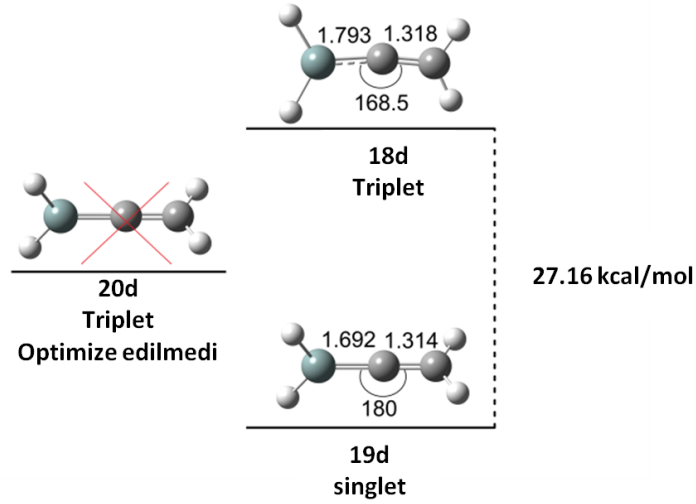
Sübstitüentlerin pozisyonu, yapıların kararlılığını belirlemek için ayırt edici bir özelliktir. Bu sebeple, silasiklopropilidenoidler için yukarıda tarif edilen pozisyonlar ile aynıları seçilmiştir. Örneğin, **17²a** izomerinde $-CF_3$, Si atomuna **14⁴** izomerinde olduğu gibi lokalize edilmiştir (şekil 4.3). Daha önce yayınlanmış çalışmalar ile uyumlu olarak serbest silasiklopropilidenler (**16a-h**) ve serbest siklopropilidenler (**17a-h**), halka açılma reaksiyon mekanizmasında ya singlet ya da triplet olarak nitelendirilirler [23]. Biz bu çalışmada, B3LYP/6-31G(d), B3LYP/6-31+G(d,p), MPW1PW91/6-31+G(d,p), ve MP2/6-31+G(d,p) teori seviyelerinde optimize edilen **17d** yapısının singlet halinin potansiyel enerji yüzeyinde (PES) minimum noktada olmadığını saptadık. Ancak, bu çalışmadaki her düzeyde incelenen **17a-h** yapılarının triplet hallerinin tam geometri optimizasyonu ile potansiyel enerji yüzeylerinde (PES) minimum noktada yer alabileceği dikkat çekicidir.

Bu çalışmada kullanılan tüm düzeylerdeki hesaplamalar, **16a-h** yapılarının singlet durumlarının, triplet olanlardan enerjik olarak daha kararlı olduğunu göstermektedir. Ayrıca, B3LYP/6-31G(d) teori seviyesinde hesaplanan silasiklopropiliden (**16d**) yapısının singlet durumunda, triplet olana göre 42.9 kcal/mol ile daha düşük enerjiye sahip olduğu saptanmıştır. Aşağıda **16a-h** ve **17a-h** yapıları için konserted ve stepwise halka açılma mekanizmalarının enerji bariyerleri özetlenmiştir (tablo 4.3). **16a-h** yapılarının izomerizasyonu için B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan aktivasyon enerji bariyerleri 20.03 kcal/mol ile 46.24 kcal/mol aralığındadır. Sonuçlar, elektron çekici sübstitüenlerin, (özellikle $-CF_3$ ve $-CN$) aktivasyon bariyerlerini arttırdığını göstermiştir (**13a-h** yapılarındaki bulgularla uyumlu).

Tablo 4.3: **16a-h** ve **17a-h** yapılarının halka açılma izomerizasyonu için B3LYP/6–31+G(d,p) (birinci), M06/6–31+G(d,p) (parantez içinde), and MP2/6–31+G(d,p) (altı çizili) teori seviyelerinde hesaplanan enerji bariyerleri.

		16	17
	R	TS4(8)	TS4(9)
<i>a</i>	CF₃	46.24/(53.77)/ <u>52.10</u>	9.76/(13.76)/ <u>18.90</u>
<i>b</i>	CH₃	34.96/(42.12)/ <u>41.96</u>	7.24/10.92/ <u>14.27</u>
<i>c</i>	CN	39.13/(46.74)/ <u>44.52</u>	5.29/(8.44)/ <u>12.57</u>
<i>d</i>	H	42.70/(49.62)/ <u>47.34</u>	6.33/(10.00)/ <u>13.11</u>
<i>e</i>	NH₂	24.80/(29.19)/ <u>29.04</u>	8.44/(12.07)/ <u>15.54</u>
<i>f</i>	OCH₃	20.03/(30.62)/ <u>30.12</u>	7.74/(11.55)/ <u>14.70</u>
<i>g</i>	OH	21.33/(31.57)/ <u>30.89</u>	7.66/(11.56)/ <u>14.75</u>
<i>h</i>	SiH₃	43.66/(50.73)/ <u>49.10</u>	4.46/(7.92)/ <u>11.25</u>

Sübstitüe **17a-h** yapılarının halka açılma reaksiyonu için en çok tercih edilen formun triplet olduğu saptanmıştır. **17¹c** (R= –CN) yapısının 1-silaallene halka açılma reaksiyonunun B3LYP/6–31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan en yüksek enerji bariyerine sahip olduğu ve bu değer 9.76 kcal/mol olduğu saptanmıştır. En düşük enerji bariyerinin ise 4.45kcal/mol ile **17¹h** (R= –SiH₃) yapısına ait olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, 1-silaallen ortogonal yapısı (**20**) triplet formda bir minimum nokta değildir (şekil 4.5). Onun yerine, ortogonal olmayan triplet 1-silaallen yapısı minimum nokta olarak optimize edilebilir. B3LYP/6–31+G(d,p) teori seviyesinde yapılan IRC hesaplamalarının sonucunda ortogonal olmayan triplet formun enerji profili bunu doğrulamıştır. **17a-h** ve **TS4(9)a-h** yapılarının singlet formları PES üzerinde minimum yer almamasına rağmen singlet 1-silaallen (**19**) PES üzerinde minimum olarak hesaplanmaktadır. B3LYP/6–31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan verilere göre singlet 1-silaallen (**19**) yapısı, triplet 1-silaallen (**18**) yapısından 27.16 kcal/mol değerinde daha düşük enerjiye sahiptir (şekil 4.5). Daha önceden 1,3-disilaallen üzerinde yapılan çalışma ile uyumlu olarak [69], triplet 1-silaallen klasik olmayan kümülenik tipi bir yapıya sahiptir.



Şekil 4.5: Optimize edilen singlet 1-silaallen (**19d**) ve triplet 1-silaallen (**18d**) yapıları. B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

Silaallenlerin yük dağılımı üzerine sübstütient etkisini analiz etmek için, B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan doğal populasyon analizine (NPA) göre *s*EDA ve *p*EDA hesaplamaları [63-65] yapılmıştır. *s*EDA ve *p*EDA hesaplamaları σ ve π bağları üzerinden elektron alıp-verme durumunun ne ölçüde olduğunu belirler. Bu durumda, referans moleküller olarak sübstitüe olmayan silaallenler (1-silaallen ve 2-silaallen) seçilmiştir. Silaallenlerin üzerindeki sübstitüent etkisini netleştirmek amacıyla, 1-silaallen ve 2-silaallen için sübstitüentlerin pozisyonu belirlenmiştir. 2-silaallen için, sübstitüent yalnızca uç karbon atomu üzerine konumlandırılabilir (tablo 4.4). 1-silaallen yapısında ise, sübstitüentlerin pozisyonu iki farklı taraftan göz önünde bulundurulmuştur. Sübstitüent ya uç Si atomu üzerine konumlandırılır ya da uç C atomu üzerine konumlandırılır. Her iki durumda da, sübstitüent pozisyonu yapıların yük dağılımını belirlemektedir. Sübstitüent dışındaki C ve Si atomlarına ait değerlik elektronlarının (*s*, *p_x* ve *p_y*) doluluk miktarına σ -bağı etkisi denir. Diğer taraftan π -bağı etkisi ise *p_z* orbitalindeki değerlik elektronlarının doluluk miktarı olarak tanımlanır. Yaptığımız çalışmada 1-silaallen ve 2-silaallen yapıları referans alınarak uç atom (C veya Si) üzerindeki elektron miktarları hesaplanmış ve silaallen türevleri (R= -CF₃, -CN, -CH₃, -H, -NH₂, -OCH₃, -OH, -SiH₃) ile karşılaştırılarak bağıl yük populasyonları tespit edilmiştir. Toplam elektron (σ ve π) miktarlarının yanı sıra bağıl yük populasyonları sırasıyla tablo 4.4 ve tablo 4.5 üzerinde gösterilmiştir.

1-silaallen yapısı, süstitüentlerin uç C atomu üzerine konumlandığı ve uç Si atomu üzerine konumlandığı olmak üzere 2 farklı *s*EDA ve *p*EDA değerine sahiptir. Optimize edilen 1-silaallen (**C üzerinde**) ve 1-silaallen (**Si-üzerinde**) *s*EDA değerleri arasındaki yük korelasyonunun ($R^2=0.9845$) çok uyumlu olduğu hesaplanmıştır (şekil 4.6).

