

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ALFA, BETA DOYMAMIŞ KETONLARDAN OLUŞAN
YİLİDLERİN KAPANMA REAKSİYON
MEKANİZMALARININ TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ
Y. Kim. Mehmet Ali ÇELİK**

**Anabilim Dalı : KİMYA
Programı : KİMYAGERLİK**

TEMMUZ 2008

**ALFA, BETA DOYMAMIŞ KETONLARDAN OLUŞAN
YİLİDLERİN KAPANMA REAKSİYON
MEKANİZMALARININ TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ
Y. Kim. Mehmet Ali ÇELİK
509002202**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 15 Mayıs 2008
Tezin Savunulduğu Tarih : 03 Temmuz 2008**

**Tez Danışmanı : Prof.Dr. Mine YURTSEVER
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Viktorya AVİYENTE (B.Ü.)
Prof.Dr. Zekiye ÇINAR (Y.T.Ü.)
Prof.Dr. Olcay ANAÇ (İ.T.Ü.)
Doç.Dr. Özkan SEZER (İ.T.Ü.)**

TEMMUZ 2008

TEŐEKKÜR

Fiziksel Organik Kimya alanında araştırma yapmamı ve bu sahada kendimi geliŐtirmemi sağlayan, tez çalıŐmalarım sÜresince destekleyen ve yönlendiren değerli doktora hocam Sayın Prof. Dr. Mine YURTSEVER'e sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.

AraŐtırmalarımın her aşamasında bana büyük bir özveriyle katkı ve destek sağlayan Sayın Y. Doç. Dr. Nurcan TÜZÜN'e teŐekkür ederim.

Doktora tez konumun belirlenmesine vesile olan ve birçok problemin çözümünde bana destek olan değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Olcay ANAÇ ve Prof. Dr. Özkan SEZER'e teŐekkür ederim. TÜBİTAK'a sađlamıŐ olduğu yurtdıŐı araştırma bursu için, İ.T.Ü. Ulusal Yüksek Başarımlı Hesaplama Merkezi'ne sađlamıŐ oldukları bilgisayar zamanı ve teknik destek için teŐekkür ederim. Doktora tez projemi destekleyen İ.T.Ü Araştırma Fonu'na teŐekkür ederim.

Hayatım boyunca her zaman sonsuz sevgi ve destek veren anneme, aileme arkadaşlarıma en içten teŐekkürlerimi sunarım.

Temmuz, 2008

Mehmet Ali elik

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Katalitik Diazo Parçalanması ve Reaksiyonları	1
1.1.1. Metal karben oluşumu	1
1.1.2. Diazo parçalanmalarında kullanılan bakır katalizörleri	2
1.2. Yilid Oluşumu ve Reaksiyonları	3
1.2.1 Karbonil yilidlerin katalitik oluşumu ve reaksiyonları	5
1.3. α,β -Doymamış Karbonil Yilidlerin 1,3-Dipolar Halkalaşma Reaksiyon Mekanizmaları	7
2. TEORİ	9
2.1. Giriş	9
2.1.1. Schrödinger denklemi	9
2.1.2. Hartree-Fock yaklaşımı	10
2.2. Yoğunluk Fonksiyoneli Metodu	12
2.2.1. Baz seti	15
2.2.2. Esas Reaksiyon Koordinatı (ERK)	16
2.2.3. Doğal Bağ Orbitali (DBO)	17
2.2.4. Titreşim frekansı ve Gibbs serbest enerji hesaplamaları	17
3. METOD	19
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	20
4.1. Giriş	20
4.1.1. Reaktif moleküller	20
4.2. 3-Metilenbisiklo[2.2.1]heptan-2-on Molekülünün Halkalaşma Reaksiyon Mekanizmaları	22
4.2.1. N molekülünden 1,3-dioksol oluşumu reaksiyon mekanizması	23
4.2.2. N molekülünden dihidrofuran oluşumu reaksiyon mekanizması	27
4.2.3. N molekülünden oluşan 1,3-dioksol ve dihidrofuran türevi ürünlerin oluşum mekanizmalarının karşılaştırılması	32
4.3. 7,7-Dimetil-3-metilenbisiklo[2.1.1]heptan-2on (MN) molekülünün halkalaşma Reaksiyon Mekanizmaları	33
4.3.1. MN molekülünden 1,3-dioksol oluşumu reaksiyon mekanizması	33
4.3.2. MN molekülünden dihidrofuran oluşumu reaksiyon mekanizması	38
4.3.3. MN molekülünden oluşan 1,3-dioksol ve dihidrofuran türevi ürünlerin oluşum mekanizmalarının karşılaştırılması	42

4.4. 6,6-Dimetil-2-metilenbisiklo[3.1.1]heptan-3-on (P) molekülünün halkalaşma reaksiyon mekanizmaları	43
4.4.1. P molekülünden 1,3-dioksol oluşumu reaksiyon mekanizması	43
4.4.2. P molekülünden dihidrofuran oluşumu reaksiyon mekanizması	48
4.4.3. P molekülünden oluşan 1,3-dioksol ve dihidrofuran türevi ürünlerin oluşum mekanizmalarının karşılaştırılması	52
4.5. 2-Metilenbisiklo[3.1.1]heptan-3-on (MP) Molekülünün Halkalaşma Reaksiyon Mekanizmaları	53
4.5.1. MP molekülünden 1,3-dioksol oluşumu reaksiyon mekanizması	54
4.5.2. MP molekülünden dihidrofuran oluşumu reaksiyon mekanizması	57
4.5.3. MP molekülünden oluşan 1,3-dioksol ve dihidrofuran türevi ürünlerin oluşum mekanizmalarının karşılaştırılması	61
4.6. 2-Metilensiklohegzanon (H) Molekülünün Halkalaşma Reaksiyon Mekanizmaları	62
4.6.1. H molekülünden 1,3-dioksol oluşumu reaksiyon mekanizması	62
4.6.2. H molekülünden dihidrofuran oluşumu reaksiyon mekanizması	66
4.6.3. H molekülünden oluşan 1,3-dioksol ve dihidrofuran türevi ürünlerin oluşum mekanizmalarının karşılaştırılması	70
4.7. Sonuçlar	71
KAYNAKLAR	75
EKLER	82
ÖZGEÇMİŞ	91

KISALTMALAR

B3LYP	: Becke (3 Parametrelili)-Lee-Yang Parr Melez Fonksiyoneli
B88	: Becke tarafından 1988 yılında geliştirilen Değiş-Tokuş içeren Fonksiyonel
CGO	: Büzölmüş Gaus Orbitalleri
YFT	: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
E	: Enerji
GGA	: Genelleştirilmiş Gradyen Yaklaşımı
GTO	: Gaus Tipi Orbitaller
G03	: Gaussian 2003
H	: Hamiltonyan İşlemcisi
HF	: Hartree-Fock
IRC	: Esas Reaksiyon Koordinatı
LDA	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
LSDA	: Lokal Spin Yoğunluk Yaklaşımı
LYP	: Lee-Yang-Parr Fonksiyoneli
DAO	: Doğal Atomik Orbitaller
DBO	: Doğal Bağ Orbitalleri
P86	: Perdew tarafından 1986 yılında geliştirilen korelasyon fonksiyoneli
STO	: Slater Tipi Orbitaller
ZPE	: Sıfır Noktası Enerjisi

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1 : Katalitik diazo parçalanması	2
Şekil 1.2 : Diazo bileşiklerinin reaktiviteleri	2
Şekil 1.3 : Karbenoide ait mezomerik yapılar	2
Şekil 1.4 : Bakır(II) komplekslerinin diazo bileşikleri ile indirgenmesi	3
Şekil 1.5 : Bakır(II)asetilasetonatin indirgenmesi	3
Şekil 1.6 : Önerilen yilid oluşum mekanizması	3
Şekil 1.7 : Kararlı sülfonyum yilidi	4
Şekil 1.8 : Kararlı karbonil yilidi	4
Şekil 1.9 : Karbonil yilidlerin 1,3-dipolar siklokatılma ve 3+2 reaksiyonları	5
Şekil 1.10 : α,β -Doymamış karbonil yilidlerin moleküller arası halkalaşma reaksiyonu	5
Şekil 1.11 : α,β -Doymamış karbonil yilidlerin $\text{Cu}(\text{acac})_2$ varlığındaki halkalaşma reaksiyonları	6
Şekil 1.12 : 3-Metilenbisiklo[2.2.1]heptan-2-one bileşiğinin (N) 1,3-dipolar halkalaşma reaksiyonu	6
Şekil 1.13 : İncelenen halkalı yapıda α,β -doymamış ketonlar	7
Şekil 1.14 : α,β -Doymamış karbonil bileşiklerinden meydana gelen karbonil yilidlerin 1,3-dipolar halkalaşma reaksiyon mekanizmaları	8
Şekil 4.1 : Aktif bakır katalizörü $\text{Cu}(\text{I})(\text{acac})$	20
Şekil 4.2 : 6a, 6b ve 6c Moleküllerinin üç boyutlu geometrileri	21
Şekil 4.3 : 7a ve 7b Moleküllerinin üç boyutlu geometrileri	21
Şekil 4.4 : 3-Metilenbisiklo[2.2.1]heptan-2-on (N) molekülünün üç boyutlu geometrisi	22
Şekil 4.5 : N-E1, N-E2 ve N-E3 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri ...	23
Şekil 4.6 : N-TSE1, N-TSE2 ve N-TSE3 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri	25
Şekil 4.7 : N-PE1, N-PE2 ve N-PE3 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri	25
Şekil 4.8 : N-PE1', N-PE2' ve N-PE3' moleküllerinin üç boyutlu geometrileri	26
Şekil 4.9 : N Molekülünün 1,3-dioksol oluşumu serbest enerji grafiği (298 K)	27
Şekil 4.10 : N-Z1, N-Z2 ve N-Z3 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri ...	28
Şekil 4.11 : N-TSZ1 molekülünün üç boyutlu geometrisi	29
Şekil 4.12 : N-PZ1 molekülünün üç boyutlu geometrisi	30
Şekil 4.13 : N-PZ1' molekülünün üç boyutlu geometrisi	31
Şekil 4.14 : N molekülünün dihidrofuran oluşumu serbest enerji grafiği (298 K)	31
Şekil 4.15 : 7,7-Dimetil-3-metilenbisiklo[2.1.1]heptan-2on molekülünün (MN) optimize üç boyutlu geometrisi	33

Şekil 4.16 : MN-E1, MN-E2 ve MN-E3 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri.....	34
Şekil 4.17 : MN-TSE1, MN-TSE2 ve MN-TSE3 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri	35
Şekil 4.18 : MN-PE1, MN-PE2 ve MN-PE3 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri	36
Şekil 4.19 : MN-PE1', MN-PE2' ve MN-PE3' moleküllerinin üç boyutlu geometrileri	37
Şekil 4.20 : MN molekülünün 1,3-dioksol oluşumu serbest enerji grafiği (298 K)	38
Şekil 4.21 : MN-Z1, MN-Z2 ve MN-Z3 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri	39
Şekil 4.22 : MN-TSZ1 molekülünün üç boyutlu geçiş aşaması geometrisi...	40
Şekil 4.23 : MN-PZ1 ve MN-PZ1' moleküllerinin üç boyutlu geometrileri ..	41
Şekil 4.24 : MN molekülünün dihidrofuran oluşumu serbest enerji grafiği (298 K)	41
Şekil 4.25 : 6,6-Dimethyl-2-methylenebicyclo[3.1.1]heptan-3-on molekülünün (P) üç boyutlu geometrisi	43
Şekil 4.26 : P-E1, P-E2 ve P-E3 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri	44
Şekil 4.27 : P-TSE1, P-TSE1 ve P-TSE1 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri	45
Şekil 4.28 : P-PE1, P-PE2 ve P-PE3 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri	46
Şekil 4.29 : P-PE1', P-PE2' ve P-PE3' moleküllerinin üç boyutlu geometrileri	47
Şekil 4.30 : P molekülünün 1,3-dioksol oluşumu serbest enerji grafiği (298 K)	48
Şekil 4.31 : P-Z1 ve P-Z2 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri	49
Şekil 4.32 : P-TSZ1 ve P-TSZ2 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri	50
Şekil 4.33 : P-PZ1 ve P-PZ2 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri	51
Şekil 4.34 : P-PZ1' ve P-PZ2' moleküllerinin üç boyutlu geometrileri	51
Şekil 4.35 : P molekülünün dihidrofuran oluşumu serbest enerji grafiği (298 K)	52
Şekil 4.36 : 2-Metilenbisiklo[3.1.1]heptan-3-one molekülünün (MP) üç boyutlu geometrisi	53
Şekil 4.37 : MP-E1 ve MP-E2 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri	54
Şekil 4.38 : MP-TSE1 ve MP-TSE2 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri	55
Şekil 4.39 : MP-PE1 ve MP-PE2 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri	56
Şekil 4.40 : MP-PE1' ve MP-PE2' moleküllerinin üç boyutlu geometrileri ..	56
Şekil 4.41 : P molekülünün dioksol oluşumu serbest enerji grafiği (298 K) .	57
Şekil 4.42 : MP-Z1 ve MP-Z2 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri	58
Şekil 4.43 : MP-TSZ1 ve MP-TSZ2 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri	59
Şekil 4.44 : MP-PZ1 ve MP-PZ2 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri.....	59
Şekil 4.45 : MP-PZ1' ve MP-PZ1' moleküllerinin üç boyutlu geometrileri...	60
Şekil 4.46 : MP molekülünün dihidrofuran oluşumu serbest enerji grafiği (298 K)	60
Şekil 4.47 : 2-Metilensiklohegzanon molekülünün iki farklı konformer, H1 ve H2'nin üç boyutlu geometrileri	62
Şekil 4.48 : H-E1 ve H-E2 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri	63
Şekil 4.49 : H-TSE1 ve H-TSE2 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri.....	64
Şekil 4.50 : H-PE1 ve H-PE2 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri	65

Şekil 4.51 : H-PE1' ve H-PE2' moleküllerinin üç boyutlu geometrileri	65
Şekil 4.52 : H molekülünün 1,3-dioksol oluşumu serbest enerji grafiği (298 K)	66
Şekil 4.53 : H-Z1 ve H-Z2 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri	67
Şekil 4.54 : H-TSZ1 ve H-TSZ2 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri.....	68
Şekil 4.55 : H-PZ1 ve H-PZ2 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri	68
Şekil 4.56 : H-PZ1' ve H-PZ2' moleküllerinin üç boyutlu geometrileri	69
Şekil 4.57 : H Molekülünün dihidrofuran oluşumu serbest enerji grafiği (298 K)	70
Şekil 4.58 : En düşük enerjili E- ve Z- yilidler arasındaki Gibbs serbest enerji farkı (kkal/mol)	72

SEMBOL LİSTESİ

E	: Sistem enerjisi
E_0	: Temel halin enerjisi
$E_{xc}[\rho]$: Elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olan değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi
E_c^{VWN}	: Vosko-Wilk-Nusair korelasyon enerjisi
E_x^{B88}	: Becke tarafından önerilmiş gradyen düzeltmesi terimi
$J[\rho]$: Coulomb enerjisi
$\varepsilon_{xc}\rho(r)$: Değiş tokuş ve korelasyon enerjisi
$\varepsilon_x\rho(r)$: Değiş-tokuş fonksiyoneli
$\varepsilon_c\rho(r)$: Korelasyon fonksiyoneli
\hat{f}_i	: Fock işlemcisi
h	: Planck sabiti
\hat{H}	: Hamiltonyan işlemcisi
$J[\rho]$: Elektron-elektron itme potansiyeli
$\hat{J}_j(\vec{x}_1)$: Coulomb işlemcisi
$\hat{K}_j(\vec{x}_1)$: Değiş-tokuş işlemcisi
N	: Normalizasyon sabiti
\hat{T}_e	: Kinetik enerji işlemcisi
$T[\rho]$: Etkileşen Elektronların Kinetik Enerjisi
T_s	: Elektronların etkileşmediği bir sistemin kinetik enerjisi
$v(r)$: Elektronların etkileşmediği bir sistemin potansiyel enerjisi
V_{ee}	: Elektron elektron itme işlemcisi
$V_{ee}[\rho]$: Elektronlararası etkileşim terimi
$v_{eff}(r_i)$: Kohn-Sham potansiyeli
$V_{HF}(i)$: Bir elektrona (i) etki eden ortalama potansiyel
\hat{V}_{ne}	: Elektron ile çekirdek arasındaki çekim işlemcisi
$v_{xc}(r)$: Değiş-tokuş ve korelasyon potansiyeli
ω_i	: Titreşim frekansı
Z_α	: α Çekirdeğinin yükü
$\rho(r)$: Elektron yoğunluğu
$\chi(\vec{x}_i)$: Tek Elektron (Spin) Orbitali
Ψ	: Dalga fonksiyonu

ÖZET

ALFA, BETA DOYMAMIŞ KETONLARDAN OLUŞAN YİLİDLERİN KAPANMA REAKSİYON MEKANİZMALARININ TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

Karbonil yilidler, karben ya da metal kararlı karben komplekslerinin, bir karbonil oksijeninin ortaklaşmamış elektron çifti ile reaksiyonu sonucu elde edilirler ve sentetik açıdan önemlidirler. Karbonil yilidlerin bir alken ya da bir karbonil bileşiği ile 1,3-dipolar halkalaşma reaksiyonları, 1,3-dioksalen ve dihidrofuran gibi oksijenli bioaktif ve heterohalkalı bileşiklerin elde edilmesinde önemli bir yaklaşımdır. α,β -Doymamış karbonil yilidler de oksijenli heterohalkalı bileşiklerin elde edilmesinde kullanılan bir diğer sınıf tepken bileşiklerdir. Bu çalışmada, Cu(II) asetilasetonat katalizörü varlığında dimetil diazomalonatın bir seri gergin ve cis yapıdaki halkalı α,β -doymamış enonlarla meydana getirdiği 1,3-dioksol ve dihidrofuran türevi bileşiklerin oluşum reaksiyon mekanizmaları, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi yöntemi ile B3LYP melez fonksiyonel ve 6-31G(d) baz seti kullanılarak incelenmiştir. Karben kompleksi ile halkalı ketonların reaksiyonu sonucu E- ve Z- ile gösterilen metal kararlı karbonil yilid konformasyonları tanımlanmıştır. Hesaplamalar sonucunda, 1,3-dioksol türevlerinin yalnızca E- yilidler tarafından oluşabileceği, dihidrofuran türevlerinin ise ancak Z- yilidler tarafından elde edilebileceği görülmüştür. Dihidrofuran oluşumu için modellenen geçiş geometrilerine bakıldığında, kapanmanın gerçekleşebilmesi için karbon-karbon çift bağının bu karakterini kaybederek dönmesi, kapanacak merkezlerinin birbirine yaklaşması ve ester gruplarının sterik engel teşkil etmeyecek şekilde konumlanması gerekmektedir. Tüm bu engeller, dihidrofuran kapanmasını zorlaştırmakta ve aktivasyon bariyerini arttırmaktadır. Öte yandan, 1,3-dioksol oluşumu için modellenen geçiş geometrilerine bakıldığında, reaksiyon merkezlerinin kapanmanın olabilmesi için oldukça hazır bir geometriye sahip oldukları, dolayısıyla bu geçişin erken geçiş aşaması olarak tanımlanabileceği ve aktivasyon bariyerlerinin oldukça düşük olduğu görülmektedir. Reaktif bir arayapı olan E- yilidin 1,3-dioksol türevi halkalı ürünlere dönüşebilmesi için geçiş geometrisinde önemli bir değişiklik gerekmemektedir. Beş ayrı halkalı ketondan başlayarak oluşan iki ayrı ürünün oluşum mekanizmaları incelendiğinde E- yilidlerin Z- yilidlerden çok daha fazla kararlı ve kapanma için geometrik engelsiz olduğu, bu nedenle elde edilen bileşiklerin dioksol türevi bileşikler olacağı sonucuna varılmıştır.

SUMMARY

THEORETICAL INVESTIGATION ON THE CYCLIZATION REACTION MECHANISMS OF YLIDES DERIVED FROM UNSATURATED KETONES

Over the past decade, there has been a growing interest in the use of carbonyl ylides which can be generated by addition of a carbene or carbenoids onto the oxygen atom of a carbonyl group. The intra or intermolecular 1,3-dipolar cycloaddition reactions of them with a suitable dipolarophile, an electron deficient alkene, an aldehyde or a ketone, are important reactions in obtaining oxygenated heterocycles like tetrahydrofurans and 1,3-dioxolanes which are very important intermediates for the synthesis of several natural products possessing bioactivities. The reactions of α,β -unsaturated carbonyl ylides can also provide a simple route for the synthesis of oxygenated heterocycles. In this study, the mechanisms of copper(II) acetylacetonate ($\text{Cu}(\text{acac})_2$) catalyzed cycloaddition reaction of dimethyl diazomalonate with a series of strained and cisoid-fixed cyclic α,β -conjugated enones have been extensively investigated by using DFT methodology at B3LYP/6-31G(d) level to elucidate the preference of the reaction route leading to 1,3-dioxole type of products or dihydrofuran derivatives. Reaction of carbene complex with cyclic ketones can produce the ylide intermediates in one of the two possible geometries, namely E- and Z-, depending on the orientation of the substrate. We have shown that, E- ylide would only give the 1,3-dioxole, whereas the dihydrofuran derivative would be the only product that can be obtained from the Z- ylide. After modelling the transition state geometry leading to the dihydrofuran formation, we have seen that for the cyclization to occur, the C=C double bond must lose its olefinic character and rotate to bring the reacting centers close to each other for an efficient overlap and also the ester groups must reorientate themselves not to cause any steric hinderance around the closing centers. All these obstacles make the dihydrofuran formation difficult and cause an increase in the reaction barrier. On the other hand, the modelling of the transition state geometry leading to the 1,3-dioxole formation showed that the reacting centers are already oriented in a very appropriate position which does not require any dramatic change in the reactant geometry during the cyclization reaction meaning that it is a early transition therefore, the activation barrier of the reaction is found to be very low as expected. In summary, the formation mechanisms of two types of product starting from the five different type of cyclic ketones were studied and it was concluded that the geometrical suitability and thermodynamical stability of the E- ylides are much higher than that of the Z- ylides and the Z- ylides never form. The products are 1,3-dioxole derivatives.

1. GİRİŞ

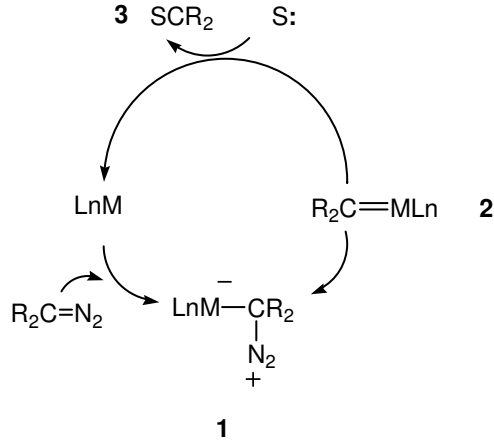
Yilidler pozitif yüklü bir hetero atomun paylaşılmamış bir elektron çifti içeren bir karbon atomuna bağlanması ile meydana gelen bileşiklerdir. Reaktif yapıdaki yilidler, onyum tuzlarının deprotonasyonu ile elde edilebilirler. Bir başka yol ise heteroatoma ait ortaklaşmamış elektron çiftinin bir karbenle olan reaksiyonudur. Singlet karbenler Lewis asidi özelliğindedir ve bir Lewis bazı ile reaksiyona girebilir. Eğer Lewis bazı yüksüz özellikte ise bir yilid meydana gelir.