Tablo 4.4: 1-silaallen ve 2-silaallen yapılarına ait karbon ve silikon atomlarının orbital popülasyonu ve silaallen türevleri için *s*EDA değerleri.

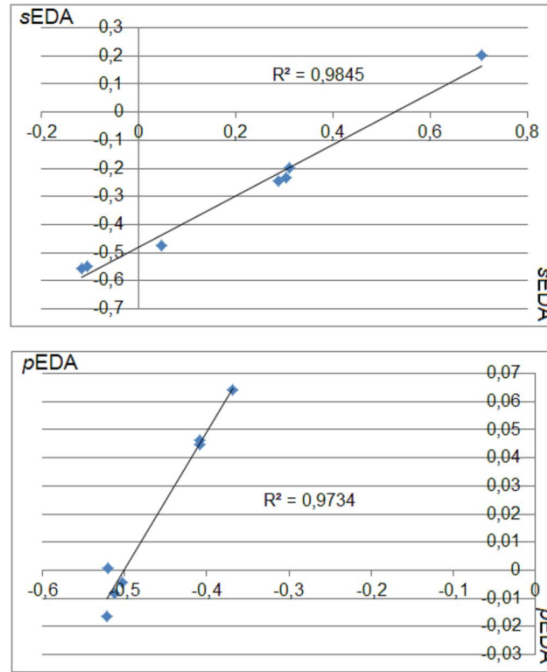
R	R-HC=C-SiH ₂ 1-Silaallene (C üzerinde)		H ₂ C=C-SiH-R 1-Silaallene (Si üzerinde)		R-HC=Si-CH ₂ 2-Silaallene	
	σ -Toplam	<i>s</i> EDA	σ -Toplam	<i>s</i> EDA	σ -Toplam	<i>s</i> EDA
H	8.90837	0	8.90837	0	9.77055	0
CF ₃	9.21909	0.31072	8.70887	-0.1995	9.53921	-0.23134
CH ₃	9.19705	0.28868	8.66227	-0.2461	9.50929	-0.26126
CN	9.21255	0.30418	8.67504	-0.23333	9.53838	-0.23217
NH ₂	8.95599	0.04762	8.43374	-0.47463	9.3073	-0.46325
OCH ₃	8.79098	-0.11739	8.35263	-0.55574	9.65281	-0.11774
OH	8.80295	-0.10542	8.36141	-0.54696	9.64739	-0.12316
SiH ₃	9.61516	0.70679	9.11247	0.2041	9.97301	0.20246

Tablo 4.5: 1-silaallen ve 2-silaallen yapılarına ait karbon ve silikon atomlarının orbital popülasyonu ve silaallen türevleri için *p*EDA değerleri.

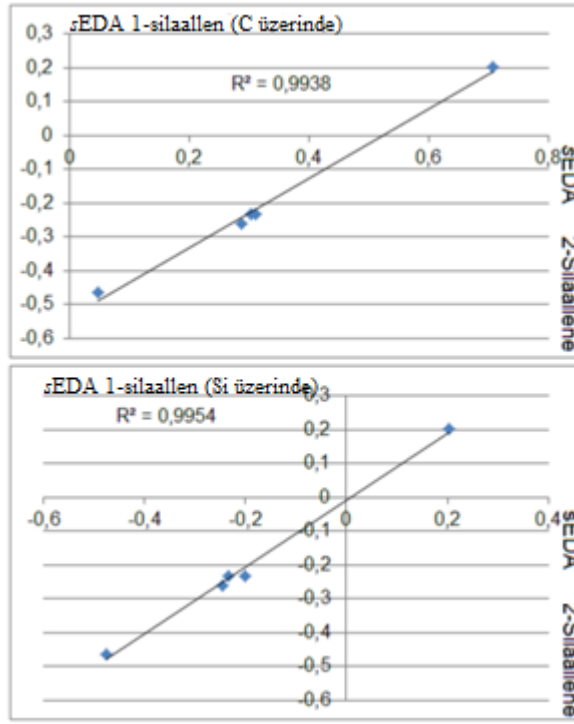
R	R-HC=C-SiH ₂ 1-Silaallene (C üzerinde)		H ₂ C=C-SiH-R 1-Silaallene (Si üzerinde)		R-HC=Si-CH ₂ 2-Silaallene	
	π -Toplam	<i>p</i> EDA	π -Toplam	<i>p</i> EDA	π -Toplam	<i>p</i> EDA
H	3.22216	0	3.22216	0	3.30663	0
CF ₃	2.70135	-0.52081	3.22301	0.00085	3.25966	-0.04697
CH ₃	2.719	-0.50316	3.21791	-0.00425	3.30252	-0.00411
CN	2.70039	-0.52177	3.20585	-0.01631	3.23076	-0.07587
NH ₂	2.85371	-0.36845	3.2863	0.06414	3.29828	-0.00835
OCH ₃	2.81358	-0.40858	3.26845	0.04629	2.81271	-0.49392
OH	2.81343	-0.40873	3.26687	0.04471	2.82096	-0.48567
SiH ₃	2.70983	-0.51233	3.21404	-0.00812	3.28011	-0.02652

*p*EDA değerlerinde, tespit edilen verilerin güvenilirliği 1-silaallen (**C üzerinde**) ve 2-silaallen (**Si üzerinde**) arasındaki korelasyon ($R^2=0.9734$) ile özetlenmiştir (şekil 4.6). Bu çalışmada 2-silaallen sistemlerinin DFT hesaplamalarına dayalı *s*EDA ve *p*EDA değerleri de incelenmiştir. Görüldüğü gibi (tablo 5) 1-silaallen (**Si üzerinde**) *s*EDA değerleri sonuçlarına göre -SiH₃ dışındaki tüm

süstitüenler negatif σ elektron değerlerine sahiptir. Beş süstitüentin ($R= -CF_3,-CN,-CH_3,-NH_2, -SiH_3$) kullanımı ile yapılan 2-silaallen ve 1-silaallen (**C üzerinde** ve **Si üzerinde**) arasındaki sEDA korelasyonları $R^2= 0.9938$ ve $R^2=0.9954$ ile iyi değerlere sahiptir (şekil 4.7). Başka bir deyişle, hesaplamalarda $-OH$ ve $-OCH_3$ süstitüentleri dikkate alınmamıştır. Bunun nedeni olarak $-OH$ ve $-OCH_3$ süstitüent 2-allenlerin oldukça yüksek oranda bükülmüş allenik yapılar olduğunu söyleyebiliriz. Son olarak, oldukça yüksek R^2 değerlerini ($R^2 = 0.9359-0.9954$) belirlenmesiyle bulgularımızın, benzen türevleri üzerine yapılan önceki çalışmalar ile uyumlu olduğu saptanmıştır [63-65].

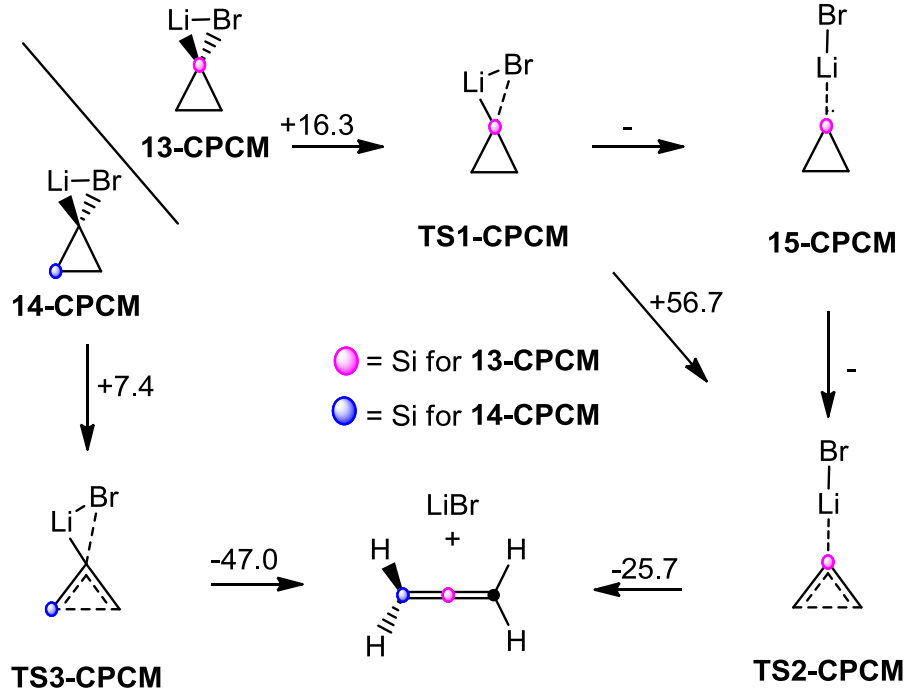


Şekil 4.6: 1-silaallen (C üzerinde) ve 1-silaallen (Si üzerinde) türevlerinin sEDA ve pEDA değerlerinin lineer korelasyon grafikleri. (Sırasıyla, $R^2=0.9845$ ve $R^2=0.9734$ - tahmini standart sapma = 0.0155 ve 0.0266)



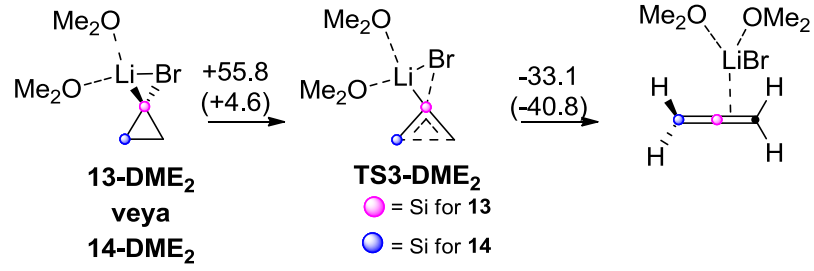
Şekil 4.7: 1-silaallen (**C üzerinde** veya **Si üzerinde**) ve 2-silaallen türevlerinin sEDA değerlerinin arasındaki lineer korelasyon grafikleri. (Sırasıyla, $R^2=0.9938$ ve $R^2=0.9954$ - tahmini standart sapma = 0.0062 ve 0.0048)

Mono-siklopropilidenoid yapılarının halka açılma reaksiyonuna çözücü (solvent) etkisinin incelenmesi amacıyla, implicit (örtük /kapalı) ve explicit (açık /belirgin) modeller kullanılarak B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplamalar yapılmıştır. Implicit solvasyon modelleri (CPCM), sistemlere serbest çözünme enerjilerini hesaplamak için uygulanır. Grubumuzun daha önceki çalışmalarından olan solvatlanmamış mono-siklopropilidenoid yapıları için halka açılma mekanizmasının yapısal verileri ile karşılaştırma yapılmıştır [34]. Bu çalışmadaki ilk yapı olan **13-CPCM** stepwise halka açılma mekanizması için solvatlanmamış modelden küçük bir yapısal fark ile optimize edilmiştir (şekil 4.8). **13-CPCM** den **TS1-CPCM** yapısına hesaplanan enerji bariyeri 3.7 kcal/mol ile artmıştır. Ancak, B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyelerinde yapılan bütün girişimlerde, potansiyel enerji yüzeyinde (PES) sililen-LiBr kompleksi gibi bir **15-CPCM** yapısı oluşturulamamıştır. Bunun yerine ilgili yapı olan 2-silaallen elde etmek üzere **TS2-CPCM** bulunmuştur. Öte yandan, **14-CPCM** yapısı için konserted halka açılma mekanizması kolayca optimize edilmiştir.



Şekil 4.8: İmplicit solvasyon reaksiyon modeli enerjileri.

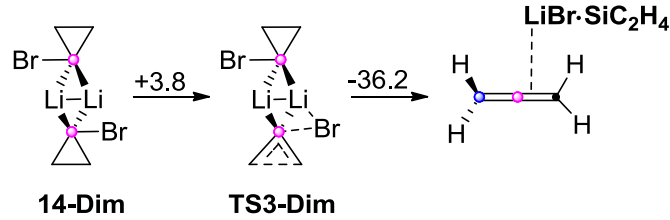
Explicit solvasyon modeli, organik ve organometalik bileşiklerin reaktivitesi ve kararlılığı hakkında fikir sahibi olabilmek için önemli bir rol oynamaktadır. Bu sebeple, iki dimetil eter molekülünü, ilgili bileşiklere ekleyerek modellediğimiz bazı hesaplar gerçekleştirilmiştir. Hesaplamalar implicit solvasyon modelinden tamamen farklı bir yol izlemiştir. Hesaplamaların sonucunda, explicit solvasyon modelinin kullanımını ile **13-DME2** yapısının halka açılma reaksiyonunda stepwise mekanizmanın herhangi bir rol oynamadığı saptanmıştır. Bunun yerine, ilgili yapıların (**13-DME2** ve **14-DME2**) **TS3-DME2** üzerinden konserted mekanizma ile halka açılma reaksiyonu gerçekleştirdiğini saptadık (şekil 4.9). **13-DME2** yapısının 2- silaallen ürününe doğru halka açılması için gerekli enerji bariyeri 55.0 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Bu enerji solvatlanmamış modele göre 6.6 kcal/mol daha fazladır. **6-DME2** yapısına gelince, enerji bariyerinin solvatlanmamış modele göre sadece 2.9 kcal/mol daha fazla olduğu saptanmıştır.



Şekil 4.9: Explicit solvasyon reaksiyon modeli.
 (parantez içindeki enerjiler 6-DME2 yapısına ait)

Sonuç olarak, implicit ve explicit modeller kullanılarak **13** ve **14** yapılarının halka açılma mekanizması **5-CPCM** yapısı haricinde, konserted şekilde gerçekleşmiştir. Ayrıca solvasyonun, gaz fazındaki hesaplamalara göre enerji bariyerlerini azaltmadığı ve önemli ölçüde arttırmadığı saptanmıştır.

Literatürde yer alan çalışmalardan bildiğimiz üzere yapıların dimerik formlarının da, halka açılma mekanizmasındaki enerji bariyerlerine ve mekanizma yolu üzerine etkisi vardır. Bu amaçla, ilgili silaallenler için dimerik silasiklopropilidenoid yapılarının halka açılma mekanizmaları incelenmiştir (şekil 4.10). B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde yapılan hesaplamalar sonucunda **14-Dim** yapısının halka açılma mekanizmasında, disrotatori hareket ile **TS3-Dim** yapısına ulaşmak için gerekli enerji bariyeri sadece 3.8 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Ancak, **13-Dim** yapısının halka açılmasında herhangi bir geçiş yapısına karşılık gelen **TS3-Dim** yapısı optimize edilememiştir.



Şekil 4.10: 6-Dim yapısının halka açılma reaksiyon modeli

Sonuç olarak tablo 4.1 ve tablo 4.2' den de görülebileceği gibi, stepwise ve konserted mekanizmaların etkinliği süstitüent (R= CF₃, -CN, -CH₃, -H, -NH₂, -OCH₃, -OH, -SiH₃) pozisyonlarına bağlıdır. Elde ettiğimiz sonuçlarda **13a-h** yapıları her iki mekanizma ile meydana gelebilmektedir (-H, -CH₃ ve -SiH₃ süstitüentleri hariç). Ayrıca **13** yapıları için konserted ve stepwise mekanizmalarının enerji bariyerleri birbirlerine oldukça benzerdir. Bununla birlikte **14a-h** türevlerinin halka açılma reaksiyonu sadece konserted mekanizma üzerinden gerçekleşebilir ve enerji bariyerleri 0.11 kcal/mol ve 9.26 kcal/mol aralığındaki değerler ile oldukça düşük olarak hesaplanmıştır. Öte yandan **14a-h** yapıları için stepwise mekanizması Doering-Moore-Skattebol düzenlenmesinde aktif rol oynamamaktadır. Ayrıca belirtmek gerekir ki, elektron çekici süstitüentler reaksiyonu engellemekte iken, elektron verici süstitüentler 1-silaallen ve 2-silaallen oluşumundaki enerji bariyerini düşürmektedir.

Bu çalışmada ayrıca **16a-h** ve **17a-h** yapılarının halka açılma mekanizması da incelenmiştir. Hesaplanan sonuçlar **16a-h** yapılarının singlet potansiyel enerji yüzeyinde birer minima olduğunu göstermektedir. B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde yapılan hesaplamalarda **16a-h** yapılarından 2-silaallenlere uzanan mekanizmadaki enerji bariyerlerinin çok yüksek olduğu saptanmıştır. Ancak tüm teori seviyelerinde yapılan hesaplamalarda singlet **17a-h** türevlerinde minima elde edilememiştir. Triplet olanlar PES 'de minima olarak bulunmuştur. B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde yapılan hesaplamalarda triplet **17a-h** yapılarından triplet 1-silaallenlere uzanan mekanizmadaki enerji bariyerleri 4.46 kcal/mol ve 9.76 kcal/mol aralığında olduğu saptanmıştır.

Implicit ve explicit solvatlanmış modellerinin etkisinin de konserted ve stepwise mekanizmalarında çok önemli bir rol oynadığını söylemek gerekir. Explicit solvasyon modeli **13-CPCM** ve **14-CPCM** için reaksiyonun enerji bariyerini sırasıyla 6.2 kcal/mol ve 1.7 kcal/mol arttırmakla kalmamış ayrıca **13-CPCM** nin halka açılma reaksiyon yolunu da stepwise mekanizmasından konserted mekanizmasına değiştirmiştir.

Ayrıca dimer **14-Dim** yapısının halka açılma mekanizmasında C-Si-C halkasının açılıp ilgili 2-silaallen yapısını elde edebilmek için gerekli enerji bariyerinin 3.8 kcal/ mol olduğu saptanmıştır.