1.1 Katalitik Diazo Parçalanması ve Reaksiyonları

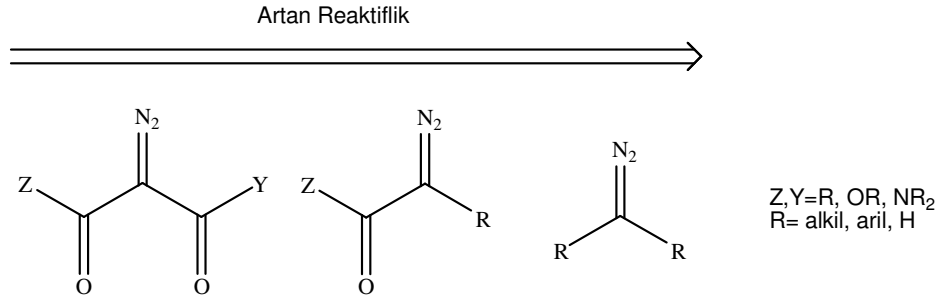
1.1.1 Metal karben oluşumu

Yilidlerin geçiş metali katalizörleri varlığında diazo bileşiklerinin parçalanmaları ile elde edilmeleri son yirmi yıldır kullanılan bir yöntemdir. 1970'lerin sonlarına kadar farklı oksidasyon basamaklarında bulunan bakır bileşiklerinin katalitik diazo parçalanması reaksiyonlarının uygulamaları yapılmıştır. Daha sonraları, geçiş metalleriyle ilgili yapılan çalışmalar rodyum(II)karboksilatların yilidlerin elde edilmesinde etkili katalizörler olduğunu ortaya çıkarmıştır [1]. Kullanılan metal kompleksleri Lewis asidi özelliğindedirler. Bu bileşiklerin katalitik aktiviteleri metal atomunun koordinasyonunu tam sağlayamamış olmasından ileri gelir. Böylece diazo bileşiklerine karşı elektrofil gibi davranırlar ve bir karbenoid meydana getirirler. Diazo bileşiklerinin parçalanmasında kabul gören mekanizma önce diazonun katalizöre katılması (1), ardından azotun ayrılarak metalle kararlılık kazanmış bir karbenoid oluşmasıdır (2) (Şekil 1.1). Daha sonra karbenin elektronca zengin bir reaktifle reaksiyonu sonucunda yilid oluşurken katalizör de ayrılır (Şekil 1.1) [2].

Diazo bileşiklerinin parçalanmasında kullanılan geçiş metali komplekslerinin aktivitesi, hem metalin elektrofilliğine hem de diazo bileşiğinin kararlılığına bağlıdır. Yapıya kararlılık sağlayan iki karbonil grubu içeren diazo bileşikleri tek karbonil içerenlere göre katalizöre karşı daha kararlı davranırlar [3]. Bunun yanında diazoesterler diazoketonlardan, diazoamidler ise diazoesterlerden daha kararlıdır (Şekil 1.2). Bu sebeplerle geçiş metal kompleksleriyle yapılan diazo parçalanmasında diazokarbonil bileşikleri tercih edilirler. Diazomalonat ve diazoasetatlar diazoasetatlara göre parçalanmalarda daha yüksek sıcaklıklara dayanabilmektedirler.

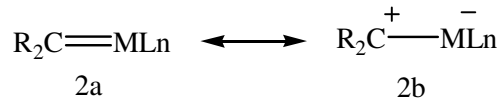


Şekil 1.1 : Katalitik diazo parçalanması



Şekil 1.2 : Diazo bileşiklerinin reaktiviteleri

Karbenoid ara ürünü (2) elektrofildir ve iki rezonans yapının toplamı şeklinde gösterilebilir. Birincisi formal metal karben (2a) ve diğeri ise metal kararlı karbokatyondur (2b) (Şekil 1.3). 2a yapısı karben transferine ait geçiş aşamasında minimum sübstitüent etkisine sahiptir. Bununla birlikte 2b yapısı ise incelenen sisteme göre farklılık gösteren, sübstitüent etkisinin ön plana çıktığı bir gösterimdir [2,4].

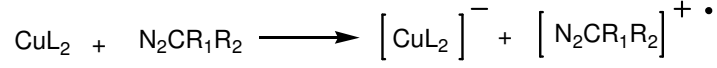


Şekil 1.3 : Karbenoide ait mezomerik yapılar

1.1.2 Diazo parçalanmalarında kullanılan bakır katalizörleri

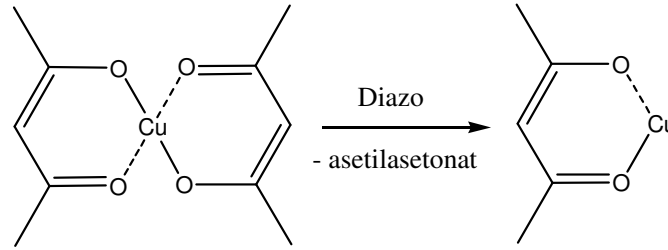
Katalitik diazo parçalanması reaksiyonlarında kullanılan en eski katalizörler bakır bronz ve bakır(II) sülfat katalizörleridir. Trialkil ve triaril fosfit kompleksleri halindeki bakır(I) klorür, bakır(II) asetilasetonat 1960'larda geliştirilmiş homojen katalizörlerdir. Çıral yapıdaki salisilaldiminlerin bakır(II) komplekslerinin kullanılması ise asimetrik sentezlerde önemli ilerlemeler sağlamıştır.

Bakır(II) klorür ve Bakır(II) triflat kompleksleri ile yapılan çalışmalar aktif katalizörün diazo tarafından indirgenen bakır(I) kompleksi olduğu sonucunu çıkartmıştır (Şekil 1.4). Bununla birlikte indirgenmenin diğer bakır katalizörleri için de geçerli olduğu fikri hala tartışılan bir konudur [5].



Şekil 1.4 : Bakır(II) komplekslerinin diazo bileşikleri ile indirgenmesi

İki adet ikidişli ligantı olan kiral salisilaldimin semikoronin ya da bis-oxazolin gibi bakır(II) komplekslerinin indirgenmesinden sonra bir adet ikidişli ligantın ayrıldığı düşünülmektedir. Bu düşüncenin bakır(II)asetilasetonat ve analogları içinde geçerli olduğu düşünülmektedir (Şekil 1.5).

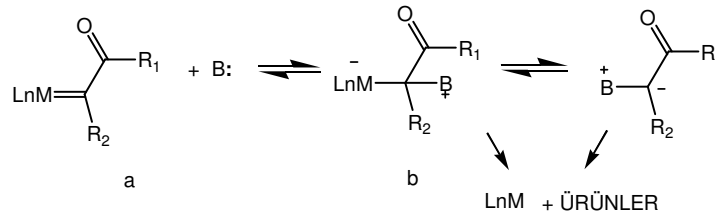


Şekil 1.5 : Bakır(II)asetilasetonatın indirgenmesi

Bakır komplekslerinde bulunan ligandlarının yapısı reaksiyon üzerinde etkilidir. Örneğin bakır(II) asetilasetonat katalizöründe flor süstitüsyonunun reaktiviteyi arttırmasından dolayı karbenin kimyasal seçiciliğinde azalma meydana gelir [5].

1.2 Yilid Oluşumu ve Reaksiyonları

Karbenoidler oldukça reaktif arayapılardır ve yüksüz Lewis bazlarıyla kolayca yilid meydana getirirler (Şekil 1.6).



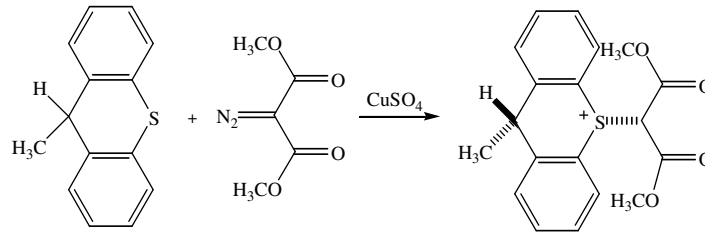
Şekil 1.6 : Önerilen yilid oluşum mekanizması

Metal karbenler (a) hetero atom içeren bir bileşik varlığında, metalle kararlı hale gelmiş yilid (b) meydana getirirler. Bu bileşik ya kendini meydana getiren metal kompleksi ve Lewis bazına dönüşebilir, ya da iki şekilde ürünlere dönüşebilir. İlki

b'nin doğrudan ürünleri vermesi ve katalizörün ayrılmasıdır. Diğeri ise b'nin önce bir serbest yilid vermesi ve ardından ürünlerin meydana gelmesidir. Özellikle bakır ve rodyum metalli karbenlerin oluşturduğu metal kararlı yilitteki (b) metal karben bağı, R₂C ile B arasındaki bağdan daha zayıftır. Bu sebeple reaksiyonun özellikle sağa doğru ilerlediği düşünülmektedir [5].

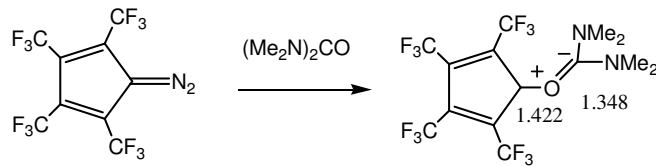
Metal katalizörlü reaksiyonlarda meydana gelen yilidlerin verdiği reaksiyonlar 2,3-sigmatropik düzenlenmeler, 1,2 araya girme ya da Stevens düzenlenmesi, β-hidrojen ayrılması ve dipolar siklokatalma reaksiyonlarıdır.

Sülfonyum yilidler, oksonyum yilidlere göre oldukça kararlıdır. Literatürde izole edilmiş bir çok sülfonyum yilid bulunmaktadır. Şekil 1.7'de örnek olarak bir sülfonyum yilid verilmektedir. Bu ürünün X-ray analizi, yapının trans olduğunu göstermiştir [6].



Şekil 1.7 : Kararlı sülfonyum yilidi

Oksijen içeren yilidler ise genellikle kararsızdırlar. Hatta rodyum asetat katalizörlüğünde diazo bileşiğinin alkenlerle verdiği siklopropanasyon reaksiyonlarında eter bir çözücü olarak kullanılabilir. Yani oksijen içeren eter kararlı bir oksonyum yilid oluşturamamaktadır. Öte yandan, fotokimyasal olarak, diazotetrakis(triflorometil)-siklopentadienin tetrametil üre varlığında gerçekleştirilen reaksiyonu kararlı bir serbest karbonil yilid meydana getirmektedir (Şekil 1.8). Meydana gelen ürünün yapısı, X-ray analizi ile aydınlatıldığında iki karbon oksijen bağ uzunluğunun birbirinden farklı olduğu görülmüştür. Bu mesafeler 1.348 Å ve 1.422 Å olarak belirlenmiştir. Buna karşın, sülfür analoglarında her iki kükürt karbon bağ uzunluğu da birbirinin aynıdır [7].

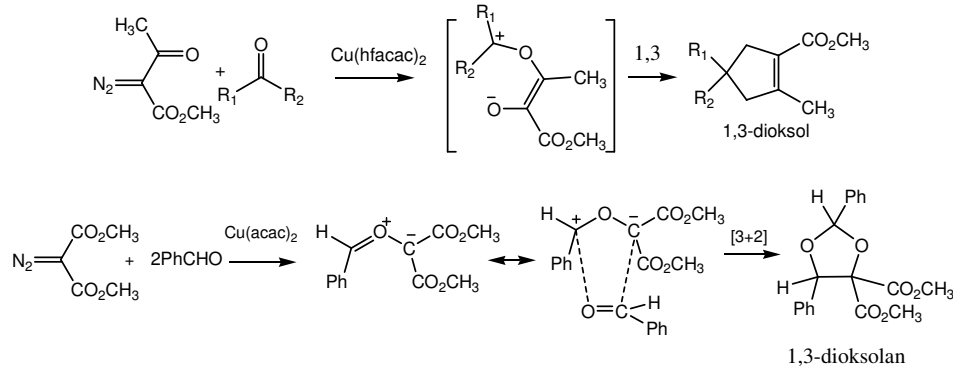


Şekil 1.8 : Kararlı karbonil yilidi

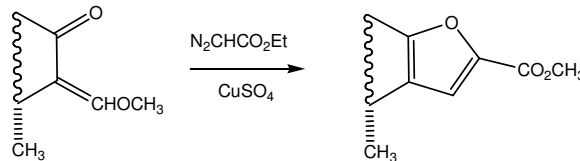
1.2.1 Karbonil yilidlerin katalitik oluşumu ve reaksiyonları

Karbonil yilidler oksijen içeren poli-süstitüe halkalı bileşiklerin sentezinde artan bir şekilde kullanılmaktadırlar [8,9]. Oksijen içeren halkalı yapılar, prostaglandin [10,11], eudesmanolidler [12], eleutherobin türevleri [13], parakonik asid türevleri [14] gibi birçok doğal ve bioaktif bileşiğin yapısında bulunmaktadır. Oksijen içeren halkalı yapıdaki bileşiklerin sentezine ait bazı yaklaşımlar olsa da halkalı ve tek aşamalı yaklaşımlar sınırlı sayıdadır. Karbonil yilidin elde edilmesinde yaygın olarak kullanılan yöntemler bir epoksidin termolizi ya da fotolizi, 1,3,4-oxadiazolinlerden ısı yoluyla azot ayrılması ve 1,3,4,-dioksal-4-on bileşiklerinden yine ısı yoluyla karbondioksit ayrılması olarak sayılabilir [8].

Karbonil yilidlerin elde edilmesinde en basit yol ise bir karben ya da karbenoidin, bir karbonil grubuna ait oksijene katılmasıdır [15]. Bu reaksiyonun ilk kez Buhner ve Curtis tarafından 1885 yılında gerçekleştirilmiş, etil diazoasetat ile benzaldehit reaksiyona sokulmuştur. Ancak oluşan ürünün 1,3-dioksol olduğu Dieckman tarafından 1910'da aydınlatılmıştır. Huisgen ve March ise bu reaksiyonların mekanizmasını detaylı bir biçimde 1982 yılında aydınlatmışlardır. Moleküller arası reaksiyon sonucu meydana gelen karbonil yilid ya 1,3-dipolar siklokatılma reaksiyonu ya da başka bir karbonil bileşiği ile 3+2 reaksiyonu verebilmektedir (Şekil 1.9) [16-18].



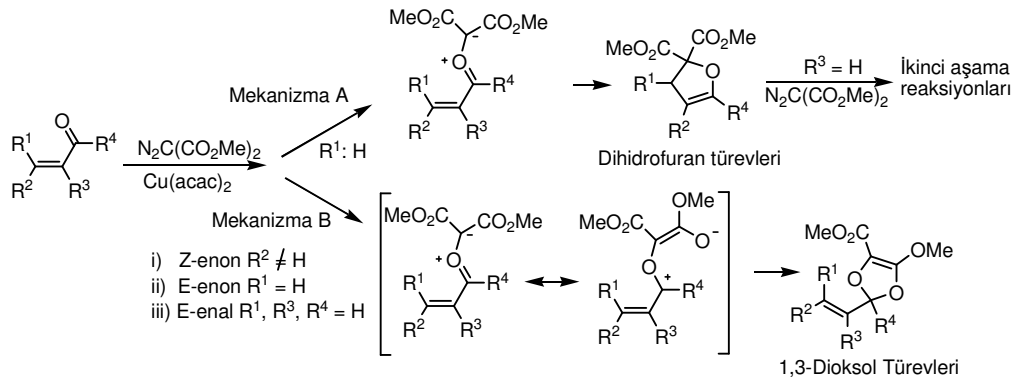
Şekil 1.9 : Karbonil yilidlerin 1,3-dipolar siklokatılma ve 3+2 reaksiyonları



Şekil 1.10 : α,β -Doymamış karbonil yilidlerin moleküller arası halkalaşma reaksiyonu

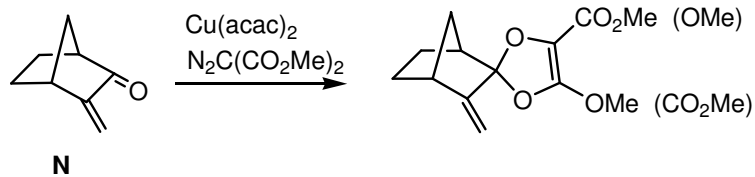
α,β -Doymamış karbonil bileşiklerinden elde edilen karbonil yilidlerin moleküllerarası halkalaşma reaksiyonları ilk kez Spencer tarafından çalışılmıştır (Şekil 1.10) [19].

Benzer çalışmalar Anaç, ve grubu tarafından gerçekleştirilmiştir (Şekil 1.11). Bu çalışmalara göre *s-cis*/*E* α,β -doymamış ketonlardan meydana gelen karbonil yilidlerin 1,5-elektrohalkalaşma reaksiyonu sonucu dihidrofuran türevi bileşikler elde edilmiştir (Şekil 1.11; $R^1 = H$, Mekanizma A). Yilidin (*Z*)-keton, R^1 konumu süstitüe (*E*)-ketone, (*E*)-enal olduğu, yani yilidin *s-trans* yapıyı tercih ettiği durumlarda ise (Şekil 1.11; Mekanizma B) 1,3-dioksol türevleri meydana gelmektedir [20-22].



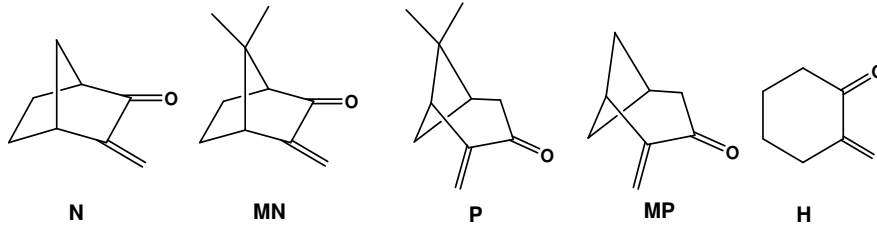
Şekil 1.11 : α,β -Doymamış karbonil yilidlerin $Cu(acac)_2$ varlığındaki halkalaşma reaksiyonları

Öte yandan karbonil ve alken gruplarının birbirine *cis* konumda olduğu 3-metilenbisiklo[2.2.1]heptan-2-on bileşiğinin (N) $Cu(acac)_2$ katalizörlüğü varlığında dimetildiazomalonatla vermiş olduğu reaksiyon sonucu beklenen dihidrofuran türevi bileşik oluşmamış bunu yerine 1,3-dioksol türevi bileşikler elde edilmiştir (Şekil 1.12) [23]. Bu sonuç α,β -doymamış ketonların literatürdeki sonuçları ile ters düşmektedir. Çünkü literatürde çalışılan tüm α,β -doymamış ketonlardan dihidrofuran türevi bileşikler elde edilmiştir [20-22, 24-28].



Şekil 1.12 : 3-Metilenbisiklo[2.2.1]heptan-2-on bileşiğinin (N) 1,3-dipolar halkalaşma reaksiyonu

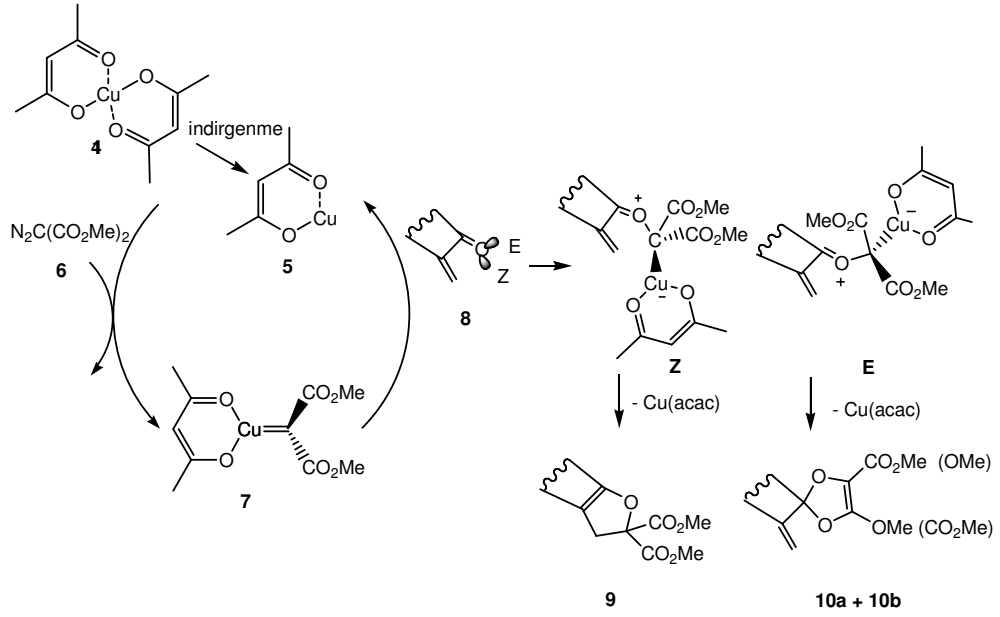
Bu çelişkili durumun teorik olarak aydınlatılmasına yönelik bir amaçla başlatılan bu çalışma daha sonra genişletilerek halkalı yapıdaki ketonlardan oluşan yilidlerin kararlılığına köprünün varlığının, köprünün yerinin, köprü üzerindeki metil gibi küçük süstitüe grupların etkisi gibi pek çok soruya yanıt aramayı hedeflemiştir. Çalışmanın stratejisini tepken ve ürünlerin en düşük enerjili yapılarının bulunması ve optimizasyonları, tepkenle ürünü birbirine bağlayan geçiş konumlarının modellenmesi ve optimizasyonları, ERK yöntemiyle doğruluğunun sağlanması, birbiriyle yarışan mekanizmaların bariyer enerjilerinin hesaplanması ve karşılaştırılması, ve geçiş konumu geometrilerinin ayrıntılı incelenmesi oluşturmuştur. Reaksiyon mekanizması katalizör varlığında modellenerek, katalizörün geçiş konumu geometrisine olan etkileri de aydınlatılmıştır. Bu çalışmada beş farklı yapıdaki α,β -doymamış ketonun (N, MN, P, MP ve H; Şekil 1.13) dimetildiazo malonat bileşiği ile $\text{Cu}(\text{acac})_2$ katalizörü varlığındaki 1,3-dioksol ve dihidrofuran türevi ürünlere giden 1,3-dipolar halkalaşma reaksiyon mekanizmaları YFT yöntemi ile B3LYP/6-31g(d) seviyesinde incelenmiştir. Hesaplamalara bu moleküllerden oluşan metal kararlı karbonil yilidlerin modellenmesiyle başlanmıştır. Deneysel çalışmalara ışık tutması bakımından metal kararlı yilidlerin ve karbenoidin yapısal özellikleri de ayrıntılı bir biçimde tartışılmıştır. Reaksiyon mekanizmasında izlenen yol literatürde kabul görmüş olan Doyle mekanizmasıdır [5].



Şekil 1.13 : İncelenen halkalı yapıda α,β -doymamış ketonlar

1.3 α,β -Doymamış Karbonil Yilidlerin 1,3-dipolar Halkalaşma Reaksiyon Mekanizmaları

Doyle tarafından önerilen karben aktarılması reaksiyonlarının genel mekanizmasına göre karbonil yilidlerin 1,3-dipolar halkalaşma reaksiyonları iki aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada kararlı $\text{Cu}(\text{II})$ katalizörü (4) diazo bileşiği ile (6) indirgenerek aktif bakır katalizörünü (5) meydana getirir (Şekil 1.14). İkinci aşamada ise diazo bileşiği (6), aktif katalizör (5) ile reaksiyona girerek karbenoid (7) meydana getirir. Karbenoidin α,β -doymamış ketonlarla reaksiyonundan ise metal kararlı E- ve Z- karbonil yilidler meydana gelir. E- ve Z- yilidin molekül içi düzenlenmesi sonucu katalizör yeniden kazanılırken oksijenli heterohalkalı yapılar (9) ve (10) elde edilir.