5. KAYNAKLAR

- [1] Kirmse, W., Blomquist, A. and Wasserman, H., "Carbene Chemistry", Vol: 1, *Academic Pres*, New York, (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, (1964).
- [3] Gilchrist T. L. and Rees C. W., "Carbenes in carbene chemistry" *Thomas Nelson and Sons Ltd.*, London., (1969).
- [4] Moss, R. A. and Pilkievicz, F. G., "Crown ethers in carbene chemistry. The generation of free phenylhalocarbenes", *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 5632, (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, 2116, (1981).
- [6] Schleyer, P. V. R., Clark, T., Kos, A. A., Spitznagel, G. W., Rohde, C., Arad, D., Houk, K. N. and Rondan, N. G., "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, (1984).
- [7] Miesusset, 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.(6,14).0(10,14).0(10,15)] pentadecane", *J. Org. Chem.*, 70, 10572, (2005).
- [8] Fischer, H. and Patai, S., "The chemistry of Allenes", *Interscience Publishers Inc.*, London, (1964).

- [9] Balci, M. and Taşkesenligil, Y., "Recent Developments in Strained Cyclic Allenes, Advances in Strained and Interesting Organic Molecules" Vol: 8, *JAI yayinevi*, Stamford, CT, (2000).
- [10] Christl, M., Krause, N. and Hashmi, S. K., "Modern Allene Chemistry", Vol:1, *Wiley-VCH*, Weinheim, (2004).
- [11] Kosa, M., Karni, M. and Apeloig, Y., "Trisilaallene and the Relative Stability of SiH₃ Isomers", *J. Chem. Theory Comput.*, 2, 959, (2006).
- [12] Nori-Shargh, D., Deyhimi, F., Boggs, J. E., Jemeh-Bozorgi, S. and Shakibazadeh, R., "DFT Study and NBO Analysis of The Mutual interconversion of Cumulene Compounds", *J. Phys. Org. Chem.*, 20, 355, (2007).
- [13] Taylor, D. R., "The Chemistry of Allenes", *Chem. Rev.*, 67, 317, (1967).
- [14] Zhao, Y. L., Kan, W., Zhong, H., Yu, H. T. and Fu, H. G., "Combined DFT, QCISD(T), and G2 Mechanism Investigation For the Reactions of Carbon Monophosphide CP with unsaturated Hydrocarbons Allene CH₂CCH₂ and Methylacetylene CH₃CCH", *J. Comp. Chem.*, 28, 1221, (2003).
- [15] Algi, F., Özen, R. and Balci, M., "The first generation and trapping of a fivemembered ring allene: 2-dehydro-3a,4,5,6,6a-pentahydropentalene", *Tetrahedron Lett.*, 43, 3129, (2002).
- [16] (a) Wotiz, J. H. and Mancuso, D. E., *J. Org. Chem.*, 22, 207, (1957). (b) Simmons, H. E., Blanchard, E. P., Hartzler, H. D., *J. Org. Chem.*, 31, 295, (1966).
- [17] Friedel, R. A. and Retcofsky, H. L., *J. Am. Chem.Soc.*, 85, 1300, (1963).
- [18] Kilbas, B., Azizoglu, A. and Balci, M., "Incorporation of an Allene Unit into Alpha-Piene via Beta-Elimination", *Helv. Chem. Acta*, 9, 1449, (2006).
- [19] Schoneboom, J. C., Groetsch, S., Christl, M. and Engels, B., "Computational Assessment of The Electronic Structure of 1-Azacyclohexa-2,3,5-Triene

- (3 Δ (2)-1H-Pyridine) and Its Benzo Derivative (3 Δ (2)-1H-Quinoline) as well as Generation and Interception of 1-Methyl-3 Δ (2)1H-Quinoline”, *Chem-Eur. J.*, 9, 4641, (2003).
- [20] Yildiz, Y. K., Secen, H., Krawiec, M., Watson, W. H. and Balci, M., “A Seven-Membered Ring Allene Dimer: Sythesis of 1,2-Benzo-1,3,4-cycloheptatriene and Atteped Synthesis of 1,2-Benzo-1,4,5-cycloheptatriene”, *J. Org. Chem.*, 58, 5355, (1993).
- [21] Ceylan, M., Yalcin, S., Secen, H., Sutbeyaz, 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.*, 21, (2003).
- [22] Doering, W.v.e. and LaFlamme, P.M., “A Two-Step Synthesis of Allenes From Olefins”, *Tetrahedron*, 2, 75, (1958).
- [23] Moore, W.R. and Ward, H.R., “Reactions of gem-Dibromocyclopropanes with Alkylolithium Reagents Formation of Allenes, Spiropentanes, and A Derivative of Cicyclopropylidene”, *J. Org. Chem.*, 25, 2073, (1960).
- [24] Skattebol, L., “Allenenes from gem-Dihalocyclopropane Derivatives and Alkylolithium”, *Tetrahedron Lett.*, 2, 167, (1961).
- [25] Sigal, N. and Apeloig, Y., J. “Are disilacyclopropylidenes and their carbenoids good precursorsfor the unknown 1,3-disilaallenes?”, *J. Organomet. Chem.*, 636, 148, (2001).
- [26] Taylor, K. G., Hobbs, W. E., Clark, M. S. and Chaney, J., “Carbenoids with Neighboring Heteroatoms. III. Electrophilic Reactions of Two α -Halocyclopropyllithium Compounds”, *J. Org. Chem.*, 37, 2436, (1972).
- [27] Tolbert, L. M., Islam, Md. N., Jhonson, R. P., Loiselle, P.M. and Shakespeare, W. C., “Carbanion Photochemistry: A New Photochemical Route to Strained Cyclic Allenes”, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 6416, (1990).
- [28] Xantheas, S. and Ruedenberg, K., “The Ring Openin of Cyclopropylidene to Allene and the Isomerization of Allene-Ab initio Interpretation of The Electronic

- Rearrangements in terms of Quasi-Atomic Orbitals”, *Theor. Chim. Acta.*, 78, 365, (1991).
- [29] Xantheas, S., Elbert, S. T. and Ruedenberg, K., “The Ring Opening of Cyclopropylidene to Allene-Key Features of The Accurate Reaction Surface”, *Theor. Chim. Acta*, 78, 365, (1991).
- [30] Bettinger, H. F., Schleyer, P. V., Schreiner, P. and Schaefer, H. F., “Ring Opening of Substitued Cyclopropylidenes to Cyclic allenes”, *J. Org. Chem.*, 62, 9267, (1997).
- [31] De Meijere, A., von Seebach, M., Zollner, S., Kozhushkov, S.I., Belov, V. N., Boese, R., Haumann, T., Benet-Buchholz, J., Yufit, D. S. and Howard, J. A. K., “Spirocyclopropanated Bicyclopropilidenes: Straightfoward Preparation, Physical Properities, and Chemical Transformations”, *Chem. Eur. J.*, 7, 4021, (2001).
- [32] (a) Valtazanos, P., Elbert, S. T., Zanthreas, S. and Ruedenberg, K., “The Ring Opening of Cyclopropylidene to Allene- Global Features of The Reaction Surface”, *Theor. Chim. Acta.*, 78, 287, (1991). (b) Valtazanos, P. and Ruedenberg, K., “The Ring Opening of Substitued Cyclopropylidenes to Substitued Allenes- The Effect of Steric and Long-Range Electrostatic Interactions”, *Theor. Chim. Acta.*, 78, 397, (1991).
- [33] Azizoglu, A., Balci, M., Mieuxset, J-L. and Brinker, U. H., “Substituent Effects on the Ring-Opening Mechanism of Lithium Bromocyclopropylidenoids to Allenes”, *J. Org. Chem.*, 73, 8182, (2008).
- [34] Azizoglu, A. and Yildiz, C., B., "Ring-Opening Mechanism of Lithium Bromosilacyclopropylidenoids to Silaallenes", *Organometallics*, 29, 6739, (2010).
- [35] Voukides, A., C., Cahill, K., J. and Johnson, R., P., "Computational Studies on a Carbenoid Mechanism for the Doering-Moore-Skattebol Reaction", *J. Org. Chem.*, 78, 11815, (2013).

- [36] Weidenbruch, M., “A Stable Silylenoid and a Donor-Stabilized Chlorosilylene: Low-Coordinate Silicon Compounds-A Never ending story”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 4241, (2006).
- [37] West, R., Fink, M. J. and Michl J., “Tetramesityldisilen, a Stable Compound Containing a Silicon-Silicon Double Bond”, *Science*, 214, 1343, (1981).
- [38] Weidenbruch, M., Willms, S., Saak, W. and Henkel, G., “Hexaaryltetrasilabuta-1,3- diene: A Molecule with Conjugated Si=Si Double Bonds”, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 6, 2503, (1997).
- [39] Iwamoto, T., Kabuto, C. and Kira, M., “The First Stable Cyclotrisilene”, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 886, (1999).
- [40] Ishida, S., Iwamoto, T., Kabuto, C. and Kira, M., “A Stable Silicon-Based Allene Analogue with Formally sp-hybridized Silicon Atom”, *Nature*, 421, 725, (2003).
- [41] Karsch, H. H., Keller, U., Gamper, S. and Müller, G., “Si[(Me₂P)₂C(SiMe₃)₂]₂, A Stable σ -Bonded Compound Containing Divalent Silicon”, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 29, 295, (1990).
- [42] Drahnak, T. J., Michl J. and West, R., “Dimethylsilylene, (CH₃)₂Si”, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 5427, (1979).
- [43] (a) Miracle, G. E., Ball, J. L., Powell, D. R. and West, R. J., “The 1ST Stable 1-Silaallene”, *Am. Chem. Soc.*, 115, 11598, (1993). (b) Trommer, M., Miracle, G. E., Eichler, B. E., Powell, D. R., West, R., “Synthesis and Reactivity of Several Stable 1-Silaallenes”, *Organometallics*, 16, 5737, (1997).
- [44] De Meijere, A., Faber, D., Heinecke, U., Walsh, R., Muller, T. and Apeloig, Y., “On the question of cyclopropylidene intermediates in cyclopropene-to-allene rearrangements - Tetrakis(trimethylsilyl)cyclopropene, 3- alkenyl- 1,2,3 tris (trimethylsilyl) cyclopropenes, and related model compounds”, *Eur. J. Org. Chem.*, 663, (2001).

- [45] Backes, J. and Brinker, U. H., In Houben-Weyl "Methoden der Organischen Chemie" ed. Regitz, M., Thieme: Stuttgart, Germany, Vol.E19b, 391., (1989).
- [46] Siegel, H., "Lithium Halocarbenoids-Carbanions of High Synthetic Versatility", *Top. Curr. Chem.*, 106, 55, (1982).
- [47] Averina, E. B., Sedenkova, K. N., Borisov, I. S., Grishin, Y. K., Kuznetzova, T. S. and Zefirov, N. S., "Unusual methylation reaction of gembromofluorospiropentanes with methyllithium", *Tetrahedron*, 65, 5693, (2009).
- [48] 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, (2009).
- [49] Özen, R. and Balci, M., "Generation and trapping of a highly strained bicyclicallene: tricyclo[6.3.1.0^{2,7}] dodeca-2,4,6,9,10-pentaene", *Tetrahedron*, 58, 3079, (2002).
- [50] (a) 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, (2007). (b) Azizoglu, A., Özen, R., Hokelek, T. and Balci, M., "Incorporation of An Allene Unit into Alpha-Rinene: Generation of The Cyclic Allene 2,7,7-Trimethylbicyclo[4.1.]octa-2,3-diene and Its Dimerization", *J. Org. Chem.*, 69, 1202, (2004),
- [51] Mahlokozera, T. and Goods, J. B., "Crystal Structure of a Cyclotetramer from a Strained Cyclic Allene", *Org. Lett.*, 11, 5095, (2009).
- [52] Gordon, M. S. and Koob, R. D., "Relative Stability of multiple Bonds to Silicon-An ab initio Study of C₂SiH₄ Isomers", *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 2939, (1981).

- [53] Kerts, 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, (1997).
- [54] Barthelet, J. C., Trinquier, G. and Bertrand, G., "Theoretical Investigations on Some C₂SiH₄ Isomers", *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 3785, (1978).
- [55] Maier, G., Reisenauer, H. P. and Egenolf, H., "Reaction of Silicon Atoms with Acetylene and Ethylene: Generation and Matrix-Spectroscopic Identification of C₂H₂Si and C₂H₄Si Isomers", *Eur.J. Org. Chem.*, 28, 1313, (1998).
- [56](a) Rode, J. E. and Dobrowolski, J. Cz., *J.Mol.Struct (Theochem)*, 635, 151, (2003). (b) Rezanka, T. and Dembitsky, V. M., *Photochemistry*, 56, 869, (2001).
- [57] Schaefer, H.F., *Quantum Chemistry*. Oxford: Clarendon Press, 328, (1984).
- [58] Streitwieser, A., Brauman, J. I. and Coulson, C. A., *Supplementary Tables of Molecular Orbital Calculations*. Oxford: Pergamon Press, 7188, (1965).
- [59] Buenker, R. J. and Peyerimhoff, S. D., *Chemical Physics Letters*, 3, 37, (1969).
- [60] <http://www.shodor.org/chemviz/overview/ccbasics.html>, (06.05.2016).
- [61] Haug, A., "Theoretical Solid State Physics", Pergamon, New York, 302, (2005).
- [62] Pople, J.A. and Nesbet, R.K., *J. Chem. Phys.*, 22, 571, (1954).
- [63] (a) Hohenberg, W. and Kohn, P., *Phys. Rev. B*, 136, 864, (1964). (b) Parr, R. G. and Yang, W., "Density Functional Theory in Atoms and Molecules", Oxford University Press, New York, (1989).
- [64] (a) Fukui, K., *J. Phys. Chem.*, 74, 4161, (1970). (b) Fukui, K., *Acc. Chem. Res.* 14, 363, (1981).
- [65] Gaussian 09, Revision A.02-SMP, 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, N. J., 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).

- [66] Lee, C., Yang, W. and Parr, R. G., "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density", *Phys. Rev., B* 37, 785–789, (1988).
- [67] Oziminski, W. P. and Dobrowolski, J. C. *J. Phys. Org. Chem.*, 22, 769–778, (2009).
- [68] Mazurek, A. and Dobrowolski, J. C., "Heteroatom incorporation effect α - and π -electron systems: The sEDA (II) and pEDA (II) Descriptors", *J. Org. Chem.*, 77, (2012).
- [69] Heclik, K., Debska, B. and Dobrowolski, J. C., "On the non-additivity of the substituent effect in ortho-, -meta and para- homo- disubstituted benzenes", *RSC Adv.*, 4, 17337-17346, (2014).
- [70] Cossi, M., Rega, N., Scalmani, G. and Barone, V. J., "Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model", *Comp. Chem.*, 24, 669-681, (2003).
- [71] Dennington, RII., Keith, T., Millam, J., Eppinnett, K. and Hovell, W. L.; Gilliland, R. GaussView v.5.0.9 Visualizer and Builder.
- [72] Yildiz, C. B. and Azizoglu, A., "Theoretical study on the structures and stabilities of silacyclopropylidenoids", *Struct. Chem.*, 33, 1777–1784, (2012).

- [73]Azizoglu, A. and Yildiz, C. B., "Computational investigations on the electronic and structural properties of germacyclopropylidenoids", *J. Organomet. Chem.* **2012**, *715*, 19–25.
- [74]Lee–Ruff, E. eds. *In Methoden der Organischen Chemie*; de Meijere, A., Eds.; Thieme–Verlag: New York, Carbocyclic Three- and Four Membered Ring Compounds Vol. *E17c*, pp 2388-2418, (1997).
- [75]Capriati, V. and Florio, S. *Chem. Eur. J.*, *16*, 4152–4162, (2010).
- [76]Kirmse, W., Rondan, N. G. and Houk, K. N., "Stereoselective substituent effects on conrotatory electrocyclic reactions of cyclobutenes", *J. Am. Chem. Soc.*, *106*, 7989–7991, (1984).
- [77] Bettinger, H. F., Schreiner, P. R., Schleyer, P. V. R. and Schaefer, H. F. *J. Phys. Chem.*, *100*, 16147-16154, (1996).
- [78] Harmata, M., Zheng, P., Schreiner, P. R. and Vazquez, A. N. "Diastereoselectivity in an electrocyclization reaction of cyclopentadienones", *Tetrahedron Lett.*, *48*, 5919-5922, (2007).

EKLER

6. EKLER

EK A : B3LYP/6-31+G(d,p), M06/6-31+G(d,p), MP2/6-31+G(d,p) düzeylerinde hesaplanan minima ve geçiş hallerinin geometrik verileri.