Şekil 1.14 : α,β -Doymamış karbonil bileşiklerinden meydana gelen karbonil yilidlerin 1,3-dipolar halkalaşma reaksiyon mekanizmaları

Bu çalışmada yukarıda özetlenen karbonil yilidlerin 1,3-dipolar halkalaşma reaksiyonları Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) B3LYP/6-31G(d) hesaplamalarıyla incelenmiştir.

2. TEORİ

2.1 Giriş

Günümüzde moleküllerin elektronik yapılarını incelemek amacıyla başlıca iki yöntem kullanılmaktadır. Bunlar ab-initio yöntemler ve Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi yöntemidir.

2.1.1 Schrödinger denklemi

Kuantum kimyasında kullanılan bir çok yaklaşımda, göreceli olmayan ve zamandan bağımsız Schrödinger denklemi çözülmeye çalışılmaktadır [29].

$$\hat{H}\Psi = \hat{E}\Psi \quad (2.1)$$

Denklem 2.1'de Ψ dalga fonksiyonu, \hat{E} sistemin elektronik enerjisi ve \hat{H} ise Hamiltonian Operatörüdür.

Kuantum mekaniği prensipleri ile yapılan hesaplamaları kolaylaştırmak için Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılmaktadır. Bu yaklaşıma göre elektronların hareketi çekirdeğin hareketine göre çok daha hızlı olduğu için, çekirdeğin hareketi ihmal edilecek kadar yavaştır [30]. Böylece çekirdeğin kinetik enerjisi sıfır ve çekirdek-çekirdek itme etkileşimleri sabit kabul edilir. Bu yaklaşım doğrultusunda elektronik Hamiltonian,

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2.2)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikte \hat{T}_e kinetik enerji işlemcisi, \hat{V}_{ne} elektron-çekirdek çekim işlemcisi ve \hat{V}_{ee} ise elektron-elektron itme işlemcisidir [31].

N elektronlu bir sisteme ait kinetik enerji işlemcisi,

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2}\nabla_i^2 \quad (2.3)$$

şeklinde yazılır ve ∇_i^2 i elektronu için Laplacian işlemcisidir.

Elektron-çekirdek çekim işlemcisi ise,

$$\hat{V}_{ne} = \sum_{i=1}^N v(r_i) = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (2.4)$$

eşitliği ile verilir. Bu eşitlikte $v(r_i)$, i elektronunun r pozisyonunda maruz kaldığı dış elektronik potansiyelidir, α çekirdeğinin yükü, Z_{α} ve $r_{i\alpha}$ ise elektron ile çekirdek arasındaki mesafedir. Elektron elektron itme işlemcisi ise,

$$\hat{V}_{ee} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.5)$$

şeklinde yazılır. Eşitlikteki r_{ij} terimi i ve j atomları arasındaki uzaklıktır.

Schörindinger denkleminin yaklaşık çözümünü yapabilmek için varyasyon teoremi kullanılmaktadır. Bu teoreme göre yaklaşık bir dalga fonksiyonu kullanılır ise, Ψ_D , hesaplanan enerji E_D her zaman gerçek enerjiden daha büyük olacaktır.

$$\langle \Psi_D | \hat{H} | \Psi_D \rangle = E_D \geq E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (2.6)$$

Ψ_0 temel hal dalga fonksiyonu, E_0 ise temel halin enerjisidir.

2.1.2 Hartree-Fock yaklaşımı

Bu yaklaşımda Ψ dalga fonksiyonu ortonormal spin orbitallerinin, $\chi(\bar{x}_i)$, antisimetrik bir detriminantı olarak ifade edilmiştir [32].

$$\Psi_0 \approx \Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\bar{x}_1) & \chi_2(\bar{x}_1) & \cdots & \chi_N(\bar{x}_1) \\ \chi_1(\bar{x}_2) & \chi_2(\bar{x}_2) & & \chi_N(\bar{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(\bar{x}_N) & \chi_2(\bar{x}_N) & \cdots & \chi_N(\bar{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.7)$$

Spin orbitallerine tek elektron orbitalleri denmektedir ve bileşenleri uzaysal orbital ve spin fonksiyonlarıdır.

$$\chi(\bar{x}_i) = \phi(r)\sigma(s) \quad (2.8)$$

Tek elektron orbitalleri ortonormal oldukları için Hartree-Fock enerjisi Slater determinantın eşitlik 2.9'daki gibi minimize edilmesiyle elde edilir.

$$E_{HF} = \min_{\Phi_{SD} \rightarrow N} E[\Phi_{SD}] \quad (2.9)$$

Fock işlemcileri \hat{f}_i tek elektron işlemcilerini temsil ederler ve orbital enerjilerini verirler.

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{HF}(i) \quad (2.10)$$

Bu eşitlikte ilk terim kinetik enerji işlemcisi, ikinci terim elektron-çekirdek çekim işlemcisidir. $V_{HF}(i)$ ise i elektronuna etki eden ortalama potansiyeldir. Böylece, karmaşık çok elektron itme terimleri, tek elektron itme terimleri ile yer değiştirilmiştir. Bu ise Hartree-Fock teorisinin temel taşıdır [29].

Hartree Fock potansiyeli aşağıdaki iki terimle ifade edilmektedir:

$$V_{HF}(\bar{x}_i) = \sum_j^N (\hat{J}_j(\bar{x}_i) - \hat{K}_j(\bar{x}_i)) \quad (2.11)$$

Eşitlikte yer alan ilk terim $\hat{J}_j(\bar{x}_i)$, Coulomb işlemcisi ve ikinci terim ise $\hat{K}_j(\bar{x}_i)$, değiş-tokuş işlemcisidir.

Coulomb işlemcisi $\hat{J}_j(\bar{x}_i)$,

$$\hat{J}_j(\bar{x}_i) = \int |\chi_j(\bar{x}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\bar{x}_2 \quad (2.12)$$

şeklinde yazılabilir ve x pozisyonundaki bir elektronun, diğer bir χ_j orbitalindeki elektronun yükü sebebiyle oluşan potansiyelini ifade etmektedir.

Değiş-tokuş işlemcisi \hat{K}_j ise,

$$\hat{K}_j(\bar{x}_i)\chi_i(\bar{x}_1) = \int \chi_j^*(\bar{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(\bar{x}_2) d\bar{x}_2 \chi_j(\bar{x}_1) \quad (2.13)$$

şeklinde ifade edilir ve klasik bir anlamı bulunmamaktadır ve Slater determinantının simetrik olmayan doğası sebebiyle meydana gelir. Hartree-Fock hesaplamaları değiş-tokuş enerjisini tam olarak vermektedir. Değiş-tokuş etkileşimleri çekici etkileşimlerdir ve bundan dolayı elektron-elektron itmelerinin çekici kısmı olarak da görülebilirler.

Hartree-Fock teorisinin bazı eksikleri vardır: Eşitlik 2.11'e göre i j 'ye eşit olabilmektedir ki bu elektronun kendisiyle olan ortalama etkileşimi anlamına gelmektedir. Bu etkileşim anlamsızdır ve de değiş-tokuş terimi içinde negatif işaretli bulunduğu için birbirlerini yok ederler.

Hartree-Fock teorisine göre elektronlar diğer elektronlar tarafından meydana getirilen ortalama bir potansiyel etkisindedir. Bu sebeple elektron elektron itme terimi, olması gereken değerden daha büyüktür ve sonuç olarak E_{HF} değeri gerçek enerji değerinden daha fazladır.

Hartree-Fock teorisinin en temel eksikliği ise elektron korelasyonu olmamasıdır. Bu sebeple elektronlar birbirlerine çok yakın bir şekilde temsil edilirler ve de orbitaller çok küçüktür. Bundan dolayı da kinetik enerji ve elektron-çekirdek etkileşimleri fazla hesaplanır.

Elektron korelasyonu problemi pertürbasyon teori ile düzeltilebilir ancak hesaplamalar oldukça zaman gerektirmektedir. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) ise Hartree-Fock hesaplamalarıyla kıyaslanınca oldukça doğru sonuçlar vermektedir [33].

2.2 Yoğunluk Fonksiyoneli Metodu (YFT)

Thomas ve Fermi elektron yoğunluğunu dalga fonksiyonu yerine kullanan ilk bilim adamlarıdır. 40 yıl sonra Hohenberg ve Kohn'un 1964 yılındaki yayınları ile bu yaklaşım uygulanabilirlik kazanmıştır. İlk Hohenberg ve Kohn teorilerine göre dış potansiyel $v(r)$ elektron yoğunluğu $\rho(r)$ 'ın bir fonksiyoneli olarak yazılabilir.

Hohenberg ve Kohn'un ikinci teoremleri temel halin enerjisinin nasıl hesaplanacağı sorusuna cevap vermektedir. Temel halin enerjisi ancak ve ancak temel halin elektron yoğunluğunun kullanılması ile elde edilir. Bu durumda yaklaşık elektron yoğunluğu kullanılarak hesaplanan enerji $E(\rho)$ her zaman gerçek enerji değerinden, E_0 , daha büyüktür. Bu teorem varyasyon prensibinin bir analogudur.

Bu iki teorem yoğunluk fonksiyoneli teorisinin temelini oluşturmaktadır. Elektron yoğunluğunun kullanımı ile ilgili başlıca iki problem vardır. Birincisi birçok N-elektron dalga fonksiyonu aynı elektron yoğunluğunu vermektedir. İkinci problem ise enerji fonksiyoneli E_v bilinmemektedir ve de varyasyon prensibi ile minimum enerjinin bulunması birçok yaklaşımda olduğu gibi kesin değildir [34].

Kohn-Sham 1965 yılında kinetik enerjinin doğrudan olmayan bir yaklaşımla hesaplanabileceğini önermiştir [35]. Elektronların etkileşmediği bir sisteme ait tam kinetik enerji şu şekilde hesaplanmaktadır:

$$T_S = \sum_{i=1}^N \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \phi_i \right\rangle \quad (2.14)$$

Halbuki, elektronların etkileşmediği sistemin kinetik enerjisi gerçek kinetik enerjiye eşit değildir. Elektronların etkileştiği gerçek bir sisteme ait toplam enerji terimi,

$$E[\rho] = \int v(r)\rho(r)dr + T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.15)$$

şeklinde ifade edilir ve $T[\rho]$ etkileşen elektronların kinetik enerjisi, $V_{ee}[\rho]$ ise elektronlar arası etkileşim terimidir. Bu eşitlik oldukça karmaşıktır çünkü $V_{ee}[\rho]$ elektron-elektron etkileşim terimi klasik olmayan ve bilinmeyen bir terimdir. Kinetik enerji terimi ise gerçek bir kinetik enerji değerini ifade eder. Bu problemi çözmek için Kohn ve Sham değiş-tokuş ve korelasyon enerji fonksiyoneli, $E_{xc}[\rho]$, tanımlamışlardır:

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (2.16)$$

Bu eşitlikte $J[\rho]$ Coulomb enerjisidir. Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi, enerjiye ait bilinmeyen her şeyi içermektedir. Bu eşitliğin kullanılması ile elektronların etkileştiği bir sistem için toplam enerji terimi şu şekilde yazılabilir;

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int v(r)\rho(r)dr \quad (2.17)$$

Kohn ve Sham'ın önerdikleri bu yaklaşımın elektronların etkileştiği gerçek bir sistemin kinetik enerjisi $T[\rho]$ ve potansiyel enerjisi $v(r)$, elektronların etkileşmediği varsayılan bir referans sisteme ait kinetik enerji terimi T_s ve modifiye edilmiş bir dış potansiyel, Kohn-Sham potansiyeli $v_{eff}(r)$, ile ifade edilmiştir. Bu varsayımla elektronların etkileştiği bir sisteme ait toplam enerji

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int v_{eff}(r)\rho(r)dr \quad (2.18)$$

şeklinde yazılabilir ve $v_{eff}(r)$ ise

$$v_{eff}(r) = v(r) + \frac{\partial J[\rho]}{\partial \rho(r)} + \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (2.19)$$

şeklinde tanımlanır. Bu eşitlikteki son terime değiş-tokuş ve korelasyon potansiyeli, $v_{xc}(r)$, denmektedir. Eğer $v_{xc}(r)$ terimi bilirse elektron yoğunluğu N tane Kohn-Sham denkleminin çözümüyle şu şekilde hesaplanır:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{eff}(r_i) \right\} \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (2.20)$$

Kohn-Sham potansiyeli $v_{eff}(r_i)$ elektron yoğunluğuna bağlı bir terim olduğu için iteratif şekilde çözülür yani yaklaşık bir ρ değeri seçilir ve Ψ_i hesaplanır ve bu işlem daha doğru bir ρ değeri bulununcaya kadar tekrar edilir.

Hartree-Fock orbitali ile Kohn-Sham orbitali arasındaki temel fark şudur: Hartree Fock orbitalleri elektronların etkileşmediği varsayımı ile dalga fonksiyonunu inşa ederken, Kohn-Sham orbitallerinin fiziksel bir anlamı bulunmamaktadır. Kohn Sham orbitallerinin karesi toplam elektron yoğunluğuna karşılık gelir. Bu orbitallerin karesi elektronların etkileşmediği varsayılan bir sistemin elektron yoğunluğunu ifade ederken; elektronlar, elektronların etkileştiği bir alan içinde hareket ettiği varsayılır.

Hohenberg-Kohn teoremi ve Kohn-Sham yaklaşımı değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonelinin matematiksel karşılığını verememektedir. Bu sebeple bazı yaklaşımlar yapılmaktadır. Bu yaklaşımlardan ilki Lokal Yoğunluk Yaklaşımı'dır. Bu yaklaşım sabit elektron gaz modeline dayanır. Bu modelde elektronlar tek bir pozitif yük içinde hareket ederler ve sistemin toplam yükü sıfırdır. Böyle bir sistem için değiş-tokuş-korelasyon fonksiyoneli E_{XC}^{LDA} şu şekilde yazılır:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho(r)) dr \quad (2.21)$$

Eşitlikte $\varepsilon_{XC}\rho(r)$ uniform electron gaz modeli içindeki her bir tanecik için değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi demektir ve iki bileşeni vardır:

$$\varepsilon_{XC}(\rho(r)) = \varepsilon_X(\rho(r)) + \varepsilon_C(\rho(r)) \quad (2.22)$$

Bu eşitlikte ilk terim $\varepsilon_X(\rho(r))$ değiş-tokuş fonksiyoneli terimidir ve

$$\varepsilon_X(\rho(r)) = -\frac{3}{4} \sqrt[3]{\frac{3\rho(r)}{\pi}} \quad (2.23)$$

şeklinde ifade edilir. Korelasyon fonksiyoneli $\varepsilon_C(\rho(r))$ teriminin ise tam bir ifadesi yoktur. Elektron yoğunluğunun spin yoğunlukları cinsinden ifade edilmesiyle, $\rho(r) = \rho_\alpha(r) + \rho_\beta(r)$, Lokal Spin Yoğunluk Yaklaşımı (LSDA) elde edilir. Bu yaklaşım oldukça kesin sonuçlar vermektedir.

Kullanılan ikinci yaklaşım Genelleştirilmiş Gradyen Yaklaşımıdır (GGA). Bu yaklaşım da değiş-tokuş ve korelasyon terimlerini birbirlerinden ayırmaktadır. En çok kullanılan değiş-tokuş fonksiyonelleri Becke tarafından önerilen B88 fonksiyoneli, Perdew tarafından önerilen ve değişkenleri sabit elektron gaz yaklaşımından türetilmiş P86 ve Lee, Yang ve Parr tarafından Hartree-Fock yoğunluk matrisinden türetilmiş LYP fonksiyonelleridir. Günümüzde GGA metotları

sayesinde yoğunluk fonksiyoneli metodu bir çok alanda çalışmalar yapmak için tercih edilebilmektedirler. Bununla birlikte, GGA metotları birer yaklaşımdır ve de Kohn-Sham denklemlerinin tam çözümleri gerekmektedir [36].

Becke, değiş tokuş etkileşimlerini ifade etmek için fonksiyonel kullanımı yerine, Hartree-Fock değiş-tokuş fonksiyoneli, GGA yoğunluk fonksiyoneli içine ilave etmeyi önermiştir. Bu yaklaşım karma fonksiyonelleri türetmiştir [37]. İlk defa Becke tarafından önerilen ve Stephen [38] tarafından son halini almış fonksiyonel şu şekilde ifade edilir:

$$E_{xc} = E_{xc}^{LDA} + a_0(E_x^{tam} - E_x^{LDA}) + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c \Delta E_c^{lokal-olmayan} \quad (2.24)$$

Bu eşitlikte üçüncü terim, E_x^{B88} , Becke tarafından önerilmiştir ve gradyen düzeltmesidir, ikinci terim ve dördüncü terim olan korelasyon düzeltmesi terimleri Lee, Yang ve Parr fonksiyonellerinden gelmektedir. Fakat LYP fonksiyonelleri lokal ve lokal olmayan terimleri içermektedir. Bu sebeple korelasyon fonksiyonelleri gerçekte $a_c E_c^{LYP} + (1 - a_c) E_c^{VWN}$ şeklinde ifade edilir. Bu eşitlikte E_c^{VWN} Vosko-Wilk-Nusair korelasyon enerjisidir. Becke, eşitlik 2.24'teki ikinci üçüncü ve dördüncü terimlere ait katsayıları, atomizasyon enerjisi, iyonizasyon potansiyelleri, proton ilgisi ve atomik enerjileri kullanarak türetmiştir. Bu ampirik katsayılar $a_0=0.20$, $a_x=0.72$ ve $a_c=0.81$ olarak bulunmuştur [36].

2.2.1 Baz seti

Baz seti, dalga fonksiyonunu elde etmek için kullanılan bir seri matematiksel fonksiyonun toplamı demektir. Kohn- Sham orbitallerinin her biri atomik baz fonksiyonlarının (2.14) doğrusal kombinasyonu ile ifade edilirler ve katsayılar eşitlik 2.20'nin iteratif çözümüyle bulunurlar. İyi bir dalga fonksiyonu için sonsuz büyüklükte bir baz seti kullanılmalıdır. Fakat hesapsal açıdan pratik olması sebebiyle ancak sonlu büyüklükteki baz seti kullanılmaktadır.

$$\phi_i = \sum_{j=1}^N c_j \eta_j \quad (2.25)$$

Baz fonksiyonları, Slater Tipi Orbitaller (STO) ve Gaus Tipi Orbitaller (GTO) olarak sınıflandırılabilirler. Slater orbitalleri 1930 yılında Slater [40] tarafından önerilmiştir. Slater tipi orbitallerin fonksiyonel formu,

$$\Theta_{abc}(x,y,z) = N x^a y^b z^c e^{-\zeta r} \quad (2.26)$$

şeklinde ifade edilirler. N normalizasyon sabiti a, b, c açısal momentumdur. Bu orbitaller atomik elektron dağılımını iyi vermekte ancak hesapsal açıdan zaman alıcıdır ve integrasyonu için analitik çözümleri yoktur. Bu sebeple Gaus Tipi Orbitaller tercih edilmektedirler. Gaus orbitallerinin fonksiyonel formu,

$$\Theta_{abc}(x,y,z) = N x^a y^b z^c e^{-\zeta r^2} \quad (2.27)$$

eşitliği ile ifade edilirler. Bu orbitaller, atomik dalga fonksiyonlarını özellikle çekirdeğe yakın bölgelerde çok iyi ifade etmektedir. Bu orbitallerin fonksiyonel formunu geliştirmek için her bir atomik orbital, büzülmüş Gaus orbitallerin doğrusal kombinasyonu ile temsil edilirler ve tek- ζ (zeta) baz fonksiyonları olarak isimlendirilirler. STO-3G baz fonksiyonu üç tane büzülmüş Gaus orbitali içeren en temel tek- ζ baz setidir [41]. Çift- ζ baz setleri her bir atomik orbitali iki orbital kullanarak ifade eder. Bu şekilde atomların bağlanması daha doğru bir şekilde ifade edilir. İçkabuk elektronlarının minimal baz fonksiyonları ile ifade edilip, dış kabuk elektronlarının çoklu- ζ fonksiyonları ile ifade edilmesiyle yarılmış değerlik baz fonksiyonları elde edilir. Örneğin, 3-21G baz fonksiyonunda, iç kabuk orbitalleri 3 tane büzülmüş Gaus orbitaliyle, dış kabuk elektronları ise iki tane büzülmüş Gaus orbitali (ilki için 2, ikincisi için ise 1 primitive gaussain fonksiyonu kullanılmıştır) ile ifade edilmiştir [42, 43]. Yarılmış değerlik baz fonksiyonları, orbitallerin şeklinin değişmesini sağlamakta fakat büyüklüğünü değiştirmemektedir. Daha gerçekçi değerlik orbitalleri elde etmek için polarizasyon fonksiyonları eklenmesi gerekmektedir. Bu fonksiyonlar hidrojen için *p*-tipi fonksiyonlar ve ilk sıra atomları için ise *d*-tipi fonksiyonlar içermektedir. Polarizasyon içeren baz settleri yıldız (*) ile ifade edilirler. Örneğin 6-31G* (6-31G(d)) baz setinde *d* fonksiyonları ağır atomlara eklenmiştir. Uzak etkileşimlerin olduğu sistemleri daha gerçekçi bir şekilde ifade etmek için ise difüz fonksiyonları kullanılmaktadır [36].

2.2.2 Esas Reaksiyon Koordinatı (ERK)

Geçiş aşamalarının modellenmesi için en uygun yöntem Esas Reaksiyon Koordinatı (ERK) yöntemidir [44, 45]. Bu yöntemde tepkenle ürün, potansiyel enerji yüzeyindeki minimum enerjili yol üzerinden kütle ağırlıklı koordinatlarla birbirlerine bağlanırlar. Bir başka ifadeyle ERK, geçiş aşamasının her iki yanına sonsuz küçük bir hızla yuvarlanarak minimum enerjili noktalara ulaşan bir top şeklinde düşünmek mümkündür [39]. Geçiş aşamaları bir tek negatif frekans ile karakterize edilirler ve ERK hesaplamaları ile doğrulanırlar. ERK hesaplamaları için bir çok yöntem vardır fakat hepsi de diferansiyel denklem çözümü içerdiğinden çok zaman alan hesaplamalardır.

2.2.3 Doğal Bağ Orbitali (DBO)

Atomik yüklerin hesabı için kullanılan bir yöntem olan Doğal Bağ Orbitali (DBO) [46-53] oldukça karmaşık detaylara sahiptir. Genel olarak bu yöntemi şu şekilde özetlemek mümkündür: İç kabuk orbitalleri ve ortaklaşmamış elektron çiftleri yereldir ve doğal atomik orbitaller (DAO) olarak isimlendirilirler. Bağ yapıcı orbitaller de yereldir. Çünkü bu orbitali oluşturan atomik baz fonksiyonlarının yerel olduğu kabul edilir. Tüm Rydberg benzeri orbitaller tanımlanmıştır ve tüm orbitaller birbirlerine ortogondur. Bu şekilde doğal atomik orbitaller (DAO) tek bir atomik orbitalin baz fonksiyonlarının kullanılmasıyla ifade edilebilirler. Doğal Bağ Orbital'leri ise (DBO) o bağı meydana getiren iki atoma ait baz fonksiyonların kullanılmasıyla ifade edilirler. DBO analizi birinci-mertebe yoğunluk matrisinin köşegenleştirilmesiyle yapılmaktadır. Yoğunluk matrisi şu şekilde ifade edilir,

$$D = \begin{pmatrix} D^{AA} & D^{AB} & D^{AC} & \dots \\ D^{AB} & D^{BB} & D^{BC} & \dots \\ D^{AC} & D^{BC} & D^{CC} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \quad (2.28)$$

Eşitlikte A, B ve C atomları ifade eder ve D terimleri ise üst indislerinde yer alan atomlara ait baz fonksiyon bloğunu ifade eder [36].