Tablo A.1: B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan **13a-h** yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece)

	a	b	c	d	e	f	g	h
	CF ₃	CH ₃	CN	H	NH ₂	OCH ₃	OH	SiH ₃
Si-Li	2.478	2.457	2.485	2.457	2.455	2.461	2.461	2.465
Si-Br	2.550	2.583	2.540	2.587	2.597	2.572	2.570	2.586
Li-Br	2.360	2.348	2.364	2.347	2.345	2.353	2.353	2.348
Si-C1	1.898	1.909	1.892	1.905	1.907	1.912	1.915	1.898
Si-C2	1.921	1.911	1.946	1.905	1.914	1.905	1.907	1.912
C1-C2	2.939	1.527	1.539	1.530	1.523	1.527	1.523	1.538
C2-R	1.485	1.521	1.431	1.090	1.453	1.413	1.421	1.862
Si-Li-Br	63.5	64.9	63.1	65.1	65.4	64.5	64.485	64.9
C1-Si-C2	47.2	47.1	47.2	47.3	46.9	47.1	46.964	47.6
Br-Li-C2-R	-156.8	-156.0	-160.9	-161.1	-165.8	-156.7	-158.8	-156.2

Tablo A.2: B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan **TS1a-h** yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece)

	a	b	c	d	e	f	g	h
	CF ₃	CH ₃	CN	H	NH ₂	OCH ₃	OH	SiH ₃
Si-Li	2.720	2.670	2.748	2.67822	2.584	2.630	2.654	2.685
Li-Br	2.194	2.206	2.192	2.20575	2.224	2.212	2.209	2.203
Si-C1	1.881	1.893	1.877	1.89050	1.921	1.909	1.904	1.886
Si-C2	1.914	1.899	1.930	1.89050	1.875	1.868	1.872	1.884
C1-C2	1.524	1.521	1.533	1.52291	1.500	1.497	1.498	1.534
C2-R	1.491	1.524	1.435	1.09045	1.482	1.464	1.467	1.879
Si-Li-Br	149.9	142.3	154.5	143.48624	106.3	123.3	130.5	145.4
C1-Si-C2	47.3	47.3	47.4	47.50412	46.5	46.7	46.7	48.0

Tablo A.3: B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan **15a-h** yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece)

	a	b	c	d	e	f	g	h
	CF ₃	CH ₃	CN	H	NH ₂	OCH ₃	OH	SiH ₃
Si-Li	2.745	2.701	2.764	2.701	2.652	2.673	2.686	2.708
Li-Br	2.187	2.195	2.184	2.195	2.204	2.198	2.196	2.193
Si-C1	1.882	1.8933	1.877	1.889	1.924	1.913	1.910	1.886
Si-C2	1.913	1.899	1.929	1.889	1.872	1.861	1.862	1.882
C1-C2	1.524	1.521	1.532	1.522	1.502	1.497	1.497	1.534
C2-R	1.492	1.524	1.435	1.090	1.483	1.474	1.481	1.881
C1-Si-C2	47.3	47.2	47.4	47.5	46.5	46.7	46.7	48.0

Tablo A.4: B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan **TS2a-h** yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece)

	a	b	c	d	e	f	g	h
	CF ₃	CH ₃	CN	H	NH ₂	OCH ₃	OH	SiH ₃
Si-Li	2.649	2.710	2.649	2.694	2.674	2.672	2.673	2.655
Li-Br	2.209	2.205	2.217	2.207	2.202	2.203	2.203	2.206
Si-C1	1.832	1.774	1.829	1.810	1.819	1.807	1.805	1.824
Si-C2	1.822	1.816	1.847	1.810	1.845	1.845	1.844	1.825
C1-C2	2.747	2.978	2.625	2.826	1.894	2.037	2.079	2.739
C2-R	1.501	1.485	1.402	1.090	1.381	1.340	1.348	1.884
C1-Si-C2	97.4	112.0	91.1	102.6	62.2	67.7	69.4	97.2

Tablo A.5: B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan **TS3(13)a-h** yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece)

	a	b	c	d	e	f	g	h
	CF ₃	CH ₃	CN	H	NH ₂	OCH ₃	OH	SiH ₃
Si-Li	-	-	2.524	-	2.486	2.516	2.528	-
Li-Br	-	-	2.313	-	2.302	2.270	2.262	-
Si-C1	-	-	1.823	-	1.803	1.797	1.796	-
Si-C2	-	-	1.836	-	1.853	1.860	1.859	-
C1-C2	-	-	2.673	-	2.174	2.339	2.372	-
C2-R	-	-	1.401	-	1.364	1.324	1.334	-
C1-Si-C2	-	-	93.8	-	72.9	79.4	80.9	-

Tablo A.6: M06/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan **13a-h** yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece)

	a	b	c	d	e	f	g	h
	CF ₃	CH ₃	CN	H	NH ₂	OCH ₃	OH	SiH ₃
Si-Li	2.509	2.482	2.520	2.483	2.482	2.488	2.487	2.492
Si-Br	2.505	2.529	2.498	2.535	2.546	2.521	2.520	2.534
Li-Br	2.378	2.369	2.384	2.366	2.362	2.371	2.373	2.367
Si-C1	1.890	1.901	1.883	1.896	1.899	1.902	1.905	1.890
Si-C2	1.914	1.903	1.944	1.896	1.908	1.901	1.904	1.903
C1-C2	1.518	1.516	1.525	1.518	1.512	1.515	1.512	1.526
C2-R	1.476	1.509	1.425	1.090	1.443	1.402	1.408	1.850
Si-Li-Br	61.6	62.7	61.1	62.9	63.3	62.4	62.4	62.7
C1-Si-C2	47.0	46.9	46.9	47.1	46.8	46.9	46.7	47.4
Br-Li-C2-R	-161.3	-159.6	-166.3	-161.6	-168.5	-160.4	-161.9	-163.3

Tablo A.7: M06/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan **TS1a-h** yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece)

	a	b	c	d	e	f	g	h
	CF ₃	CH ₃	CN	H	NH ₂	OCH ₃	OH	SiH ₃
Si-Li	2.839	2.773	2.880	2.786	2.652	2.737	2.754	2.731
Li-Br	2.194	2.204	2.191	2.204	2.222	2.209	2.207	2.207
Si-C1	1.874	1.883	1.867	1.880	1.913	1.901	1.895	1.907
Si-C2	1.909	1.892	1.922	1.880	1.864	1.864	1.869	1.941
C1-C2	1.511	1.508	1.520	1.510	1.492	1.487	1.488	1.504
C2-R	1.481	1.514	1.429	1.091	1.479	1.447	1.450	1.815
Si-Li-Br	157.5	149.2	159.4	152.3	113.9	136.4	139.6	154.8
C1-Si-C2	47.0	47.1	47.2	47.3	46.5	46.5	46.5	46.0

Tablo A.8: M06/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan **15a-h** yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece)

	a	b	c	d	e	f	g	h
	CF ₃	CH ₃	CN	H	NH ₂	OCH ₃	OH	SiH ₃
Si-Li	2.848	2.792	2.886	2.790	2.717	2.755	2.776	2.749
Li-Br	2.189	2.196	2.185	2.198	2.206	2.198	2.198	2.201
Si-C1	1.875	1.884	1.868	1.880	1.915	1.903	1.897	1.904
Si-C2	1.910	1.891	1.921	1.880	1.860	1.864	1.866	1.936
C1-C2	1.511	1.508	1.520	1.510	1.494	1.486	1.487	1.506
C2-R	1.480	1.514	1.429	1.091	1.480	1.451	1.455	1.816
C1-Si-C2	47.0	47.1	47.2	47.3	46.5	46.4	46.5	46.1

Tablo A.9: M06/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan **TS2a-h** yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece)

	a	b	c	d	e	f	g	h
	CF ₃	CH ₃	CN	H	NH ₂	OCH ₃	OH	SiH ₃
Si-Li	2.758	2.774	2.721	2.764	2.729	2.721	2.724	2.727
Li-Br	2.198	2.206	2.210	2.210	2.204	2.208	2.207	2.207
Si-C1	1.828	1.773	1.832	1.807	1.797	1.788	1.788	1.819
Si-C2	1.809	1.818	1.843	1.807	1.841	1.851	1.852	1.815
C1-C2	2.735	2.902	2.623	2.783	1.974	2.181	2.235	2.722
C2-R	1.495	1.473	1.399	1.092	1.362	1.318	1.326	1.878
C1-Si-C2	97.5	107.7	91.0	100.7	65.6	73.6	75.7	96.9

Tablo A.10: M06/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan **TS3(13)a-h** yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece)

	a	b	c	d	e	f	g	h
	CF ₃	CH ₃	CN	H	NH ₂	OCH ₃	OH	SiH ₃
Si-Li	-	-	2.537	-	2.544	2.577	2.594	-
Li-Br	-	-	2.377	-	2.292	2.268	2.268	-
Si-C1	-	-	1.822	-	1.787	1.784	1.786	-
Si-C2	-	-	1.820	-	1.857	1.864	1.859	-
C1-C2	-	-	2.703	-	2.233	2.386	2.375	-
C2-R	-	-	1.399	-	1.347	1.310	1.322	-
C1-Si-C2	-	-	95.8	-	75.5	81.6	81.2	-

Tablo A.11: MP2/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan **13a-h** yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece)

	a	b	c	d	e	f	g	h
	CF ₃	CH ₃	CN	H	NH ₂	OCH ₃	OH	SiH ₃
Si-Li	2.511	2.489	2.517	2.487	2.487	2.493	2.493	2.495
Si-Br	2.507	2.530	2.499	2.534	2.543	2.523	2.522	2.532
Li-Br	2.397	2.387	2.403	2.386	2.383	2.391	2.391	2.388
Si-C1	1.894	1.905	1.889	1.898	1.903	1.907	1.909	1.893
Si-C2	1.916	1.904	1.932	1.898	1.908	1.900	1.901	1.905
C1-C2	1.523	1.520	1.532	1.524	1.517	1.519	1.516	1.532
C2-R	1.476	1.515	1.434	1.085	1.452	1.417	1.426	1.857
Si-Li-Br	61.3	62.4	61.0	62.6	62.9	62.1	62.1	62.4
C1-Si-C2	47.1	47.0	47.2	47.3	46.9	47.0	46.9	47.5
Br-Li-C2-R	-160.8	-158.9	-162.9	-162.3	-167.0	-159.9	-161.1	-160.6