2.2.4 Titreşim frekansı ve Gibbs serbest enerji hesaplamaları

Titreşim frekansları genellikle iki metotla hesaplanırlar. Toplam enerjinin kartezyen koordinatlara göre ikinci türevi ile hesaplanan titreşim frekansları daha az güvenilirdir. Analitik olarak bulunan birinci türevlerin sayısal olarak türevlerinin alınmasıyla elde edilen titreşim frekansları ise çok daha doğru sonuçlar vermektedir.

Harmonik sarkaç yaklaşımında en düşük enerji seviyesi $h\omega_i/2$ formülü ile hesaplanır. Bu eşitlikte h Planck Sabiti ω_i ise titreşim frekansıdır. Bu enerjiye sıfır noktası enerjisi (ZPE) denilir. Böylece mutlak sıfır noktasındaki bir molekülün enerjisi,

$$E_0 = E_{SCF} + \sum_i^{\text{modlar}} \frac{1}{2} h\omega_i \quad (2.29)$$

eşitliği ile elde edilir. Burada E_{SCF} ile gösterilen toplam elektronik enerji, ikinci terim ise tüm normal titreşim modlarına ait olan sıfır noktası enerjilerinin toplamı yani kısaca toplam sıfır noktası titreşim enerjisidir. Dağılım fonksiyonların kullanılması

ile öteleme, dönme, titreşim, ısısal enerjiler ve de entropi hesaplanabilmektedir [36]. İdeal bir gaz için, öteleme hareketinin enerjisi ve entropisi sırasıyla,

$$E_{\text{Öteleme}} = \frac{3}{2} RT \quad (2.30)$$

$$S_{\text{Öteleme}} = R \left\{ \ln \left[\left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V^0 \right] + \frac{3}{2} \right\} \quad (2.31)$$

eşitlikleri ile hesaplanır. R ideal gaz sabiti, M molekülün kütlesi, k_B Boltzman sabiti, V^0 ise hacimdir. Dönme hareketi için ise molekülün katı döneç yaklaşımına uyduğu varsayımına dayanarak enerji ve entropi sırasıyla,

$$E_{\text{Dönme}} = \frac{3}{2} RT \quad (2.32)$$

$$S_{\text{Dönme}} = R \left\{ \ln \left[\frac{\sqrt{\pi} I_A I_B I_C}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} \right\} \quad (2.33)$$

eşitlikleri ile hesaplanır. I_x x eksenindeki eylemsizlik momentumu, ve σ ise simetri faktörüdür. Titreşim enerjisi ve entropisi ise sırasıyla,

$$E_{\text{Tit}} = R \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{h\omega_i}{k_B (\exp(h\omega_i / k_B T) - 1)} \quad (2.34)$$

$$S_{\text{Tit}} = R \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{h\omega_i}{k_B T (\exp(h\omega_i / k_B T) - 1)} - \ln(1 - \exp(-h\omega_i / k_B T)) \quad (2.36)$$

eşitlikleri ile hesaplanır.

Öteleme, dönme, titreşim enerji ve entropi değerlerini kullanarak bir molekülün mutlak serbest enerji değeri şu şekilde hesaplanır:

$$G = (E_0 + E_{\text{Öteleme}} + E_{\text{Dönme}} + E_{\text{Tit}}) - T(S_{\text{Öteleme}}^0 + S_{\text{Dönme}} + S_{\text{Tit}}) \quad (2.37)$$

Geçiş aşaması ve tepkene ait Gibbs serbest enerji değerlerinin kullanılması ile bir reaksiyonun aktivasyon serbest enerjisi hesaplanabilir [36].

3. METOD

Bu tezde, α,β -doymamış karbonil bileşiklerinden meydana gelen karbonil yilidlerin dihidrofuran ve 1,3-dioksol türevi ürünlere dönüşme mekanizması teorik olarak ve mümkün olabilen en hassas seviyede çalışılmıştır. Her aşamada sistemin toplam enerjisi ve aynı reaksiyon koordinatına ait olan sistemlerin bağıl enerjileri hesaplanmıştır. Tüm yapıların geometri optimizasyonları YFT yöntemiyle, B3LYP melez fonksiyoneli [37, 54, 55] ve 6-31G* baz seti [56-58] kullanılarak 0 Kelvinde gaz fazında, G03 [59] yazılımı kullanılarak yapılmıştır. B3LYP fonksiyonelinin, bakır katalizörlü karben katılım reaksiyon mekanizmaları için oldukça güvenilir sonuçlar verdiği rapor edilmiştir [60-62]. Aynı fonksiyonel rutenyumlu ve paladyumlu karben komplekslerinin reaksiyonları için de kullanılmıştır [63-65].

Tüm durağan noktalar titreşim frekansı hesaplamalarıyla analiz edilmiştir. Geçiş aşamaları tek bir negatif frekans ile karakterize edilmiştir. ERK hesaplamalarıyla, geçiş aşamalarının her iki tarafındaki minimumlar bulunmuş, ve bu minimumlara karşılık gelen yerel minimumlarının bulunması için optimize edilmişlerdir. Elektronik enerjiler sıfır noktası enerji değerleriyle düzeltilmiş, serbest enerjiler 298 K için hesaplanmıştır. İncelenen reaksiyonlar için, aktivasyon enerjileri, aktivasyon serbest enerjileri, reaksiyon enerjileri ve reaksiyonların serbest enerjileri hesaplanmıştır.

Bazı yapılar için, verici-alıcı etkileşimleri ve bakır-karbon bağının doğasını anlamak için DBO analizleri yapılmıştır. Tüm atomik yükler elektrostatik birim cinsinden verilmiştir.

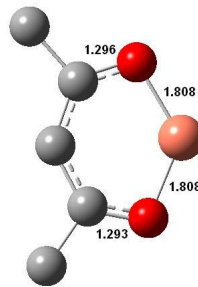
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Giriş

α,β -Doymamış karbonil bileşiklerinin dimetil diazomalonat ve $\text{Cu}(\text{acac})_2$ katalizörlüğü varlığında 1,3-dipolar halkalaşma reaksiyonları Anaç ve grubu tarafından bir çok defa deneysel olarak çalışılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda, α,β -doymamış ketonların dihidrofuran türevi bileşikler verdiği, α,β -doymamış aldehitlerin ise 1,3-dioksol türevi bileşikler verdiği rapor edilmiştir [20-22]. Birinci bölümde de anlatıldığı gibi, 3-metilenbisiklo[2.2.1]heptan-2-on bileşiğinin (Şekil 1.12) $\text{Cu}(\text{II})(\text{acac})_2$ katalizörü varlığında dimetil diazomalonat ile reaksiyonundan beklenen dihidrofuran türevi bileşikler yerine 1,3-dioksol türevi diastereomerler elde edilmiştir. Beklentilerin dışında ürünlerin elde edilmiş olması bu çalışmanın motivasyonu ve başlama sebebi olmuştur. Bu nedenle her iki ürüne giden mekanizma teorik olarak modellenerek birbirleriyle karşılaştırılmıştır.

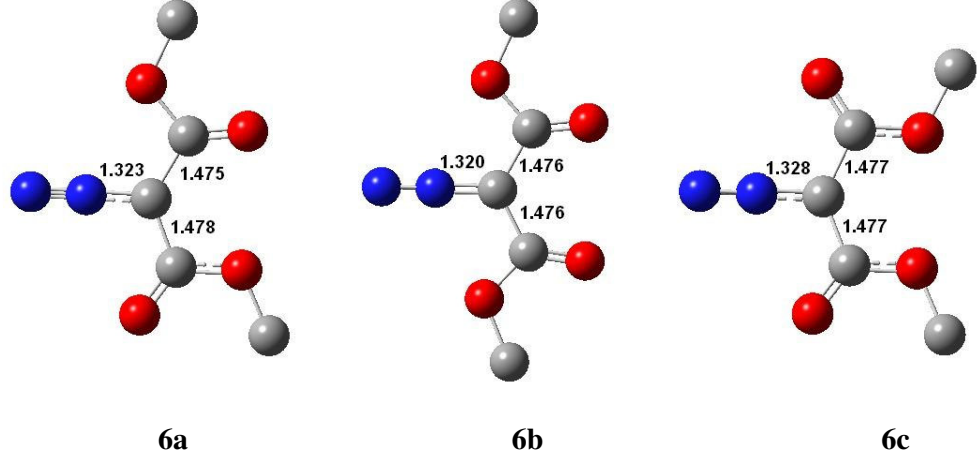
4.1.1 Reaktif moleküller

Çalışmalara, reaktif moleküllerin B3LYP/6-31G* geometri optimizasyonlarıyla başlanmıştır. Birinci bölümde de anlatıldığı gibi katalizörün indirgenmiş aktif hali $\text{Cu}(\text{I})(\text{acac})$ katalizörüdür ve düzlemsel yapıda olup her iki Cu-O uzaklığı 1,808 Å, C-O uzaklıkları ise yaklaşık 1,29 Å kadardır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1 : Aktif bakır katalizörü $\text{Cu}(\text{I})(\text{acac})$

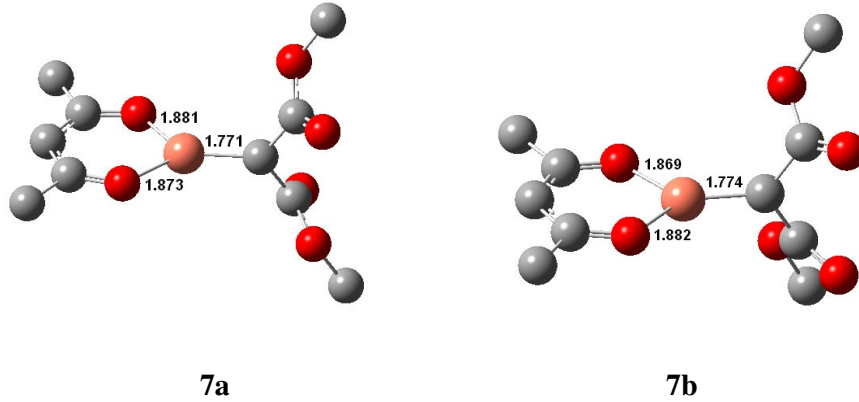
Diazo bileşiği dimetil diazomalonat, ester grupları ve diazo arasındaki delokalizasyon sebebiyle düzlemsel yapıdadır. Karbonil gruplarının diazo grubuna göre cis ya da trans durmasıyla üç farklı konformeri, (6a-c), meydana gelmektedir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2 : 6a, 6b ve 6c Moleküllerinin üç boyutlu geometrileri

Molekül 6a, 6b ve 6c'nin bağıl serbest enerjileri birbirlerine çok yakındır. **6a** en düşük serbest enerjiye sahiptir, 6b ve 6c ise sırasıyla 0,2 ve 0,7 kkal/mol kadar daha yüksek enerjiye sahiptir.

Bakır karbenoid bileşiğinde, ester karbonil gruplarının birbirlerine göre trans (7a) ya da cis (7b) olmasıyla iki farklı konformer oluşmaktadır (Şekil 4.3). Karben karbonu sp^2 melezleşmiştir ve bu atomun ester gruplarıyla oluşturduğu düzlem asetilasetonat düzlemine diktir. Molekül 7a C_2 simetrisindedir ve bu sebeple kiral yapıdadır. Molekül 7b'nin Gibbs serbest enerjisi 7a ya çok yakındır ve 0,5 kkal/mol kadar daha fazladır.



Şekil 4.3 : 7a ve 7b Moleküllerinin üç boyutlu geometrileri

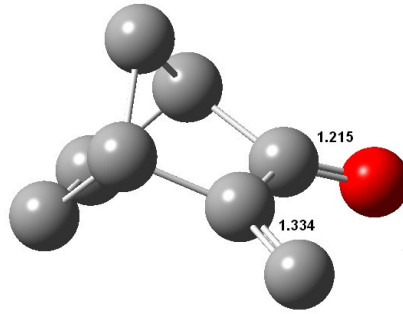
Molekül 7a için Cu-C bağı 1,771 Å'dür. Bu mesafe literatürde rapor edilen en kısa bakır-karben bağı mesafesidir [66-72]. Bunun sebebi ise karbenin sahip olduğu iki adet ester ligantıdır. Elektron çekici gruplar, zaten elektrofil yapıda olan karben karbonunu daha elektrofil hale getirmekte ve böylece geri bağın bağ kuvveti

artmakta ve metal-karben karbonu bağ mesafesi kısalmaktadır. Benzer etkiler, erken geçiş metallerinin karben komplekslerinde de görülmüştür. Karben karbonuna oksijen bağlı iken Cr-karben komplekslerinde Cr-C bağı azot analoglarından daha kısadır [73].

7a molekülünün DBO analizine göre, bakırın tam dolu d orbitallerinden karben karbonuna geri bağ olmakta ve böylece π bağı karben karbonu üzerinde yoğunlaşmaktadır (%66,6). Bu bağ %7,55 s % 0,58 p ve %91,86 d karakterindedir. Karben karbonun katkısı ise %91,18 ile p orbitallerindedir. Cu-C_{karben} σ sigma bağı, singlet karbenin ortaklaşmamış elektron çiftinin (%85,84 karbon karakterindedir ve bunun %24,49' s %75,51'i p karakterindedir), bakır atomuna (%14,16 bakır karakterinde ve bunun %14,28 d % 85,17 s % 0,55 p karakterindedir) bağlanmasıyla oluşmuştur. Karben karbonu sp^2 melez yapıdan çok az sapmıştır (C_{karben}-C_{ester} bağları %36,6 s, %63,4 p karakterindedir). Sonuç olarak Molekül 7a bir Fischer tipi karben kompleksidir.

4.2 3-Metilenbisiklo[2.2.1]heptan-2-on (N) Molekülünün Halkalaşma Reaksiyon Mekanizmaları

Reaksiyon mekanizması incelenen ilk molekül 3-metilenbisiklo[2.2.1]heptan-2-on (N) molekülüdür. C=O ve C=C bağları birbirlerine göre cis konumunda ve düzlemseldir. Bağ uzaklıkları sırasıyla 1,215 Å ve 1,334 Å olarak bulunmuştur (şekil 4.4).



şekil 4.4 : 3-Metilenbisiklo[2.2.1]heptan-2-on (N) molekülünün üç boyutlu geometrisi

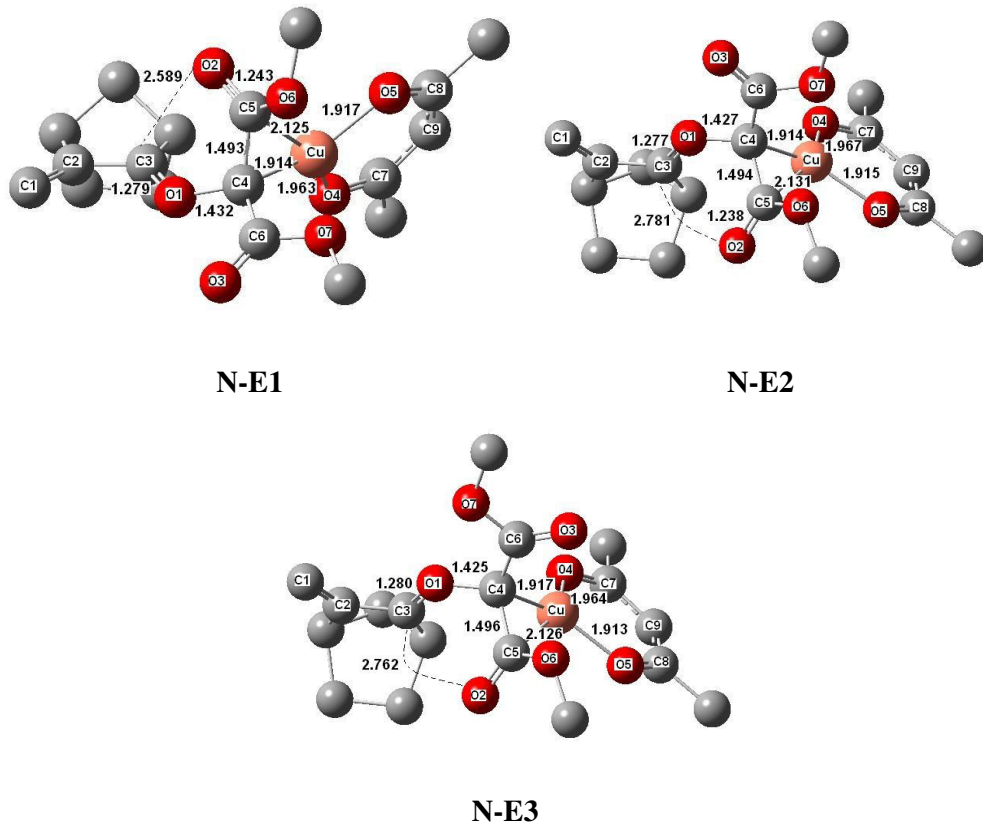
N molekülünün karbonil oksijenine ait iki farklı ortaklaşmamış elektron çiftinin karben kompleksi 7 ile reaksiyonundan metal kararlı karbonil yilidler N-E ve N-Z meydana gelmektedir.

4.2.1 N Molekülünden 1,3-dioksol oluşumu reaksiyon mekanizması

1,3-dioksol türevi bileşikler hem E- ve hem de Z- yilidlerden başlayarak elde edilebilir. Öte yandan, en düşük enerjili E- ve Z- yilid arasındaki serbest enerji farkı 7,1 kkal/mol olduğu için, Z- yilidin oluşmayacağı düşüncesiyle 1,3-dioksol oluşumu sadece E-yilid üzerinden devam ettirilmiştir.

E- tipi metal kararlı karbonil yilid bileşiklerinde, ester karbonil gruplarının O1 (Şekil 4.5) atomuna göre cis ya da trans konumlanmasıyla üç farklı kararlı konformer oluşabilmektedir. Bu konformerler N-E1, N-E2 ve N-E3 olarak adlandırılmışlardır (Şekil 4.5). N-E1 en düşük elektronik enerjiye sahiptir. N-E2 ve N-E3 sırasıyla 0,8 ve 2,0 kkal/mol kadar daha yüksek enerjilidir.

N-E1 molekülünde bakır atomu, ester karbonili ile dördüncü koordinasyonu tamamlayarak 18 elektron kuralına uygun kararlı bir kompleks yapı meydana getirmektedir (Şekil 4.5). DBO analizi, C5-O2 π bağından bakır atomuna 8,33 kkal/mol kadar bir kararlılaşma enerjisi, bakır atomundan C5-O2 bağına ise 18,5 kkal/mol kadar bir geri kararlılaşma olduğunu göstermiştir. C9 atomunun π^* orbitalinden C8-O5 bağına ve aynı orbitalden C7-O4 bağlarına sırasıyla 150,94 kkal/mol ve 151,54 kkal/mol kadar bir kararlılaşma enerjisi aktarılmaktadır.

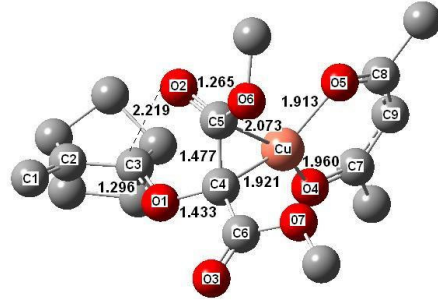


Şekil 4.5 : N-E1, N-E2 ve N-E3 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri

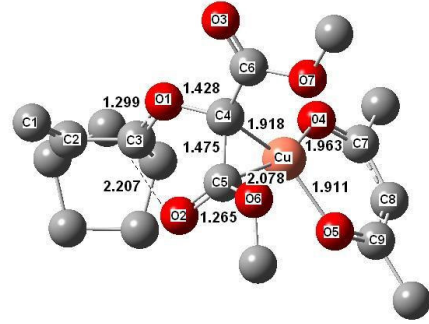
Asetilasetonat ligantı içinde birbirlerine eş sayılabilecek bu kararlılaşmalar meydana gelse bile, O5 ve O4 atomlarından bakıra olan σ kararlılaşma enerjileri birbirlerinden farklıdır ve sırasıyla 53,34 ve 46,08 kkal/mol kadardır. Bakır atomu dördüncü koordinasyonunu C5-O2 bağına yaklaşarak yaparken, O4 atomuyla olan koordinasyonu zayıflamıştır. Bu sebeple Cu-O4 bağı Cu-O5 bağı uzaklıkları birbirlerinden 0,046 Å farklıdır. +1 oksidasyon basamağındaki bakır kompleksleri ya ideal dört bağı düzlemsel yapıdadır ya da tetrahedral yapıdadır [74]. Cu atomu N-E1 molekülünde ise ideal düzlemsel dört bağı geometriden oldukça uzaktır. C4-C5-O4-O5 dihedral açısı N-E1 molekülünde 139,7° dir ve bu değer üründe neredeyse ideal bir düzlemsel değer olan 174,5°'ye ulaşmıştır.

N-E1 molekülünde C5-O2 bağının uzayıp C3-O2 bağının yaklaşmasıyla birlikte geçiş aşaması N-TSE1 geometrisine ulaşılır (Şekil 4.6). C3-O2 bağı kapanırken C4-C5 bağı çift bağı karakteri kazanmaya başlar ve bakır atomu için bir çekim merkezi haline dönüşür. DBO analizine göre σ ve π kararlılaşma enerjilerinin toplamı 69,71 kkal/mol kadarken Cu atomunun geri bağı kararlılaşma enerjisi 46,66 kkal/mol kadardır. Cu atomunun geri bağı kararlılaşma enerjisi, N-E1'de gözlenmemektedir ve bunun geçiş aşamasını kararlılaştıran önemli bir enerji olduğu düşünülmektedir. Bu etkileşimler sebebiyle 1,493 Å C4-C5 bağı geçiş konumunda 1,477 Å'a düşmüştür. Nihayi serbest üründe ise gerçek bir aromatik C=C bağı mesafesine ulaşmaktadır. C4-C5 bağının geçiş aşaması N-TSE1 molekülünde hala bir çift bağı uzunluğunda olmamasının sebebi Cu atomuyla yapmış olduğu kuvvetli σ -verici etkileşimden kaynaklanır. N-E1 molekülüne ait aktivasyon serbest enerji değeri oldukça düşüktür (1,8 kkal/mol). Bunun sebebi ise geçiş aşaması N-TSE1 ve N-E1 in geometrik olarak birbirlerine oldukça çok benziyor olmasıdır. Böylece N-TSE1 için "erken geçiş hali" tanımlaması yapılabilir. N-TSE1 molekülünde C4-C5-O4-O5 açısı N-E1 molekülüne göre 6,8° artarak -146,4° değerine ulaşmıştır. Yani geçiş aşamasında Cu atomunun ligantlarıyla olan geometrisi daha düzlemsel bir hal almıştır.

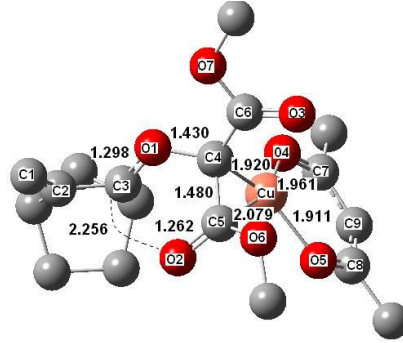
N-E1'in ürünü olan N-PE1 molekülünde, 1,3-dioksol halkası yeni C3-O2 bağı ile meydana gelmiştir (Şekil 4.7). Halka atomlarının kısmi yükleri, halkanın ortalama yük değerinden farklı olsa da, halkanın toplam yükü kapanmadan önce ve sonra yaklaşık aynı değerdedir (E1, E2 ve E3 için sırasıyla -0,17, -0,21 ve -0,23). 1,3-dioksol oluşumu sebebiyle konformasyonel değişiklikler çok azdır. Asetilasetonat ve 1,3-dioksol halkaları arasındaki açı ise 115°dir. Serbest ürünler, N-PE1' N-PE2' ve N-PE3', aktif katalizörün reaksiyon karışımındaki çözücü, diazomalonat, tepken ya da çift dişli acac ligantı sayesinde yeniden kazanılmasıyla elde edilmektedirler (Şekil 4.8).



N-TSE1

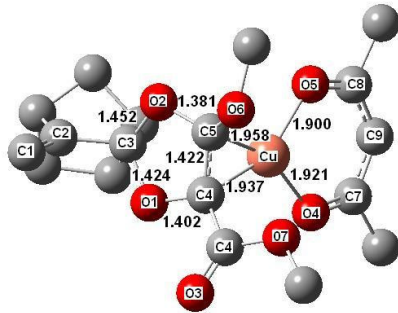


N-TSE2

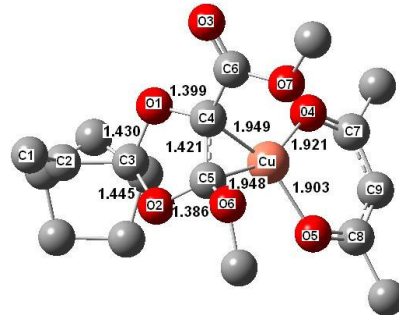


N-TSE3

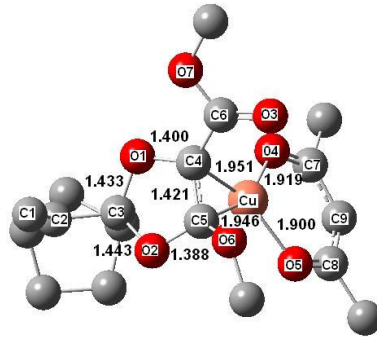
Şekil 4.6 : N-TSE1, N-TSE2 ve N-TSE3 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri



N-PE1

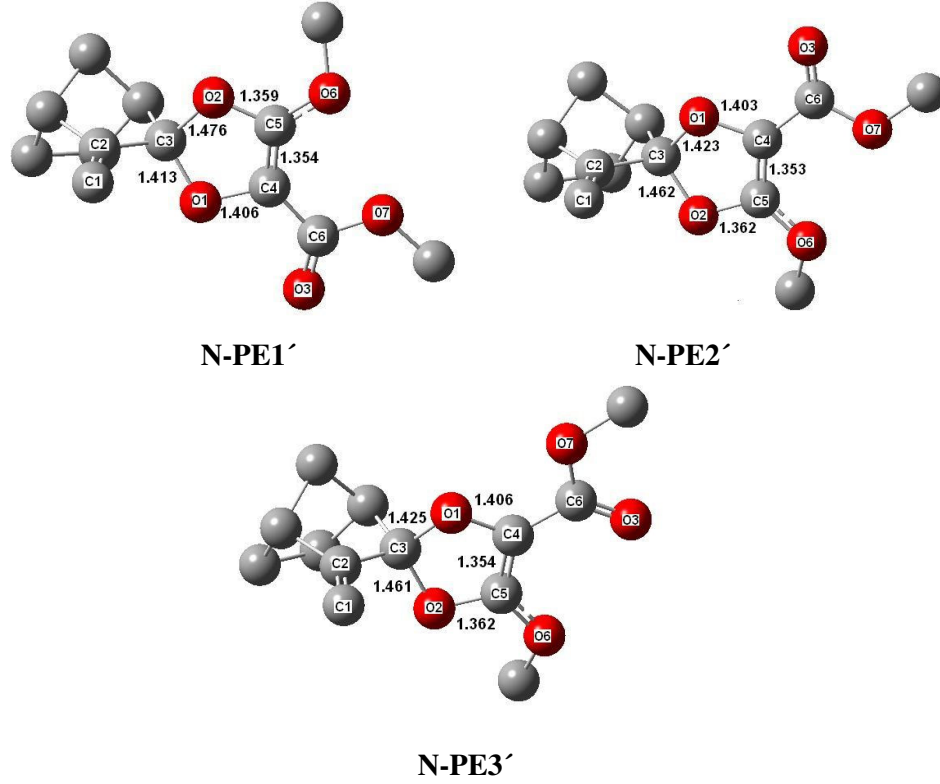


N-PE2



N-PE3

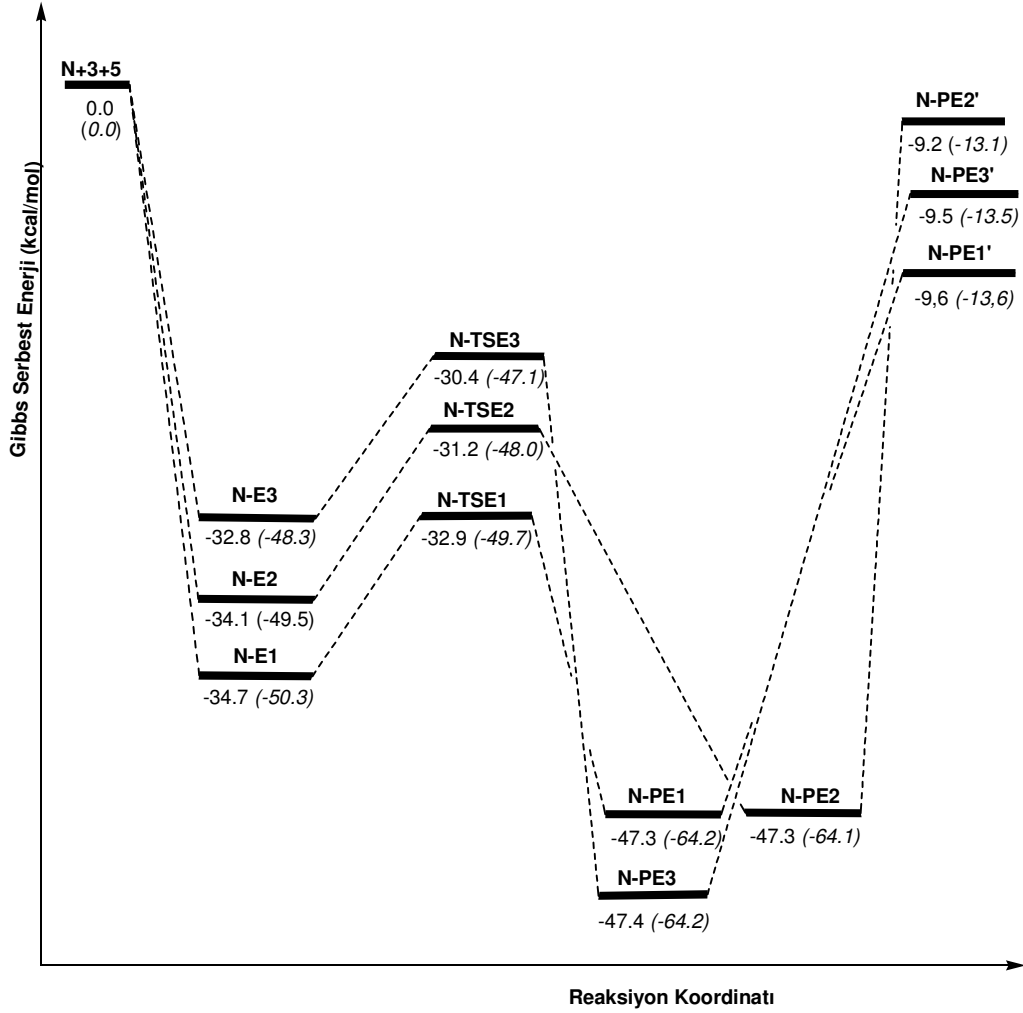
Şekil 4.7 : N-PE1, N-PE2 ve N-PE3 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri



Şekil 4.8 : N-PE1', N-PE2' ve N-PE3' moleküllerinin üç boyutlu geometrileri

Şekil 4.9 'da E-karbonil ylidler N-E1-N-E2, onlardan elde edilen geçiş aşamaları, ürünlerin bağıl serbest enerji değerleri ve bağıl elektronik enerji değerleri verilmiştir. N-E1-N-E3 için aktivasyon serbest enerjisi değerleri 1,8 ve 2,9 ve 2,4 kkal/mol olarak hesaplanmıştır. En kararlı yilid N-E1'dir ve ona en yakın enerjideki yilid olan N-E2'nin elektronik enerjisi 0,8 kkal/mol kadar yüksektir. Deneysel çalışmalar sonucunda iki farklı dioksol izomeri meydana geldiği gösterilmiş ancak ayırt edilememişlerdir. Yapılan hesap doğrultusunda, bu iki izomerin, karbonil grubunun bağlandığı tarafa bağlı olarak oluşan N-E1 ile N-PE2/N-PE3 olduğunu söylenebilir. Karbonil grubunun bağlanmasının enon düzleminin üstünden ya da altından olmasına bağlı olarak NMR'da ayrıştırılabilen iki farklı ürün görülebilmektedir. Kalabalıklık açısından bu bağlanmanın en az engelli olduğu geçiş hali N-TSE1'dir. N-TSE2 ve N-TSE3'e göre daha tercihli olacağı görülmüştür. Boltzmann dağılımına göre N-E1 N-E2 ve N-E3 moleküllerinin reaksiyon ortamında bulunma olasılıkları 298 K için sırasıyla % 72,6, % 23,2 ve % 4,2 kadardır. N-E3 molekülünün oranı, N-E2 ve N-E1'e göre ihmal edilirse, N-PE1 ve N-PE2 moleküllerinin oranlarında hesaplanan hız sabitlerinin oranı 78: 22 olarak bulunmuştur. N-P2 ve N-P3 birbirlerinin rotamerleridir ve birbirlerine C4-C6 bağından geçen bir eksen etrafında dönme sonucu dönüşebilmektedirler. Sonuç olarak, nihayi ürünler N-PE1' ile N-PE2' ve

N-PE3' moleküllerinin bir karışımıdır. Bu sonucun deneysel olarak gözlenen 75:25'lik ürün dağılımına karşılık geldiği sonucuna varılmıştır.



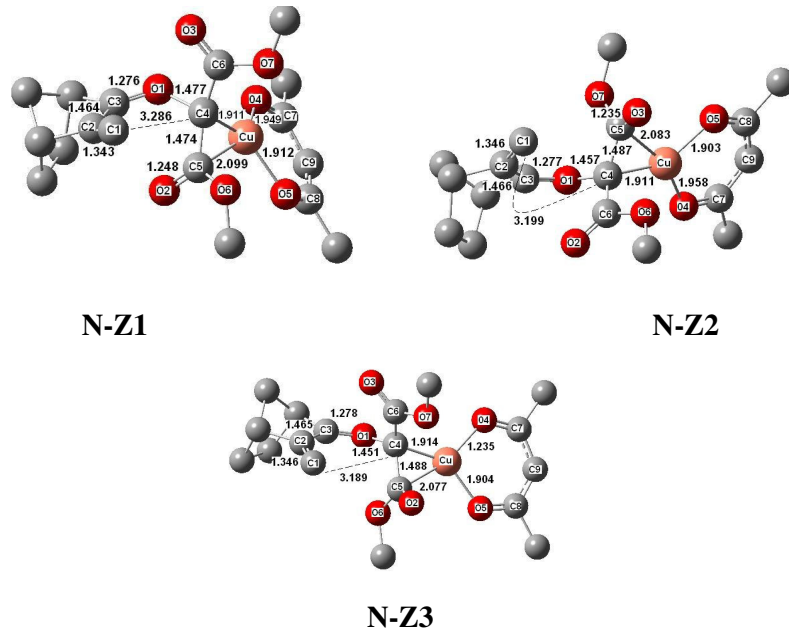
Şekil 4.9 : N molekülünün 1,3-dioksol oluşumu serbest enerji grafiği (298 K). Parantez içindeki değerler sıfır noktası düzeltilmiş elektronik enerji değerleridir

4.2.2 N molekülünden dihidrofuran oluşumu reaksiyon mekanizması

Bir çok karbonil bileşiği Cu(acac)₂ katalizörü varlığında dimetil diazomalonat ile dihidrofuran türevi bileşikler vermektedir [20-22]. N molekülünden neden dihidrofuran ürününün deneysel olarak oluşmadığını anlamak için dihidrofuran halkalaşma reaksiyonları da incelenmiştir. Bu ürün ancak Z-yilidlerden başlanırsa mümkün olmaktadır. E-yilidler için, karben karbonu C4'ün olefinik C1 karbonuna bağlanabilmesi için, C3-O1 çift bağı etrafında serbest bir dönme gerçekleşmesi gerekmektedir (Şekil 4.10). Bu dönmenin gerçekleştiği ve Z-yilid olduğu varsayılarak dihidrofuran halkalaşma reaksiyonu Z-yildilerden başlanarak incelenmiştir.

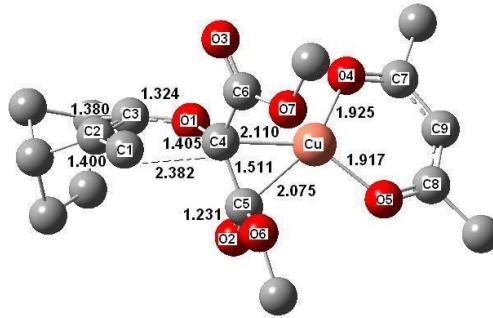
Ester karbonillerinin (C5-O2 ve C6-O3) enon oksijeni O1 atomuna göre cis ya da trans yapıda durmasıyla oluşan en düşük enerjili üç karbonil yilidin optimize geometrileri Şekil 4.10'da sunulmuştur. Ester karbonillerinin (C5-O2 ve C6-O3) cis olduğu N-Z1 molekülü diğer konformerlere göre daha karardır, çünkü ester metilleri bisiklik iskeletten uzak olacak şekilde konumlanarak kalabalıklık açısından daha rahat bir geometri oluşturmuşlardır. N-Z1 molekülüne göre, N-Z2 ve N-Z3 için bağıl elektronik enerjileri sırasıyla 3,1 ve 4,2 kkal/mol'dür (Şekil 4.14). Boltzmann dağılımına göre N-Z1 N-Z2 ve N-Z3'ün reaksiyon ortamında bulunma olasılıkları sırasıyla %99,4, %0,5 ve %0,1'dir.

N-Z1 molekülünde Cu atomu dördüncü koordinasyonunu ester grubuna ait karbonil karbonuyla tamamlamıştır ve Cu-C5 bağı uzaklığı 2,099 Å'dır. DBO analizine göre C5-O2 bağından Cu atomuna olan σ kararlılaşma enerjisi 9,25 kkal/mol iken, π -geri bağı kararlılaşma enerjisi 22,64 kkal/mol'dür. N-Z1 için π -geri bağı kararlılaşma enerjisi N-E1'e göre yaklaşık 4 kkal/mol daha fazladır. Bu sebeple C5-O2 bağı uzaklığı N-Z1 için 1,223 Å ve N-E1 1,243 Å kadardır. DBO analizine göre, bakır atomundan kendi ligantı asetilasetonata geri bağı meydana gelmemektedir. Çünkü oksijen ligantları çift dişli ya da üç dişli σ ve π vericisi azot ligantlarıyla karşılaştırıldığında daha zayıf birer π asitleridir [61]. Cu atomunun ligantlarıyla olan geometrisi N-E1 molekülündeki gibi bozulmuş düzlemsel yapıdadır ve C4-C5-O4-O5 dihedral açısı 141,9°'dir.



Şekil 4.10 : N-Z1, N-Z2 ve N-Z3 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri

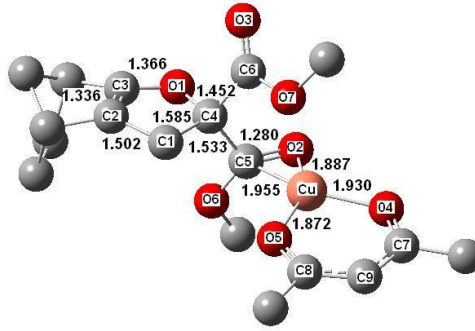
Kapanmanın gerçekleşmesi için, karben karbonu C4 atomu olefinik C1 atomuna yaklaşıyor (Şekil 4.11). C4-C1 bağ uzaklığı N-Z1 de 3,286 Å kadarken geçiş aşaması N-TSZ1’de 2,382 Å mesafesine ulaşmıştır. Bakır atomunun dördüncü koordinasyonu için gerekli olan Cu-C5 bağı hem N-Z1 ve hem de N-TSZ1’de önemli bir değişiklik göstermemiştir. Bu mesafeler N-Z1 ve N-TSZ1’de 2,099 ve 2,075 Å’ dır. Cu-C5 bağının hem N-Z1 ve hem de N-TSZ1’de değişmemesi DBO analizinden de anlaşılabilir. DBO analizine göre C5-O2 bağından Cu atomuna sigma verici ve Cu atomundan C5-O2 atomuna π geri bağlanma enerjileri N-TSZ1 için sırasıyla 9,66 ve 22,38 kkal/mol’ dür. Bu değerler N-Z1 molekülünde karşılık gelen 9,25 ve 22,64 kkal/mol’lük değerlere oldukça yakındır. O1-C4-Cu-O4 dihedral açısı N-Z1 için 39,8° ve N-TSZ1 için 44,4° kadardır. Meydana gelen bu değişiklikte bakır geçiş aşamasında kaybetmeye başladığı Cu-C4 koordinasyonunu, serbest ester grubuna ait O7 atomuyla gidermeye başlamıştır. Cu-C4 bağ uzaklığı N-Z1 ve N-TSZ1’de sırasıyla 1,911 ve 2,110 Å kadardır. Böylece Cu-O7 uzaklığı N-Z1’deki 3,095 Å mesafesinden N-TSZ1’deki 2,432 Å mesafesine ulaşır. Reaksiyon merkezleri C1 ve C4 atomları arasındaki uzaklık N-Z1’de 3,286 Å mesafesinden N-TSZ1’deki 2,382 Å değerine ulaşmaktadır. C4 atomu, N-Z1’deki kısmi yükünün geçiş aşamasında önemli oranda azalmasıyla daha reaktif bir nükleofilik merkez haline dönüşmüştür C4 atomunun N-Z1 ve N-TSZ1’deki kısmi yükleri sırasıyla -0,29 ve -0,08 esu kadardır. Geçiş geometrisinde elektron yoğunluğunun ester grupları üzerine yayılması ile birlikte C4 üzerindeki elektron yoğunluğu azalmıştır. Oluşmaya başlayan yeni C1-C4 bağının σ^* orbitali, C2-C3 π orbitalleri tarafından kararlaştırılmakta ve 20,79 kkal/mol kadar bir kararlılaşma enerjisi aktarılmaktadır. Bu kararlılaşma enerjileriyle C1-C4 bağı meydana gelirken C2-C3 bağı N-Z1 de 1,464 Å mesafesinden N-TSZ1’de 1,380 Å mesafesine azalarak çift bağa dönüşür. N-TSE1’de Cu atomunun ligantlarıyla olan geometrisi N-E1 molekülüne göre daha düzlemselleşmiştir ve 13,2° kadar artarak 155,1° değerine ulaşmıştır.



Şekil 4.11 : N-TSZ1 molekülünün üç boyutlu geometrisi

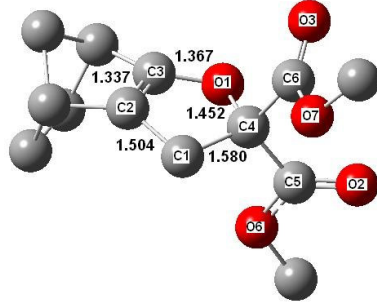
Bakır atomunun üç bağ yaptığı geometrilerde, bakır atomunun d^{10} orbitallerinin 18 elektron kuralına uygun olacak şekilde, Cu atomunun etrafındaki grup ve ya atomlarla dördüncü koordinasyonunu yapması gerekmektedir. Bu sebeple N-TSZ1 moleküllerinde bu koordinasyon sırasıyla C5 ve O7 atomları ile tamamlanmıştır. Bu koordinasyon moleküller arası etkileşimlerle, örneğin çözücü, tepken ya da diğer reaktif yapılarla da tamamlanabilmektedir. Öte yandan moleküllerarası bu türden etkileşimler, molekül içi koordinasyonların enerji ve entropi açısından daha tercihli olması ve hesaplamaların oldukça zaman alıcı olması sebebiyle ihmal edilmiştir. Ayrıca, bahsedilen bu dördüncü koordinasyon reaksiyon bariyerleri üzerinde önemli bir değişiklik yapmamaktadır.

Dihidrofuran kapanması sonrasında asetilasetonat ve dihidrofuran halkaları birbirlerine N-PZ1 molekülünde paralel hale gelmiştir (Şekil 4.12). C4 atomu C1 atomuna bağlanırken, Cu-C4 bağı kırılmakta ve P-Z1’de dördüncü koordinasyon O2 atomuyla tamamlanmaktadır (Şekil 4.12). Bu sebeple O5-Cu-C4-C5 dihedral açısı N-TSZ1’de $-14,2^\circ$ ’den N-PZ1’de $-113,8^\circ$ ’ye büyük bir değişiklik göstermiş ve Cu-C5 uzaklığı $0,120 \text{ \AA}$ kadar azalmıştır. Cu atomunun C5-O2 çift bağı ile olan yeni koordinasyonu sonucu, metalin ortaklaşmamış elektron çiftlerinden C5-O2 bağının π^* orbitallerine 75 kkal/mol kadar bir geri bağ kararlılaşma enerjisi aktarılmaktadır. Bu değer N-TSZ1 de 15 kkal/mol kadardır.