Tablo A.12: MP2/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan **TS1a-h** yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece)

	a	b	c	d	e	f	g	h
	CF ₃	CH ₃	CN	H	NH ₂	OCH ₃	OH	SiH ₃
Si-Li	2.753	2.704	2.781	2.708	2.654	2.657	2.675	2.715
Li-Br	2.219	2.230	2.217	2.230	2.231	2.238	2.235	2.227
Si-C1	1.877	1.887	1.873	1.882	1.931	1.911	1.905	1.880
Si-C2	1.909	1.891	1.917	1.882	1.901	1.854	1.853	1.874
C1-C2	1.518	1.515	1.526	1.518	1.482	1.491	1.492	1.529
C2-R	1.481	1.519	1.438	1.085	1.470	1.487	1.494	1.874
Si-Li-Br	148.8	139.8	152.3	141.6	175.3	118.3	124.3	144.0
C1-Si-C2	47.2	47.2	47.4	47.5	45.4	46.6	46.7	48.0

Tablo A.13: MP2/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan **15a-h** yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece)

	a	b	c	d	e	f	g	h
	CF ₃	CH ₃	CN	H	NH ₂	OCH ₃	OH	SiH ₃
Si-Li	2.767	2.723	2.788	2.719	2.668	2.685	2.700	2.728
Li-Br	2.212	2.219	2.209	2.219	2.229	2.224	2.222	2.218
Si-C1	1.877	1.887	1.873	1.881	1.919	1.912	1.906	1.879
Si-C2	1.907	1.891	1.916	1.881	1.870	1.853	1.851	1.873
C1-C2	1.518	1.515	1.526	1.518	1.495	1.492	1.493	1.529
C2-R	1.482	1.519	1.438	1.081	1.479	1.488	1.497	1.876
C1-Si-C2	47.2	47.2	47.4	47.5	46.4	46.6	46.8	48.0

Tablo A.14: MP2/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan **TS2a-h** yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece)

	a	b	c	d	e	f	g	h
	CF ₃	CH ₃	CN	H	NH ₂	OCH ₃	OH	SiH ₃
Si-Li	2.718	2.736	2.694	2.727	2.692	2.686	2.686	2.694
Li-Br	2.219	2.226	2.224	2.228	2.226	2.228	2.228	2.227
Si-C1	1.810	1.797	1.822	1.804	1.816	1.806	1.804	1.825
Si-C2	1.828	1.796	1.851	1.804	1.837	1.838	1.838	1.813
C1-C2	2.796	2.911	2.623	2.834	1.899	2.076	2.129	2.763
C2-R	1.498	1.490	1.411	1.086	1.382	1.340	1.349	1.885
C1-Si-C2	100.4	108.2	91.1	103.4	62.6	69.4	71.5	98.8

Tablo A.15: MP2/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan **TS3(13)a-h** yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece)

	a	b	c	d	e	f	g	h
	CF₃	CH₃	CN	H	NH₂	OCH₃	OH	SiH₃
Si-Li	2.537	-	2.547	-	2.533	2.581	2.595	-
Li-Br	2.394	-	2.384	-	2.321	2.284	2.276	-
Si-C1	1.809	-	1.798	-	1.803	1.802	1.802	-
Si-C2	1.838	-	1.860	-	1.841	1.843	1.842	-
C1-C2	2.737	-	2.780	-	2.208	2.357	2.374	-
C2-R	1.481	-	1.405	-	1.361	1.327	1.338	-
C1-Si-C2	97.2	-	98.9	-	74.5	80.5	81.3	-

Tablo A.16: B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan **14a-h** yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece)

	a	b	c	d	e	f	g	h
	CF₃	CH₃	CN	H	NH₂	OCH₃	OH	SiH₃
C1-Li	1.953	1.948	1.948	1.944	1.951	1.946	1.948	1.944
C1-Br	2.072	2.171	2.105	2.155	2.207	2.161	2.160	2.161
Li-Br	2.413	2.389	2.453	2.406	2.389	2.408	2.405	2.405
C1-C2	1.547	1.520	1.523	1.514	1.511	1.521	1.519	1.504
C1-Si	1.847	1.847	1.851	1.857	1.817	1.808	1.802	1.870
C2-Si	1.896	1.891	1.876	1.891	1.909	1.892	1.891	1.908
Y-R	1.497	1.884	1.846	1.481	1.727	1.666	1.673	2.332
C-Li-Br	55.4	59.0	55.7	58.2	60.1	58.3	58.3	58.4
C2-C1-Si	67.2	67.5	66.7	67.3	69.2	68.6	68.8	67.8
Br-Li-Y-R	43.2	-155.7	-162.0	-159.4	-24.1	-154.8	-154.9	-22.7

*Y=Si veya C

Tablo A.17: B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan **TS3(14)a-h** yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece)

	a	b	c	d	e	f	g	h
	CF₃	CH₃	CN	H	NH₂	OCH₃	OH	SiH₃
C1-Li	2.021	1.976	2.032	1.990	1.962	1.964	1.968	1.993
Li-Br	2.294	2.319	2.284	2.632	2.358	2.348	2.341	2.301
C1-C2	1.401	1.447	1.397	1.425	1.477	1.469	1.462	1.419
C1-Si	1.771	1.814	1.787	1.809	1.804	1.790	1.785	1.821
C2-Si	2.249	1.976	2.122	2.018	1.950	1.948	1.953	2.044
Y-R	1.517	1.880	1.840	1.480	1.720	1.657	1.664	2.343
C2-C1-Si	89.4	73.6	82.5	76.1	72.1	72.6	73.1	77.1

*Y=Si veya C

Tablo A.18: M06/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan **14a-h** yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece)

	a	b	c	d	e	f	g	h
	CF ₃	CH ₃	CN	H	NH ₂	OCH ₃	OH	SiH ₃
C1-Li	1.956	1.945	1.948	1.943	1.946	1.941	1.944	1.942
C1-Br	2.011	2.075	2.031	2.070	2.079	2.053	2.052	2.076
Li-Br	2.459	2.450	2.543	2.468	2.463	2.488	2.480	2.471
C1-C2	1.538	1.528	1.521	1.521	1.531	1.531	1.526	1.507
C1-Si	1.830	1.840	1.838	1.849	1.817	1.803	1.794	1.864
C2-Si	1.883	1.868	1.859	1.868	1.872	1.864	1.867	1.886
Y-R	1.487	1.873	1.847	1.478	1.723	1.661	1.663	2.319
C-Li-Br	52.7	54.9	51.7	54.4	54.7	53.5	53.6	54.5
C2-C1-Si	67.3	66.6	66.4	66.5	67.3	67.4	67.8	67.0
Br-Li-Y-R	42.20	-158.0	-164.3	-160.5	-25.4	-159.0	-157.3	-22.4

*Y=Si veya C

Tablo A.19: M06/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan **TS3(14)a-h** yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece)

	a	b	c	d	e	f	g	h
	CF ₃	CH ₃	CN	H	NH ₂	OCH ₃	OH	SiH ₃
C1-Li	2.050	1.992	2.075	2.011	1.974	1.977	1.980	2.028
Li-Br	2.289	2.329	2.287	2.309	2.370	2.355	2.348	2.303
C1-C2	1.387	1.435	1.385	1.418	1.457	1.451	1.450	1.400
C1-Si	1.760	1.807	1.775	1.802	1.793	1.779	1.778	1.808
C2-Si	2.233	1.955	2.090	1.982	1.943	1.937	1.936	2.034
y-R	1.514	1.867	1.843	1.476	1.707	1.645	1.650	2.333
C2-C1-Si	89.5	73.1	81.8	74.9	72.6	72.9	72.9	77.5

*Y=Si veya C

Tablo A.20: MP2/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan **14a-h** yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece)

	a	b	c	d	e	f	g	h
	CF ₃	CH ₃	CN	H	NH ₂	OCH ₃	OH	SiH ₃
C1-Li	1.986	1.976	1.980	1.975	1.977	1.974	1.978	1.974
C1-Br	2.014	2.056	2.031	2.054	2.057	2.043	2.041	2.055
Li-Br	2.466	2.464	2.540	2.481	2.483	2.500	2.491	2.491
C1-C2	1.541	1.538	1.530	1.527	1.545	1.542	1.539	1.512
C1-Si	1.836	1.843	1.842	1.850	1.822	1.808	1.799	1.870
C2-Si	1.894	1.877	1.868	1.880	1.877	1.873	1.873	1.898
Y-R	1.489	1.877	1.845	1.470	1.735	1.676	1.681	2.320
C-Li-Br	52.4	53.8	51.6	53.4	53.4	52.7	52.8	53.3
C2-C1-Si	67.5	66.7	66.5	66.8	67.1	67.4	67.7	67.3
Br-Li-Y-R	41.0	-157.1	-163.1	-159.8	-27.4	-157.8	-156.3	-24.1