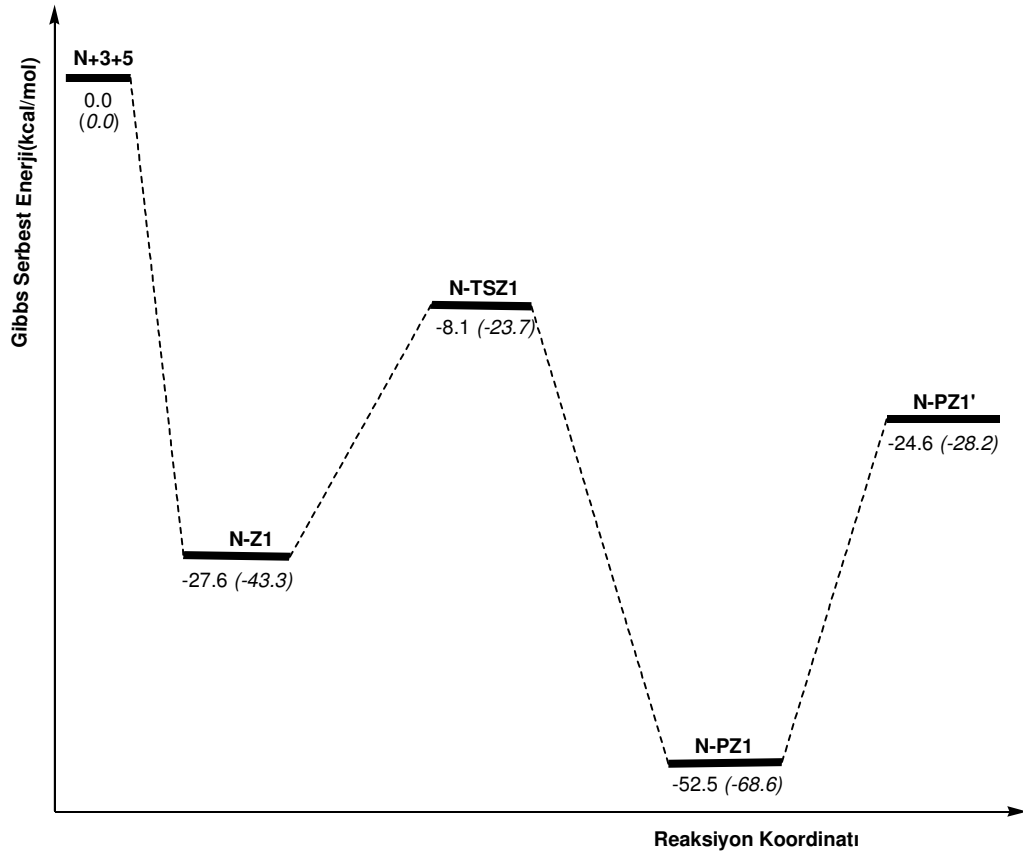
Şekil 4.12 : N-PZ1 Molekülünün Üç Boyutlu Geometrisi

Metal katalizörünün reaksiyon karışımındaki çözücü, diazo bileşiği ya da bir diğer reaktif molekül ile yeniden kazanılmasıyla serbest dihidrofuran ürünü N-PZ1’ oluşmaktadır (Şekil 4.13). Meydana gelen dihidrofuran halkasıyla bisiklik halka düzlemi yaklaşık olarak aynı düzlem içerisinde yer almaktadır. Halka atomları üzerindeki toplam elektron yoğunluğu N-Z1, N-TSZ1 ve N-PZ1 moleküllerinde sırasıyla $-0,49$, $-0,53$, $-0,67$ artarak serbest ürün N-PZ1’ molekülünde ise $-0,68$ değerine ulaşmıştır.



Şekil 4.13 : N-PZ1' molekülünün üç boyutlu geometrisi

Şekil 4.14'te N molekülüne ait Gibbs Serbest Enerji grafiği görülmektedir. Aktivasyon serbest enerjisi ve reaksiyon serbest enerjisi sırasıyla 19,5 ve 24,9 kkal/mol kadardır. Dihydrofuran kapanmasının aktivasyon serbest enerjisi değeri, aktivasyon serbest enerjisi 1,8 kkal/mol olan 1,3-dioksol kapanmasına kıyasla oldukça yüksektir. Bunun esas nedeni N-Z1 ile N-TSZ1'in yukarıda tartışılan geometrik farklılıklarıdır. Öte yandan bölüm 4.2.1'de de anlatıldığı gibi N-E ve N-TSE geometrileri birbirlerine oldukça yakındır.



Şekil 4.14 : N molekülünün dihydrofuran oluşumu serbest enerji grafiği (298 K) Parantez içindeki değerler sıfır noktası düzeltilmiş elektronik enerji değerleridir

4.2.3 N molekülünden oluşan 1,3-dioksol ve dihidrofuran türevi ürünlerin oluşum mekanizmalarının karşılaştırılması

Yapılan hesaplamalar, E-yilidlerin sadece 1,3-dioksol türevi bileşikleri verebildiğini, dihidrofuran türevlerinin ise ancak Z-yilidler tarafından oluşabileceğini göstermiştir. Dihidrofuran oluşumu mekanizmasında C1-C2 bağı (Şekil 4.11) çift bağ karakterini kaybedip dönerek, C1 ve C4 atomlarının kapanma için gerekli geometriye ulaşmasını sağlamaktadır. C4 atomu iki ester grubuyla süstitüe durumdadır ve genişletilmiş delokalize yapıdadır. Bu sebeple, C4 atomu C1 atomuna yaklaşırken ester gruplarıyla oluşan üçgen piramit geometri, ester grupları ve genişletilmiş elektron delokalizasyonu sebebiyle engellenmektedir. Bununla birlikte, ester grupları reaksiyon merkezinde kalabalıklık meydana getirmektedirler. N-TSZ1 molekülünde Cu ve karben karbonu C4 arasındaki etkileşim azalmakta ve asetilasetonat grubu Cu atomuyla kendisini daha düzlemsel bir yapıya ulaştırarak, kendisi ile Cu atomu arasında dihidrofuran kapanması için daha etkili bir delokalizasyon sağlamaktadır. N-Z1 molekülündeki bu geometrik engeller reaksiyon bariyerlerinin yüksek olmasına sebep olmuştur.

1,3-Dioksol oluşumu için geçiş aşamalarını erken geçiş hali olarak tanımlanabildiğinden aktivasyon bariyerleri oldukça düşüktür. Reaksiyon merkezleri, C3 ve O2, kapanma için gereken orbital çakışmasını sağlayacak geçiş hali geometrisine oldukça yakındır. Geçiş hali N-TSE1'de, ester gruplarının kalabalıklığı ya da dihidrofuran kapanmasında meydana gelen piramitleşme eğilimi yoktur. Bu sebeple dioksol halkalaşması için geometride büyük değişiklikler gerekmediğinden bariyerler oldukça düşüktür.

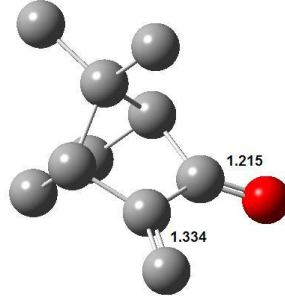
Dioksol oluşumu aynı zamanda geri bağlanma ile de kararlılaşmaktadır. N-TSE1 molekülünde Cu atomundan C5-O2 bağına σ ve π geri bağlanma yok olmaya başlarken, daha güçlü bir σ ve π geri bağlanma C4-C5 bağı ile kurulmaktadır. Böylece, C5-O2 bağına çift bağ karakterinin zayıflamasıyla, O2 serbest olarak C3 atomuna atak eder. Öte yandan, N-TSZ1 molekülünde Cu atomundan C4-C5 atomuna geri bağlanma ve dolayısıyla geçiş aşamasının bu şekilde kararlı hale gelmesi mümkün değildir.

DBO analizine göre, Cu atomundan gelen kararlılaşma enerjisi aktivasyon bariyerleri üzerinde etkilidir. N-TSE1 molekülünde C4-C5 bağı çift bağ karakteri kazanmaya başlar ve böylece Cu atomunun güçlü bir geri bağlanma ile bağlanmasını sağlar ve bu güçlü etkileşim N-E1 molekülünde yoktur. Asetilasetonat ligantının Cu atomuna göre yönelimi N-TSE1 molekülünde N-E1 molkülüne göre bir değişiklik meydana gelmemiştir. Tüm bu etikler 1,3-dioksol kapanması reaksiyonunun aktivasyon bariyerlerini düşürmektedir.

Dioksol ve dihidrofuran halkalaşmaları için, Cu atomunun ligantlarıyla olan geometrisi geçiş aşamalarında, kendilerine karşılık gelen karbonil yilidlere göre daha düzlemsel bir yapıdadır.

4.3 7,7-Dimetil-3-metilenbisiklo[2.1.1]heptan-2on (MN) Molekülünün Halkalaşma Reaksiyon Mekanizmaları

Bir önceki bölümde N molekülüne ait halkalaşma reaksiyon mekanizmaları incelenmiştir. Bu bölümde ise, N molekülünün CH₂ köprüsüne metil gruplarının bağlanması ile oluşan 7,7-Dimetil-3-metilenbisiklo[2.1.1]heptan-2on (MN) molekülüne ait hesaplamalar sunulmuştur (Şekil 4.15). Böylece, 1,3-dioksol ve dihidrofuran kapanmaları reaksiyonları için köprü metillerinin etkisi anlaşılacaktır. MN molekülüne ait C=O ve C=C çift bağları, Molekül N'deki gibi düzlemsel ve sırasıyla 1,215 Å ve 1,334 Å olarak bulunmuştur.



Şekil 4.15 : 7,7-Dimetil-3-metilenbisiklo[2.1.1]heptan-2on molekülünün (MN) optimize üç boyutlu geometrisi

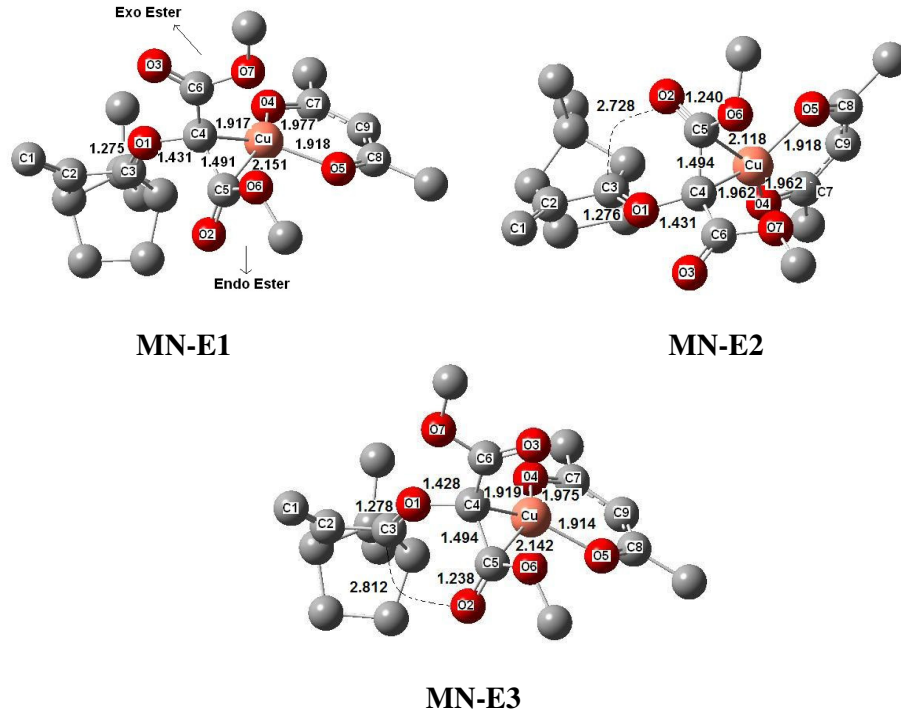
Karbenoid 7'nin MN'ye ait karbonil oksijeninin iki farklı reaksiyonu sonucu yine benzer şekilde E- ve Z- metal kararlı karbonil yilidler meydana gelmektedir.

4.3.1 MN molekülünden 1,3-dioksol oluşumu reaksiyon mekanizması

MN molekülüne ait E- ve Z- metal kararlı karbonil bileşiklerinin en kararlı izomerleri arasındaki serbest enerji farkları 6,2 kkal/mol kadardır. Bu enerji farkı N molekülü için 7,1 kkal/mol ve MN molekülüne kıyasla 0,9 kkal/mol daha azdır. Bu sebeple 1,3-dioksol oluşumu Molekül N için olduğu gibi sadece E-karbonil yilidilerden başlanarak incelenmiştir.

Enon oksijeni O1 atomuna göre ester karbonillerinin birbirlerine cis ya da trans konumlanmasıyla oluşan üç farklı konformerin üç boyutlu geometrileri Şekil 4.16'da sunulmuştur. MN-E1 molekülü en kararlı yapıdır ve MN-E2 ve MN-E3 moleküllerinin bağıl elektronik enerjileri sırasıyla 0,3 kkal/mol ve 1,4 kkal/mol'dür.

Bu durumda, Boltzmann dağılımına göre E- karbonil yilidlerin reaksiyon karışımındaki bulunma olasılıkları sırasıyla 59: 35.5: 5.5 kadardır. Köprü karbonunun metil gruplarıyla süstitüe olması, yüksek enerjili yilidlerin konsantrasyonunun artmasıyla sonuçlanmıştır. N molekülü için E yilidlerin oranı 77.4 : 20 : 2.6 kadardır.



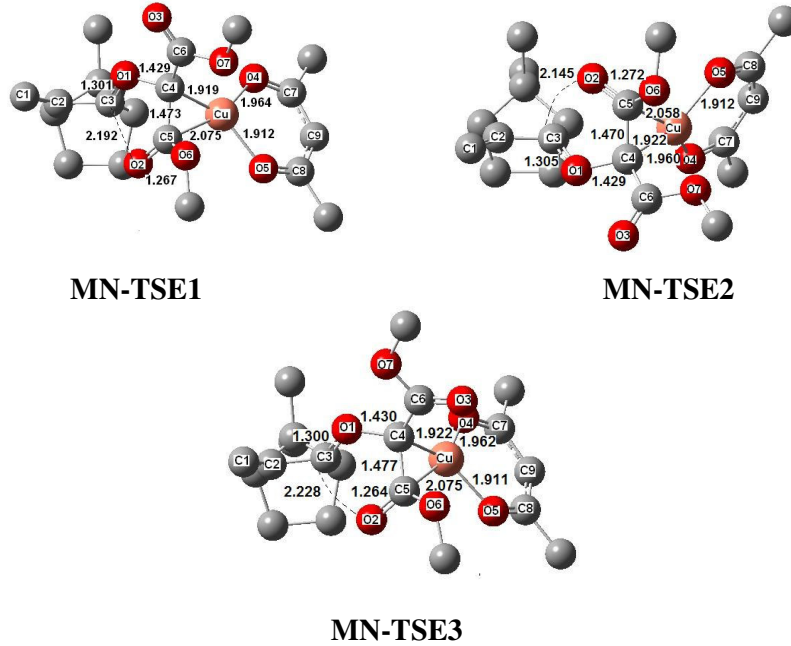
Şekil 4.16 : MN-E1, MN-E2 ve MN-E3 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri

N molekülüne ait en düşük enerjili E-karbonil yilid N-E1'dir ve katalizör, molekülün exo yüzünde konumlanan ester karbonili ile etkileşmektedir (Şekil 4.16; MN-E1). MN molekülüne ait en kararlı E- karbonil yilid MN-E1 molekülünde ise katalizör molekülün endo yüzünde yer alan ester karbonili ile etkileşmektedir. MN-E1 molekülünde köprünün taşıdığı iki metil grubunun yol açtığı kalabalıklık sebebiyle en kararlı yilid, katalizörün molekülün endo yüzeyinde konumlandığı geometridir.

DBO analizine göre, C5-O2 bağının σ^* orbitalinden Cu atomunun Lp^* orbitallerine MN-E1 molekülünde 7,87 kkal/mol kararlılaşma enerjisi aktarılmaktayken, N-E1 molekülünde bu değer 8,33 kkal/mol'dür. Kararlılaşma enerjilerinde meydana gelen bu değişiklik, MN-E1 molekülü için C5-O2 bağının kısılmasıyla sonuçlanmıştır. C5-O2 bağı MN-E1 ve N-E1 moleküllerinde sırasıyla 1,237 ve 1,243 Å olarak bulunmuştur. Cu atomundan C5-O2 atomuna 13,27 kkal/mol kadar bir geri kararlılaşma enerjisi aktarılmaktadır. C9 atomunun ortaklaşmamış elektron çiftinden C7-O4 ve C8-O5 σ^* orbitallerine sırasıyla 153,98 ve 150,67 kkal/mol kararlılaşma enerjisi aktarılmaktadır. O4 ve O5 atomlarının ortaklaşmamış elektron çiftinden Cu

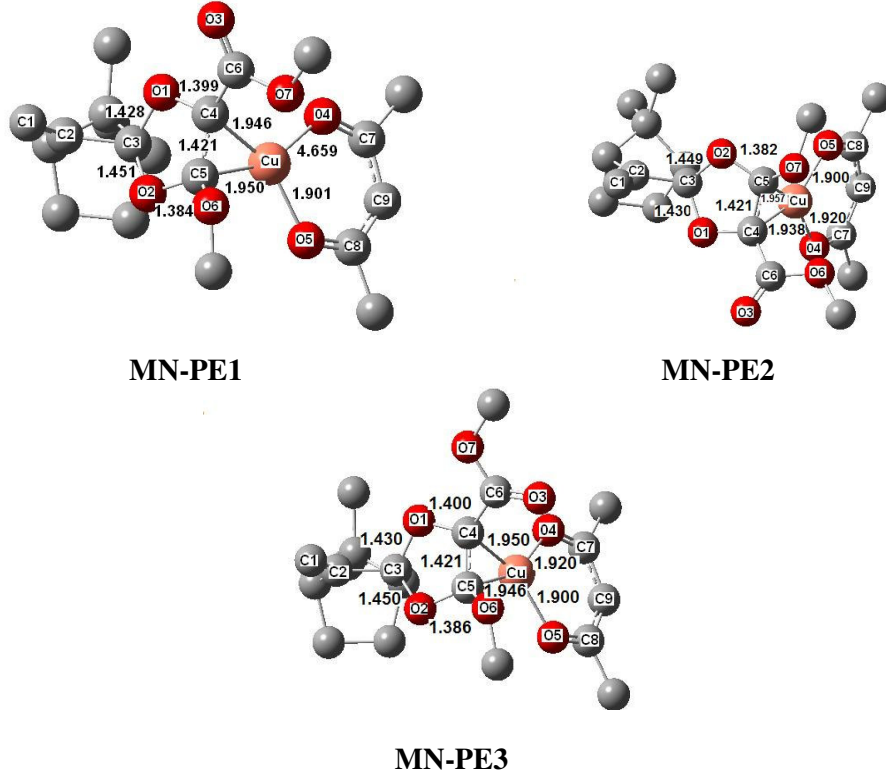
atomuna aktarılan enerjiler sırasıyla 34,95 ve 42,87 kkal/mol'dür. O5 atomunun daha iyi bir sigma vericisi olması, Cu-O5 bağının Cu-O4 bağından daha kısa olmasıyla neticelenmiştir ve bu bağlar sırasıyla 1,918 Å ve 1,977 Å olarak bulunmuştur. Cu atomu MN-E1 molekülünde ligantlarıyla bozulmuş kare düzlemsel yapıdadır ve 141,4° olan C4-C5-O4-O5 dihedral açısı, ürün MN-PE1'de 172,4° değerine ulaşarak neredeyse ideal olan düzlemsel bir geometriye dönüşmüştür.

MN-E1 molekülünde C5-O2 bağı 0,029 Å uzayarak geçiş aşaması MN-TSE1'de 1,267 Å değerine ulaşırken, C4-C5 bağı az da olsa kısalarak 1,473 Å mesafesine ulaşır (Şekil 4.17). C4-C5 bağındaki kısalmanın az olmasının sebebi Cu atomunun bu bağla olan kuvvetli etkileşimidir. C4-C5 bağından Cu atomuna σ ve π kararlılaşma enerjilerinin toplamı 70,18 kkal/mol, Cu atomundan aynı bağın σ^* orbitallerine aktarılan geri bağ kararlılaşma enerjisi 47,54 kkal/mol'dür. Cu ve C4-C5 atomlarındaki bu etkileşimler tıpkı N-TSE1 molekülündeki gibidir. Öte yandan, MN-E1 için aktivasyon serbest enerjisi 3,8 kkal/mol kadardır ve N-E1'e ait 1,8 kkal/mol aktivasyon enerjisine kıyasla daha büyüktür. MN-E1 molekülüne ait bu küçük aktivasyon Gibbs enerji değeri sebebiyle MN-TSE1 geçiş aşamasını bir erken geçiş aşaması olarak tanımlamak mümkündür. Bunun sebebi, MN-TSE1 molekülünde 1,267 Å olan C5-O2 bağının, N-TSE1 molekülüne göre 0,009 Å daha kısa olması ve dolayısıyla kapanmanın gerçekleşmesi için gerekli geometriden uzak olmasıdır. MN-TSE1 molekülünde C4-C5-O4-O5 açısı 155,7° kadardır ve N-TSE1 ile kıyasla daha düzlemseldir. C4-C5-O4-O5 açısı N-TSE1 molekülünde -146,4°'dir.



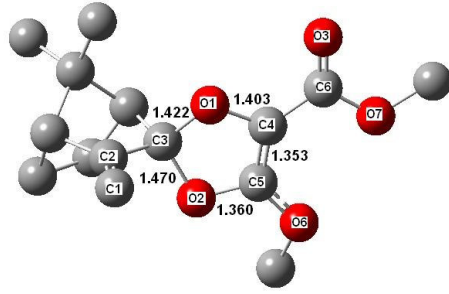
Şekil 4.17 : MN-TSE1, MN-TSE2 ve MN-TSE3 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri

O3 atomunun C2 atomuna bağlanmasıyla dioksol halkası oluşmuştur (Şekil 4.18). Kapanmadan önce ve sonra O3 ve C2 atomlarının yüklerinde önemli bir değişiklik olmamıştır. O3 atomunun geçiş aşamasındaki yükü -0,64 kadardır ve bu değer MN-PE1’de azalarak -0,56 değerine ulaşır. Kapanmadan önce ve sonra yük değerlerinin toplamında da önemli bir değişiklik yoktur ve sırasıyla -0,16, -0,21 ve -0,22’dir.

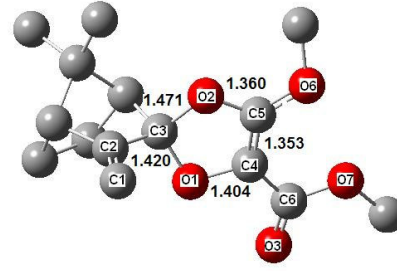


Şekil 4.18 : MN-PE1, MN-PE2 ve MN-PE3 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri

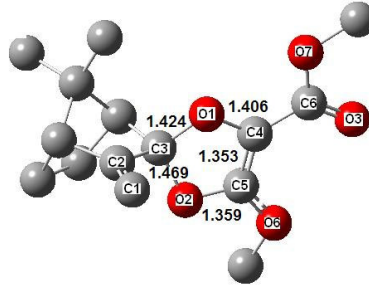
Serbest ürünler MN-PE1’, MN-PE2’ ve MN-PE3’ katalizörün yeniden kazanılmasıyla elde edilirler (Şekil 4.19). Katalizörün ayrılmasıyla C4-C5 bağı gerçek bir çift bağ karakterine dönüşmüştür ve MN-PE1’, MN-PE2’ ve MN-PE3’ moleküllerinin tamamında da 1,353 Å olarak hesaplanmıştır. Meydana gelen dioksol halkası bisiklik halka düzlemine dik olacak şekilde konumlanmıştır. MN-PE1’de C3 ve C4 atomlarının yükleri sırasıyla -0,10 ve 0,41 kadardır ve bu değerler serbest ürün MN-PE1’ de artarak sırasıyla 0,04 ve 0,65 değerlerine ulaşmıştır. Tüm serbest ürünler kendilerini oluşturan karbonil yilidlere kıyasla yaklaşık olarak 26 kkal/mol kadar daha yüksektir (Şekil 4.20). Bunun sebebi ise metal katalizörünün C4=C5 çift bağı ile olan simetri izinli σ ve π etkileşim enerjileridir.



MN-PE1'



MN-PE2'

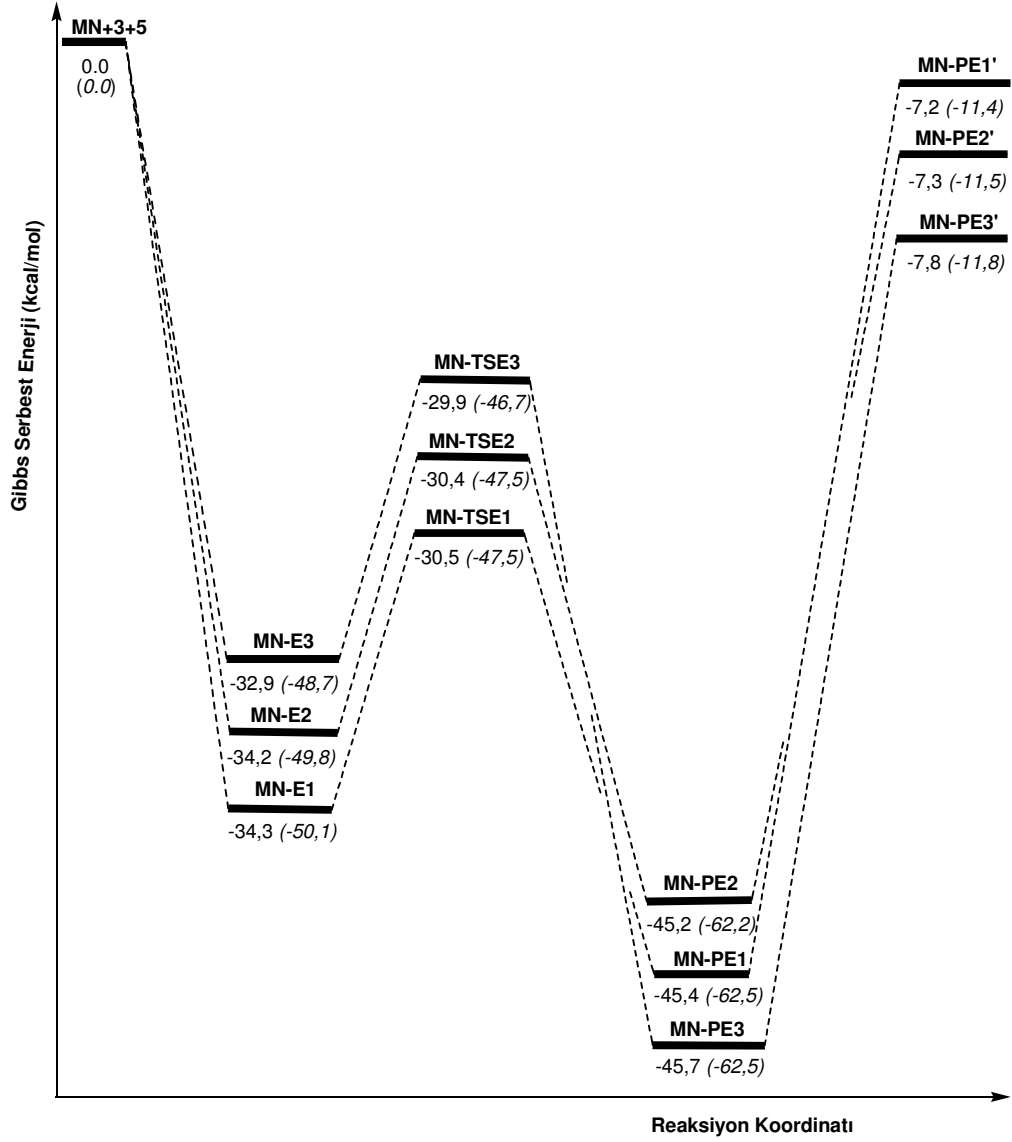


MN-PE3'

Şekil 4.19 : MN-PE1', MN-PE2' ve MN-PE3' moleküllerinin üç boyutlu geometrileri

Şekil 4.20'de MN-E1-MN-E3 moleküllerinden oluşan 1,3-dioksol geçiş aşaması ve ürünlerin Gibbs serbest enerji değerleri sunulmuştur. MN-E1, MN-E2 için aktivasyon serbest enerji değerleri sırasıyla 3,8, 3,8 ve MN-E3 için 3,0 kkal/mol kadardır. Bu değerler molekül N'e ait aktivasyon serbest enerji değerlerine kıyasla daha yüksektir. Yani köprünün metil süstitüsyonu ile aktivasyon Gibbs serbest enerji değerleri artmıştır. MN-E1 ve MN-E2 ve MN-E3 moleküllerine ait aktivasyon serbest enerji değerlerine bakıldığında, metal kararlı yilidlerin kararlılıları azaldıkça aktivasyon serbest enerjisi değerlerinin de azaldığı görülmüştür. Yukarıda da bahsedildiği gibi, Boltzman dağılımına göre MN-E1, MN-E2 ve MN-E3'ün 298 K'de reaksiyon karışımında bulunma olasılıkları sırasıyla %59 % 35,5 ve %5,5 kadardır. MN-E3'ün reaksiyon karışımında varlığının ihmalıyla hız sabitlerinin oranından MN-PE1 ve MN-PE2'nin oranları 62: 38 kadardır. MN-PE3 MN-PE1'in rotameridir ve C4-C5 bağı etrafındaki serbest bir dönme ile birbirlerine dönüşebilirler. Hesaplamalar doğrultusunda MN molekülünden oluşabilecek ürünlerin MN-PE1, MN-PE2 ve MN-PE3 moleküllerinin bir karışımı olacağını söyleyebiliriz. MN-PE1' oluşumu reaksiyonunun Gibbs serbest enerjisi -7,2 kkal/mol kadardır ve -9,6 kkal/mol olan N-PE1 molekülünün reaksiyon Gibbs enerjisi değerinden

küçüktür. Köprü karbonunun metil gruplarıyla süstitüsüyonu ile 1,3-dioksol oluşumu reaksiyonunun Gibbs enerjisi değeri de artmıştır.



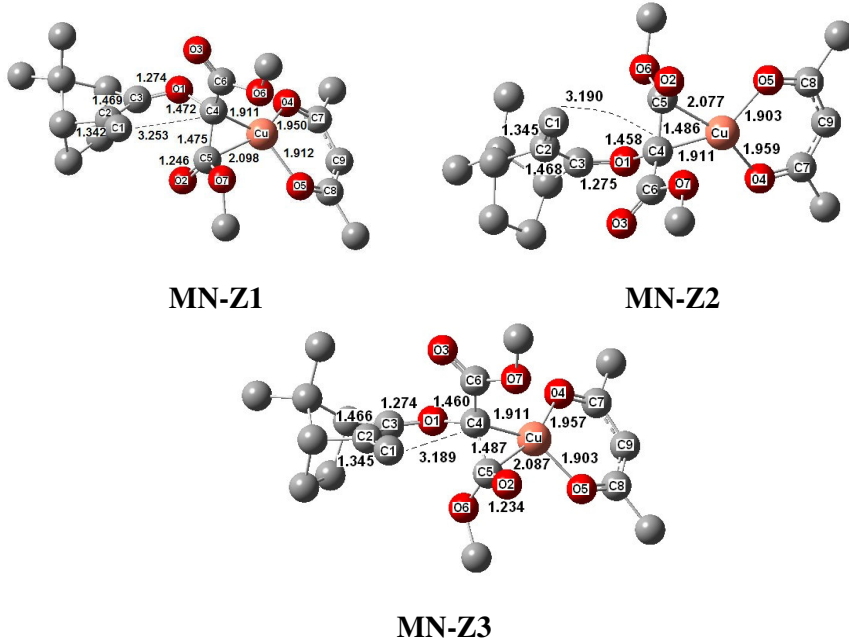
Şekil 4.20 : MN molekülünün 1,3-dioksol oluşumu serbest enerji grafiği (298 K)
Parantez içindeki değerler sıfır noktası düzeltilmiş elektronik enerji değerleridir

4.3.2 MN molekülünden dihidrofuran oluşumu reaksiyon mekanizması

4.2.2 bölümünde anlatıldığı gibi dihidrofuran türevleri ancak Z-metal kararlı karbonil yilidlerden elde edilmektedir. C5-O2 ve C6-O3 gruplarının enon oksijeni O1 atomuna göre cis ya da trans durmasıyla oluşan en düşük enerjili konformerler MN-Z1, MN-Z2 ve MN-Z3 olarak isimlendirilmiştir ve geometrileri Şekil 4.21'de sunulmuştur. N molekülünde olduğu gibi en düşük enerjili yapı karbonil oksijenleri O2 ve O3 atomlarının enon oksijeni O1 atomuna göre cis şeklinde konumlandığı

MN-Z1 molekülüdür. MN-Z2 ve MN-Z3 konformerlerinin Gibbs enerjileri MN-Z1'den daha yüksektir ve sırasıyla 3,0 ve 3,1 kkal/mol kadardır. Öte yandan elektronik enerjiler için bu sıra değişmektedir ve MN-Z3 molekülü MN-Z2'den daha karalı hale gelmektedir ve sırasıyla 3,0 ve 3,3 kkal/mol kadardır. Boltzmann dağılımına göre 298 K için MN-Z1, MN-Z2 ve MN-Z3'ün reaksiyon ortamında bulunma olasılıkları sırasıyla 98,4: 1,2: 0,4 kadardır. MN-Z2 ve MN-Z3 moleküllerinin oranının çok düşük olması sebebiyle halkalaşma reaksiyonunun sadece MN-Z1 üzerinden ilerleyeceği sonucuna varılmıştır. MN molekülüne ait Z-yilidlerin reaksiyon karışımındaki oranlarını N Molekülüne ait Z-yilidlerin oranlarıyla kıyaslırsak, köprüdeki metil varlığı ile yüksek enerjili yilidlerin (MN-Z2 ve MN-Z3) oranlarının az da olsa arttığı sonucuna varılabilir. N-Z1, N-Z2 ve N-Z3 moleküllerinin oranları sırasıyla 99,42: 0,5 : 0,08.

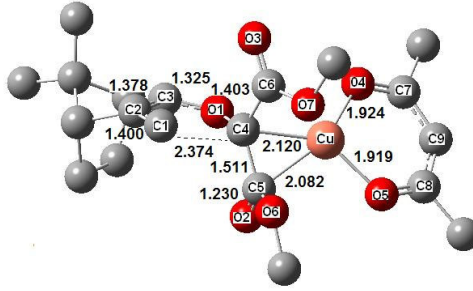
MN-Z1 molekülü için Cu-C4 ve Cu-C5 bağ uzaklıkları sırasıyla 1,911 ve 2,098 Å'dür. DBO analizine göre C5=O2 π^* orbitallerinden Cu atomununa 9,3 kkal/mol ve Cu atomundan C5-O2 bağının σ^* orbitallerine 17,97 kkal/mol kadar bir geri kararlılaşma enerjisi aktarılmıştır. C5=O2 bağından Cu atomuna aktarılan kararlılaşma enerjisi, MN-E1 molekülü için daha azdır ve 7,87 kkal/mol değerindedir. Bu sebeple MN-Z1 molekülünde 1,246 Å olan C5=O2 bağı, bu bağ mesafesi 1,237 Å olan MN-E1 molekülüne kıyasla daha uzundur.



Şekil 4.21 : MN-Z1, MN-Z2 ve MN-Z3 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri

MN-Z1 molekülünde C1=C2 bağı yaklaşık olarak 0,06 Å kadar uzar ve bu bağ etrafında dönmeye başlayarak geçiş aşaması MN-TSZ1 geometrisine ulaşır (Şekil 4.22). Kapanacak olan C1 ve C4 atomları arasındaki mesafe MN-Z1'de 3,253

Å'den MN-TSZ1'de 2,374 Å değerine ulaşır. DBO analizine göre C5-O2 bağının π^* orbitallerinden Cu atomuna 9,63 kkal/mol, Cu atomundan C5-O2 bağının π^* orbitallerine ise 15,52 kkal/mol geri bağ kararlılaşma enerjisi aktarılmaktadır. Bu geri bağ enerjisi MN-Z1 molekülünde karşılık gelen değerinden 2,45 kkal/mol daha azdır, bu sebeple C5-O2 bağı MN-TSZ1'de azalarak 1,230 Å değerine ulaşır. Cu-C4 bağı MN-TSZ1 molekülünde uzayarak 2,120 Å mesafesine ulaşmıştır. Cu atomu, kapanmanın olmasıyla kaybetmeye başladığı dördüncü koordinasyonunu tıpkı N-TSZ1 molekülünde olduğu gibi O7 atomuyla gidermeye başlar ve Cu-O7 mesafesi MN-Z1'de 3,212 Å değerinden geçiş aşaması MN-TSZ1'de 2,425 Å değerine ulaşır. Cu ve O7 atomunda oluşmaya başlayan bu koordinasyonla, katalizör C5-O2 bağına doğru göç ederken, MN-Z1'de 39,8° olan O1-C4-Cu-O4 açısı MN-TSZ1 molekülünde 44,0° değerine ulaşır. DBO analizine göre, C4 atomunun elektron yoğunluğunun ester gruplarınca delokalize olmasıyla MN-Z1'de -0,3 olan yük değeri MN-TSZ1'de -0,07 değerine ulaşır. Oluşmaya başlayan C1-C4 bağının σ^* orbitali, C2-C3 bağının π orbitaliyle 20,33 kkal/mol kadar bir enerjiyle kararlı hale getirilir. C1 ve C4 atomlarının MN-Z1'de 3,253 Å olan uzaklığı, MN-TSZ1'de 2,374 Å mesafesine ulaşır. C4-C5-O4-O5 dihedral açısı MN-Z1 molekülünde 141,6°'dir ve 13,4° kadar düzlemselleşerek MN-TSZ1 molekülündeki 155,0° değerini alır. Cu atomunun ligantlarıyla olan geometrisi MN-TSZ1 molekülünde, MN-Z1 molekülüne kıyasla daha düzlemseldir.

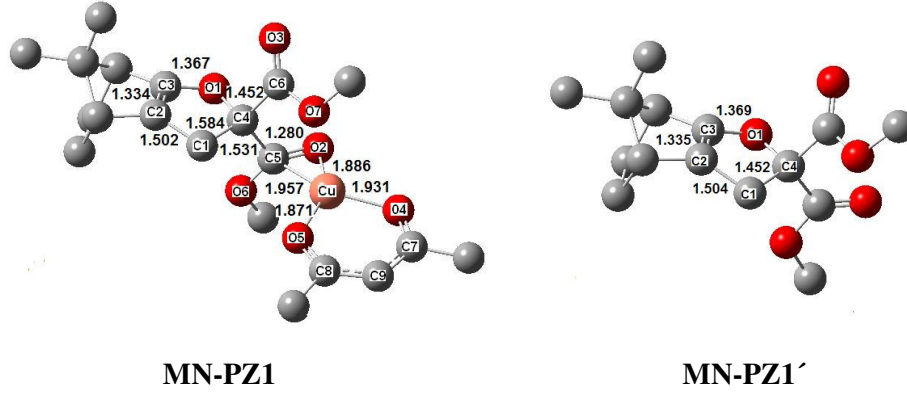


MN-TSZ1

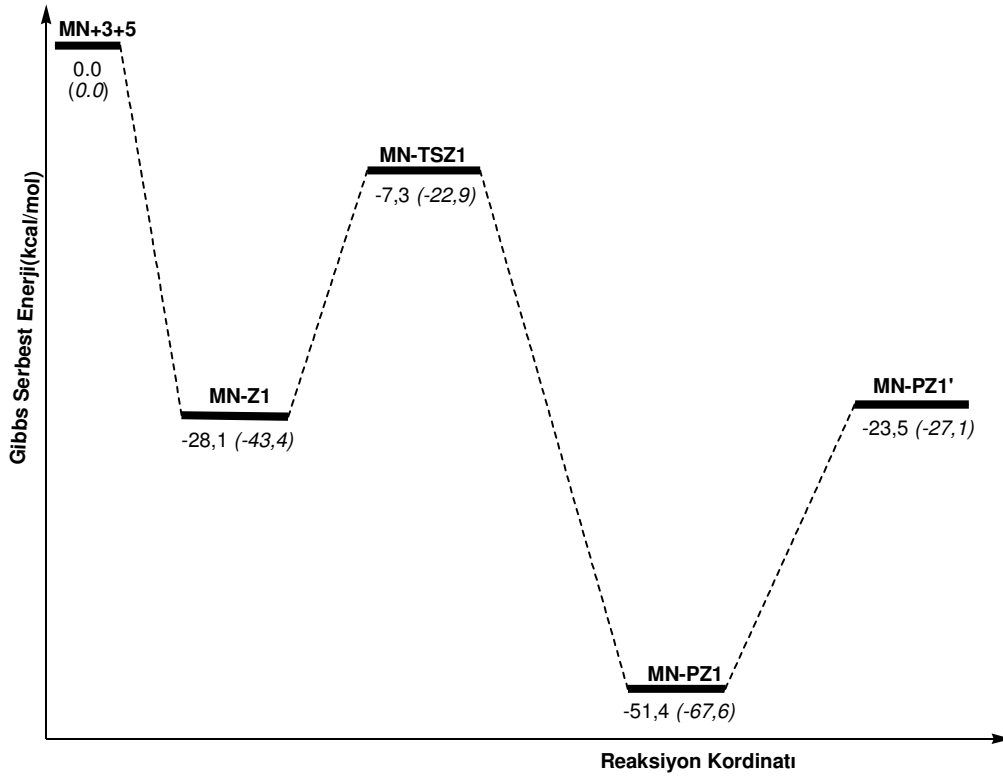
Şekil 4.22 : MN-TSZ1 molekülünün üç boyutlu geçiş aşaması geometrisi

Kapanmayla oluşan metal kararlı dihidrofuran ürünü MN-PZ1 molekülünde, katalizör dördüncü koordinasyonunu O2 atomuyla yapmıştır (Şekil 4.23). O5-Cu-C4-C5 dihedral açısı MN-TSZ1'de -14,3°'den MN-PZ1'de -113,9° değerine ulaşmış ve böylece dihidrofuran halkası ve katalizör birbirlerine paralel hale gelmişlerdir (Şekil 4.23). C1 ve C4 atomlarının yükleri, MN-PZ1 molekülünde sırasıyla -0,47 ve 0,12, geçiş aşaması MN-TSZ1'de ise -0,28 ve -0,07 ve kadardır. Bu değerlerden de anlaşılacağı gibi kapanma ile C1 atomunun yük yoğunluğu azalırken

C4 atomunun yük yoğunluğu ise artmıştır. Katalizörün reaksiyon ortamında bulunan reaktif bir yapı ile yeniden kazanılmasını takiben serbest dihidrofuran ürünü MN-PZ1' oluşmaktadır (Şekil 4.23). Oluşan dihidrofuran halkasının atomlarına ait yük değerlerinin toplamı MN-Z1, MN-TSZ1, MN-PZ1 ve MN-PZ1' için sırasıyla -0,47, -0,51, -0,66 ve -0,68 kadardır ve N molekülü için karşılık gelen değerlerine oldukça yakındır. Bu değerler N molekülünde sırasıyla -0,49, -0,53, -0,67 ve -0,68'dir.



Şekil 4.23 : MN-PZ1 ve MN-PZ1' moleküllerinin üç boyutlu geometrileri



Şekil 4.24 : MN molekülünün dihidrofuran oluşumu serbest enerji grafiği (298 K)
Parantez içindeki değerler sıfır noktası düzeltilmiş elektronik enerji değerleridir

MN molekülü için dihidrofuran kapanmasına ait Gibbs serbest enerji grafiği Şekil 4.24'te sunulmuştur. Aktivasyon Gibbs serbest enerji değeri 20,8 kkal/mol'dür ve bu değer N molekülünün dihidrofuran kapanması için karşılık gelen değerinden 1,9 kkal/mol kadar daha büyüktür. N-Z1 molekülünün aktivasyon Gibbs serbest enerji değeri 19,5 kkal/mol'dür. MN-Z1 molekülünün aktivasyon serbest enerji değerinin daha büyük olmasının sebebi MN molekülünde köprü karbonunun taşımış olduğu metil gruplarının meydana getirdiği kalabalıklıktır. MN-PZ1' molekülünün oluşumu reaksiyonunun Gibbs serbest enerjisi değeri ise -23,5 kkal/mol kadardır. Bu değer -24,6 kkal/mol olan N-PZ1' oluşumu reaksiyonunun serbest enerji değerine kıyasla daha büyüktür yani köprü metilleri sebebiyle dihidrofuran oluşumu reaksiyonunun serbest enerjisi artmıştır.

4.3.3 MN molekülünden oluşan 1,3-dioksol ve dihidrofuran türevi ürünlerin oluşum mekanizmalarının karşılaştırılması

MN molekülünden meydana gelen E- yilidler Z- yilidlerden daha karardır ve en düşük enerjili E- ve Z- yilidler, MN-E1 ve MN-Z1, arasındaki serbest enerji farkı 6.2 kkal/mol kadardır. Bu sonuca göre, sadece E- yildler meydana gelebilmektedir ve dolayısıyla tercihli ürün 1,3-dioksol ürünüdür. Dihidrofuran ürünü ancak E- metal kararlı yilidlerin C3=O2 çift bağı etrafında serbest bir dönme ile oluşturabilecekleri Z- yilidlerden elde edilebilirler.

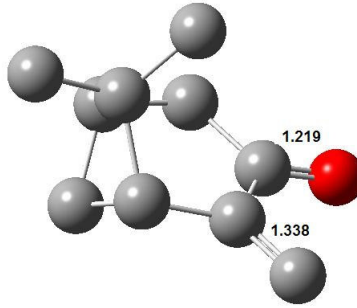
Dihidrofuran oluşumu mekanizmasında, kapanma için C1=C2 bağıının olefinik karakterine kaybederek bu etrafında dönmek zorunda olması ve karben karbonu C4 atomunun C1 atomuna yaklaşırken ester gruplarıyla meydana gelen piramidal geometrinin genişletilmiş delokalizasyon sebebiyle engellenmesi ve ester gruplarının kalabalıklığı, aktivasyon Gibbs enerji bariyerinin büyük olmasının sebepleridir. Bu geometrik engellere ilave olarak, köprü karbonunun metil gruplarıyla süstitüe olması, aktivasyon bariyerlerinin N molekülüne göre daha büyük olmasına sebep olmuştur.

MN-E1 molekülünde, köprü karbonunun metil gruplarıyla süstitüe olması sebebiyle, en düşük enerjili MN-E1 konformerinde katalizör bisiklik yapının endo yüzünde yer alan ester grubuyla etkileşmektedir fakat en düşük enerjili N-E1 molekülünde katalizör bisiklik yapının exo yüzünde yer alan ester grubuyla etkileşmiştir. 1,3-dioksol geçiş aşamalarını, E- metal kararlı yilidler ve bunlara karşılık gelen geçiş aşamalarının geometrilerinin birbirlerine olan benzerlikleri sebebiyle, erken geçiş aşaması şeklinde tanımlamak mümkündür. MN-TSE1 molekülünde C4 ve C5 atomları arasında çift bağ meydana gelmekte ve bu yeni bağ Cu atomuyla kuvvetli bir etkileşime girmektedir. Bu sebeple, reaksiyonun ileri aktivasyon serbest enerji değeri küçüktür. Fakat, geri aktivasyon serbest enerji

değerleri oldukça büyüktür. Bunun sebebi, Cu atomunun ürün MN-PE1 molekülünde C4-C5 bağı ile kuvvetli etkileşimler içine girerek sistemi daha kararlı hale getirmesidir. Dioksol oluşumu geçiş aşaması MN-TSE1 molekülünde, Cu atomu ile C5-O2 bağı arasında meydana gelen etkileşimler sayesinde de kararlı hale gelmektedir ve aktivasyon bariyerleri azalmaktadır. Dihidrofuran oluşumu için ise Cu atomuyla C4-C5 bağı arasında benzer etkileşimler yoktur ve bu sebeple dihidrofuran geçiş aşamaları çok daha az kararlılaştırılmaktadır.