*Y=Si veya C

Tablo A.21: MP2/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan **TS3(14)a-h** yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece)

	a	b	c	d	e	f	g	h
	CF₃	CH₃	CN	H	NH₂	OCH₃	OH	SiH₃
C1-Li	2.058	2.016	2.051	2.024	2.005	2.004	2.009	2.027
Li-Br	2.328	2.344	2.331	2.340	2.374	2.366	2.362	2.338
C1-C2	1.401	1.434	1.413	1.424	1.450	1.447	1.445	1.418
C1-Si	1.760	1.795	1.782	1.795	1.779	1.770	1.767	1.809
C2-Si	2.258	2.010	2.060	2.030	2.003	1.992	1.991	2.058
Y-R	1.510	1.871	1.839	1.469	75.881	1.659	1.666	2.331
C2-C1-Si	90.4	76.1	79.3	77.2	-13.8	75.7	75.8	78.2

*Y=Si veya C

Tablo A.22: B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan **16a-h** yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece)

	a	b	c	d	e	f	g	h
	CF₃	CH₃	CN	H	NH₂	OCH₃	OH	SiH₃
Si-C1	1.909	1.922	1.902	1.918	1.956	1.934	1.952	1.912
Si-C2	1.940	1.926	1.960	1.918	1.896	1.901	1.886	1.917
C1-C2	1.513	1.510	1.522	1.512	1.494	1.490	1.491	1.522
C2-R	1.486	1.524	1.432	1.090	1.477	1.452	1.467	1.868
C1-Si-C2	46.2	46.1	46.3	46.4	45.6	45.7	45.6	46.8

Tablo A.23: B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan **TS4(16)a-h** yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece)

	a	b	c	d	e	f	g	h
	CF₃	CH₃	CN	H	NH₂	OCH₃	OH	SiH₃
Si-C1	1.827	1.821	1.831	1.838	1.830	1.819	1.817	1.843
Si-C2	1.834	1.848	1.859	1.824	1.862	1.872	1.874	1.825
C1-C2	2.559	2.652	2.595	2.617	1.962	2.178	2.259	2.615
C2-R	1.494	1.485	1.406	1.093	1.383	1.335	1.342	1.880
C1-Si-C2	88.6	92.5	89.3	91.2	64.2	72.3	75.4	90.9

Tablo A.24: M06/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan **16a-h** yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece)

	a	b	c	d	e	f	g	h
	CF ₃	CH ₃	CN	H	NH ₂	OCH ₃	OH	SiH ₃
Si-C1	1.900	1.910	1.891	1.907	1.945	1.923	1.937	1.908
Si-C2	1.930	1.916	1.947	1.907	1.882	1.897	1.884	1.907
C1-C2	1.503	1.499	1.513	1.502	1.487	1.480	1.484	1.508
C2-R	1.478	1.514	1.426	1.091	1.473	1.438	1.449	1.852
C1-Si-C2	46.2	46.1	46.4	46.3	45.7	45.6	45.6	46.5

Tablo A.25: M06/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan **TS4(16)a-h** yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece)

	a	b	c	d	e	f	g	h
	CF ₃	CH ₃	CN	H	NH ₂	OCH ₃	OH	SiH ₃
Si-C1	1.819	1.813	1.822	1.816	1.808	1.767	1.770	1.840
Si-C2	1.825	1.840	1.849	1.816	1.864	1.868	1.863	1.816
C1-C2	2.557	2.650	2.592	2.610	2.056	2.819	2.799	2.604
C2-R	1.487	1.475	1.404	1.094	1.361	1.313	1.326	1.873
C1-Si-C2	89.1	92.9	89.7	91.3	68.0	101.6	100.7	90.8

Tablo A.26: MP2/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan **16a-h** yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece)

	a	b	c	d	e	f	g	h
	CF ₃	CH ₃	CN	H	NH ₂	OCH ₃	OH	SiH ₃
Si-C1	1.903	1.914	1.897	1.908	1.947	1.937	1.947	1.904
Si-C2	1.932	1.916	1.945	1.908	1.891	1.879	1.875	1.906
C1-C2	1.508	1.504	1.516	1.508	1.489	1.484	1.487	1.518
C2-R	1.477	1.518	1.435	1.085	1.473	1.476	1.478	1.863
C1-Si-C2	46.2	46.2	46.4	46.5	45.6	45.7	45.7	46.9

Tablo A.27: MP2/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan **TS4(16)a-h** yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece)

	a	b	c	d	e	f	g	h
	CF ₃	CH ₃	CN	H	NH ₂	OCH ₃	OH	SiH ₃
Si-C1	1.806	1.828	1.811	1.835	1.826	1.785	1.788	1.845
Si-C2	1.849	1.819	1.868	1.813	1.853	1.836	1.830	1.815
C1-C2	2.593	2.682	2.640	2.643	1.986	2.822	2.801	2.631
C2-R	1.491	1.489	1.412	1.090	1.380	1.333	1.348	1.880
C1-Si-C2	90.3	94.6	91.6	92.8	65.3	102.4	101.4	91.8

Tablo A.28: B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan **17a-h** yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece)

	a	b	c	d	e	f	g	h
	CF ₃	CH ₃	CN	H	NH ₂	OCH ₃	OH	SiH ₃
C1-Si	1.817	1.820	1.812	1.820	1.807	1.800	1.799	1.830
C1-C2	1.454	1.451	1.442	1.443	1.465	1.466	1.468	1.433
C2-Si	1.986	1.978	1.981	1.987	1.967	1.957	1.950	2.017
Y-R	1.512	1.877	1.834	1.478	1.711	1.650	1.659	2.337
C2-C1-Si	73.8	73.4	74.0	74.0	73.0	72.7	72.4	75.2

Tablo A.29: B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan **TS4(17)a-h** yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece)

	a	b	c	d	e	f	g	h
	CF ₃	CH ₃	CN	H	NH ₂	OCH ₃	OH	SiH ₃
C1-Si	1.855	1.851	1.832	1.847	1.839	1.829	1.830	1.851
C1-C2	1.366	1.370	1.372	1.369	1.374	1.377	1.377	1.369
C2-Si	2.352	2.306	2.279	2.301	2.287	2.260	2.253	2.312
Y-R	1.525	1.893	1.835	1.480	1.733	1.667	1.675	2.341
C2-C1-Si	92.5	90.1	89.4	90.0	89.5	88.4	88.0	90.4

Tablo A.30: M06/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan **17a-h** yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece)

	a	b	c	d	e	f	g	h
	CF ₃	CH ₃	CN	H	NH ₂	OCH ₃	OH	SiH ₃
C1-Si	1.805	1.809	1.798	1.807	1.798	1.790	1.789	1.819
C1-C2	1.454	1.450	1.444	1.444	1.462	1.464	1.465	1.434
C2-Si	1.954	1.946	1.944	1.951	1.940	1.928	1.922	1.976
Y-R	1.501	1.865	1.837	1.474	1.704	1.641	1.647	2.325
C2-C1-Si	72.7	72.3	72.7	72.7	72.2	71.8	71.6	73.7

Tablo A.31: M06/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan **TS4(17)a-h** yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece)

	a	b	c	d	e	f	g	h
	CF ₃	CH ₃	CN	H	NH ₂	OCH ₃	OH	SiH ₃
C1-Si	1.853	1.849	1.827	1.843	1.841	1.825	1.829	1.850
C1-C2	1.359	1.360	1.362	1.360	1.362	1.366	1.365	1.359
C2-Si	2.356	2.315	2.284	2.311	2.302	2.273	2.272	2.318
Y-R	1.514	1.884	1.839	1.477	1.725	1.661	1.664	2.336
C2-C1-Si	93.0	91.0	90.2	91.0	90.6	89.6	89.4	91.1

Tablo A.32: MP2/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan **17a-h** yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece)

	a	b	c	d	e	f	g	h
	CF ₃	CH ₃	CN	H	NH ₂	OCH ₃	OH	SiH ₃
C1-Si	1.813	1.814	1.794	1.812	1.802	1.794	1.794	1.823
C1-C2	1.465	1.461	1.472	1.456	1.472	1.473	1.476	1.446
C2-Si	1.960	1.953	1.925	1.956	1.949	1.939	1.928	1.978
Y-R	1.498	1.869	1.856	1.466	1.709	1.656	1.663	2.327
C2-C1-Si	72.5	72.3	71.4	72.5	72.2	72.0	71.5	73.4

Tablo A.33: MP2/6-31+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan **TS4(17)a-h** yapıları için seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (derece) ve dihedral açıları (derece)

	a	b	c	d	e	f	g	h
	CF ₃	CH ₃	CN	H	NH ₂	OCH ₃	OH	SiH ₃
C1-Si	1.874	1.866	1.844	1.859	1.863	1.844	1.845	1.865
C1-C2	1.342	1.347	1.357	1.349	1.351	1.356	1.357	1.345
C2-Si	2.340	2.289	2.242	2.291	2.249	2.224	2.217	2.307
Y-R	1.519	1.884	1.876	1.468	1.726	1.673	1.679	2.330
C2-C1-Si	91.8	89.3	87.5	89.7	87.2	86.6	86.2	90.3