4.4 6,6-Dimetil-2-metilenbisiklo[3.1.1]heptan-3-on (P) Molekülünün Halkalaşma Reaksiyon Mekanizmaları

α,β -Doymamış karbonil yilidlerin 1,3-dioksol ve dihidrofuran kapanması reaksiyonlarına köprünün yerinin ve köprüdeki metil gruplarının etkisini anlayabilmek için bu bölümde 6,6-dimetil-2-metilenbisiklo[3.1.1]heptan-3-on molekülünün (P) hesaplamaları sunulmuştur (Şekil 4.25). P molekülünün karbonil ve C=C çift bağları Molekül N ve MN'de olduğu gibi düzlemsel ve sırasıyla 1,219 ve 1,338 Å kadardır. Karbonil oksijeninin iki farklı ortaklaşmamış elektron çiftinin karben kompleksi 7 ile reaksiyonundan E- ve Z- metal kararlı karbonil yilidler meydana gelmektedir.



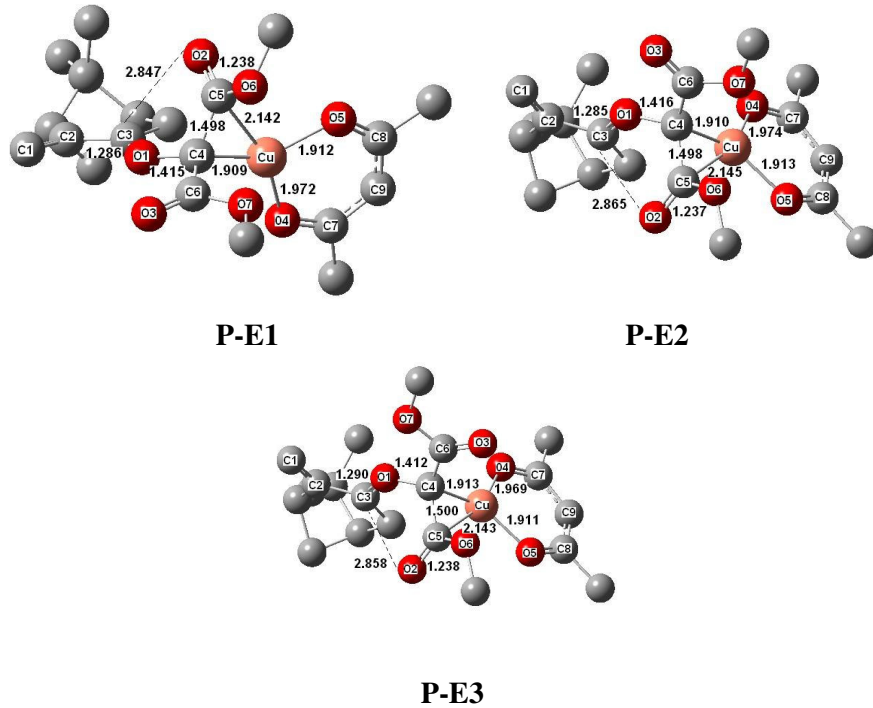
Şekil 4.25 : 6,6-Dimetil-2-metilenbisiklo[3.1.1]heptan-3-on molekülünün (P) üç boyutlu geometrisi.

4.4.1 P molekülünden 1,3-dioksol oluşumu reaksiyon mekanizması

MN molekülüne göre köprünün karbonil karbonu C3'e göre β - konumunda olduğu P molekülü için, en düşük enerjili E- ve Z- yilidlerin serbest enerjileri arasındaki fark 13,5 kkal/mol kadardır. Köprünün reaksiyon merkezinden uzaklaşmasıyla, E- ve Z- yilidlerin enerjileri arasındaki fark artmıştır. Bu sebeple 1,3-dioksol oluşumu Molekül N ve MN için olduğu gibi sadece E- karbonil yilidlerden başlanarak incelenmiştir.

Ester karbonillerinin O1 atomuna göre yönlenmelerinin farklı olmasıyla meydana gelen üç farklı konformerin, P-E1, P-E2 ve P-E3 (Şekil 4.26) enerjileri birbirlerine oldukça yakındır. En kararlı konformer P-E1 molekülüdür ve P-E2 ve P-E3 konformerleri için bağıl elektronik enerjiler sırasıyla 0,5 ve 1,8 kkal/mol kadardır. Boltzmann dağılımına göre reaksiyon karışımında bu üç konformerin birbirine oranları sırasıyla 40,7: 25,4: 15,3 kadardır. Köprünün reaksiyon merkezinden uzaklaşmasıyla E-metal-kararlı karbonil yilidlerin enerjileri birbirlerine yaklaşmıştır. Bu sebeple yüksek enerjili P-E2 ve P-E3 moleküllerinin konsantrasyonu, N-E2 ve N-E3 moleküllerinin konsantrasyonuna oranla artmıştır. N molekülü için E- yilidlerin oranı 77,4: 20,0: 2,6 kadardır.

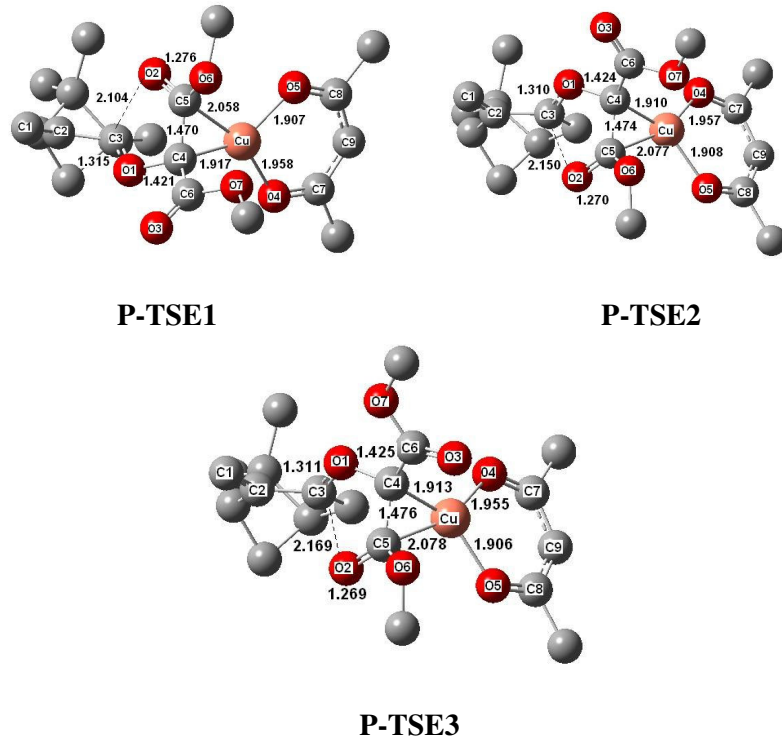
P-E1 molekülünde C5-O2 bağının σ^* orbitallerinden Cu atomunun Lp* orbitallerine 9,73 kkal/mol, Cu atomunun Lp orbitallerinden C5-O2 bağının σ^* orbitallerine ise 13,80 kkal/mol kadar bir geri kararlılaşma enerjisi aktarılmaktadır. Geri kararlılaşma enerjisi değeri, N-E1 molekülüne kıyasla 4,7 kkal/mol kadar daha düşüktür. Bu sebeple P molekülünün C5-O2 bağı 1,238 Å kadardır ve N-E1 molekülüne kıyasla 0,005 Å daha kısadır. O4 ve O5 atomlarının ortaklaşmamış elektron çiftlerinden Cu atomunun Lp* orbitallerine sırasıyla 35,52 kkal/mol ve 43,64 kkal/mol kadar bir kararlılaşma enerjisi aktarılmaktadır. Bu değerler N-E1 molekülü için sırasıyla 43,64 kkal/mol 35,52 kkal/mol'dür.



Şekil 4.26 : P-E1, P-E2 ve P-E3 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri

Bu değerlerden de anlaşılacağı gibi P-E1 molekülü için Cu-O4 etkileşimi azalmış Cu-O5 etkileşimi ise artmıştır. Bu sebeple P-E1 molekülünde Cu atomu, C4 atomuna 0,005 Å kadar yaklaşmıştır. P-E1 molekülü için O5 atomunun O4 atomuna göre daha iyi bir σ -vericisi olması, Cu-O5 bağının Cu-O4 bağından 0,06 Å daha kısa olmasıyla sonuçlanmıştır ve bu bağ uzaklıkları sırasıyla 1,912 Å ve 1,972 Å mesafesindedir (Şekil 4.26). P-E1 molekülü için, Cu atomu yapmış olduğu dört koordinasyonla bozulmuş kare düzlemsel bir yapıya sahiptir ve C4-C5-O4-O5 dihedral açısı $-156,76^\circ$ kadardır. Bu değer ürün P-PE1 için $-175,0^\circ$ kadardır ve geometri neredeyse ideal düzlemsel bir hale dönüşmüştür.

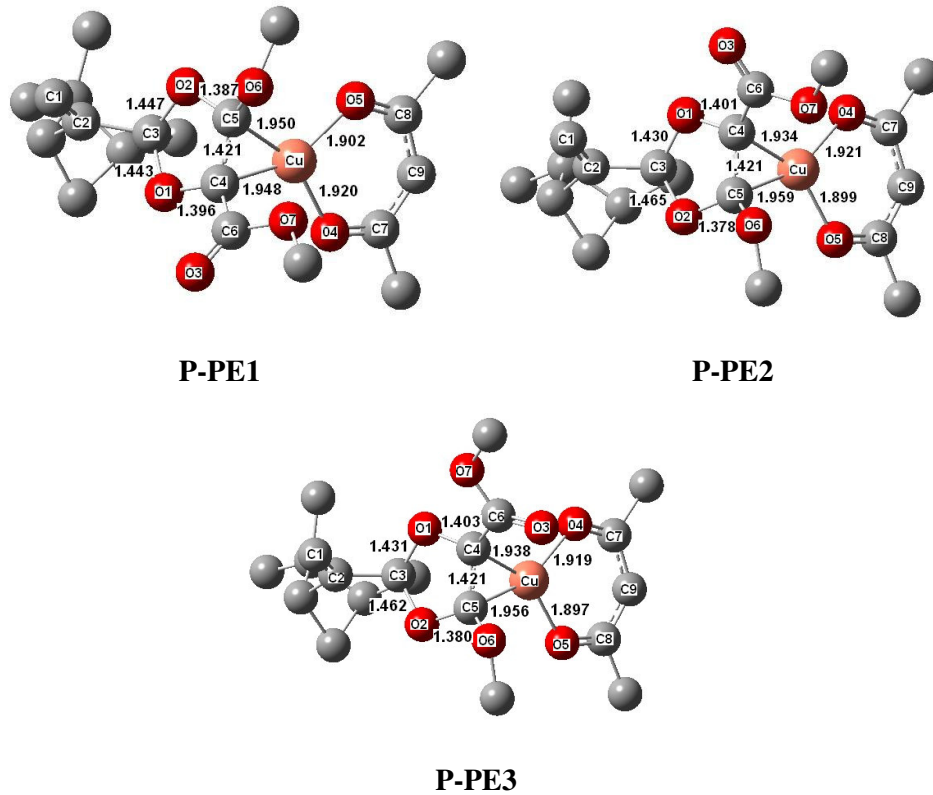
P-E1 molekülünde C5-O2 bağı kapanmanın meydana gelebilmesi için 0,038 Å kadar uzayarak geçiş aşaması P-TSE1'deki 1,276 Å mesafesine ulaşır (Şekil 4.27). Bu değer, N-TSE1 ve MN-TSE1 moleküllerinin C3-O2 bağ mesafesine oranla yaklaşık olarak 0,01 Å kadar daha uzundur. Yani köprünün geriye kaymasıyla kapanacak C5-O2 bağı çok az da olsa uzamıştır. C5-O2 bağı uzarken, P-E1 molekülünde 1,498 Å olan C4-C5 bağı kısalarak P-TSE1'de 1,470 Å değerine ulaşır. C4-C5 bağının çift bağ karakterinin artmasıyla birlikte Cu atomu ile arasında kuvvetli kararlılaşmalar meydana gelir. C4-C5 σ bağından Cu atomunun Lp^* orbitallerine toplam 70,73 kkal/mol, Cu atomunun d-orbitallerinden C4-C5 bağının σ^* orbitallerine 50,24 kkal/mol kadar bir kararlılaşma enerjisi aktarılmaktadır. Bu kuvvetli etkileşimler ile geçiş aşaması kararlı hale getirilmektedir.



Şekil 4.27 : P-TSE1, P-TSE2 ve P-TSE3 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri

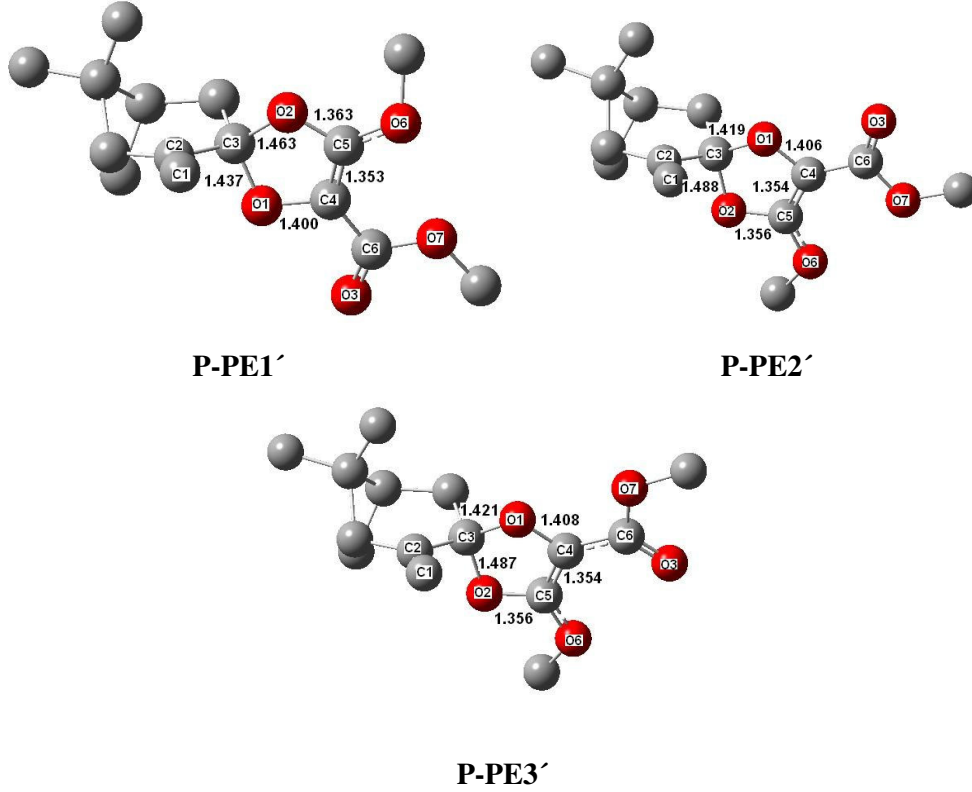
Öte yandan P-E1 molekülüne ait aktivasyon serbest enerji değeri 6,0 kkal/mol kadardır ve bu değer hem 1,8 kkal/mol olan N-E1 ve hem de 3,8 kkal/mol olan MN-E1 moleküllerinin aktivasyon serbest enerjilerinden daha büyüktür. Köprünün pozisyonunun reaksiyon merkezinden daha uzakta yer alması, 1,3-dioksol kapanmasının aktivasyon serbest enerjisi değerini arttırmıştır. P-TSE1 molekülü için C4-C5-O4-O5 açısı $-159,8^\circ$ kadardır. Yani Cu atomunun ligantlarıyla olan dörtlü koordinasyonu düzlemsel bir geometriye sahip değildir. Öte yandan bu açı N-TSE1 ve MN-TSE1 moleküllerinde daha az düzlemseldir ve sırasıyla $-146,4^\circ$ ve $155,67^\circ$ dir.

C3-O2 bağının P-PE1 molekülünde 1,447 Å değerini almasıyla 1,3-dioksol halkası oluşur (Şekil 4.28). Kapanmadan önce ve sonra 1,3-dioksol halkasını oluşturan atomların yük değerlerinin toplamında bir değişiklik olmamıştır ve sırasıyla -0,17 -0,19 -0,26 kadardır. Serbest ürün P-PE1' molekülünde ise yük yoğunluğu artarak 0,17 değerini alır.



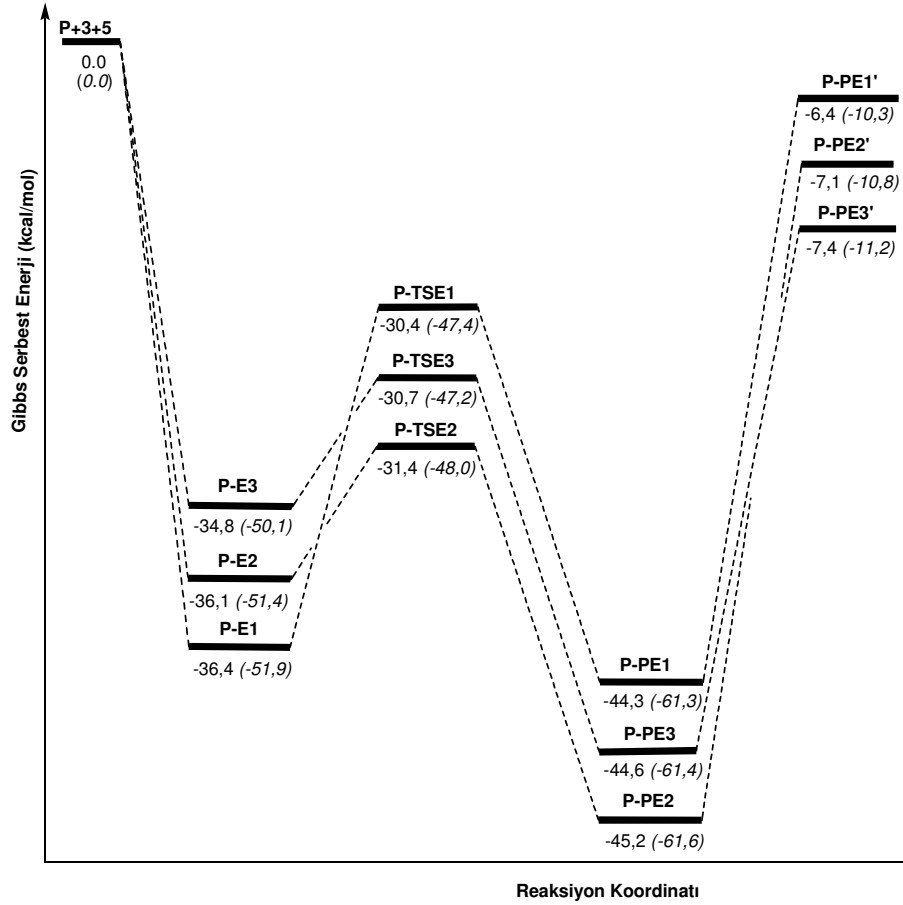
Şekil 4.28 : P-PE1, P-PE2 ve P-PE3 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri

Katalizörün yeniden kazanılmasıyla serbest ürünler P-PE1', PP-E2' ve P-PE3' molekülleri elde edilirler (Şekil 4.29). P-PE1' molekülüne ait 1,3-dioksol halkası atomlarının toplam yükü 0,17 değerini almıştır ve Cu atomunun ayrılmasıyla C4-C5 bağı 1,353 Å ile tam bir çift bağ karakterine dönüşmüştür.



Şekil 4.29 : P-PE1', P-PE2' ve P-PE3' moleküllerinin üç boyutlu geometrileri

P molekülünün 1,3-dioksol oluşumuna ait Gibbs enerji grafiği Şekil 4.30'da sunulmuştur. P-PE1, P-PE2 ve P-PE3 moleküllerine ait aktivasyon Gibbs enerji değerleri sırasıyla 6,0, 4,7 ve 4,1 kkal/mol'dür. Bu değerler N molekülü için karşılık gelen değerlerden yaklaşık 2 – 4 kkal/mol kadar daha yüksek enerjilidir. Bu durumda köprünün geride yer almasıyla aktivasyon Gibbs enerjisi değerlerinin arttığını söylemek mümkündür. Bununla birlikte, metal kararlı yilidlerin (P-E1, P-E2 ve P-E3) enerjileri arttıkça aktivasyon serbest enerji bariyerlerinin de arttığını söylemek mümkündür. Hız sabitlerinin oranından P-PE1, P-PE2 P-PE3 moleküllerinin reaksiyon karışımında bulunma olasılıkları sırasıyla 2,8, 25,4 ve 79,7 kadardır. P-PE1' molekülünün oluşumu için reaksiyon Gibbs enerjisi -6.4 kkal/mol kadardır. N-PE1' ve MN-PE1' oluşumu reaksiyonunun Gibbs enerjisi sırasıyla -9,6 ve -7,2 kadardır. Bu değerlere göre, köprünün geride olması ile 1,3-dioksol oluşumu reaksiyonunun Gibbs enerjisi değerinin arttığını söylemek mümkündür. P-PE1 molekülü ile serbest ürün P-PE1' moleküllerinin serbest enerjileri arasındaki enerji farkı -37,9 kkal/mol kadardır. Bu büyük enerji farkı, P-PE1 molekülünde katalizörün C4-C5 çift bağı ile olan kuvvetli etkileşimidir.

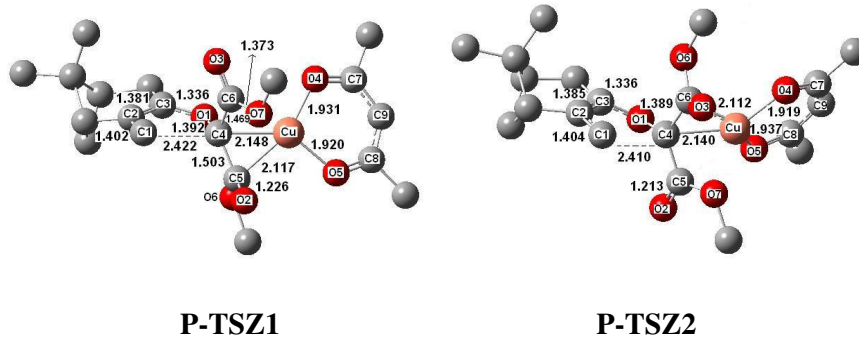


Şekil 4.30 : P Molekülünün 1,3-dioksol oluşumu serbest enerji grafiği (298 K) Parantez içindeki değerler sıfır noktası düzeltilmiş elektronik enerji değerleridir

4.4.2 P molekülünden dihidrofuran oluşumu reaksiyon mekanizması

Dihidrofuran oluşumu diğer sübstratlarda olduğu gibi ancak Z- yilidlerden başlanarak gerçekleşebilmektedir. Z-yilidin düşük enerjili iki konformerine ait geometriler Şekil 4.31'de sunulmuştur. Ester karbonileri birbirlerine her iki konformerde de trans konformasyonda konumlanmıştır. P-Z1 molekülünde O2 ve O3 atomları O1 atomuna göre sırasıyla trans ve cis'dir. En düşük enerjili yilid P-Z1'dir ve P-Z2'nin elektronik bağıl enerjisi sadece 0,2 kkal/mol kadar daha büyüktür. Boltzmann dağılımına göre bu iki konformerin 298 K'de reaksiyon karışımındaki oranları birbirine çok yakındır ve sırasıyla 58.3: 41.7 kadardır. Bu durumda, köprünün reaksiyon merkezlerinden uzaklaşmasıyla, yüksek enerjili Z yilid konformasyonlarının reaksiyon karışımındaki bulunma olasılıkları N ve MN moleküllerine kıyasla artmıştır. N molekülüne ait Z- yilidlerin oranları sırasıyla 99,4: 0,5: 0,1 ve MN molekülüne ait Z-yilidlerin oranı ise 98,4: 1,2: 0,4 kadardır.

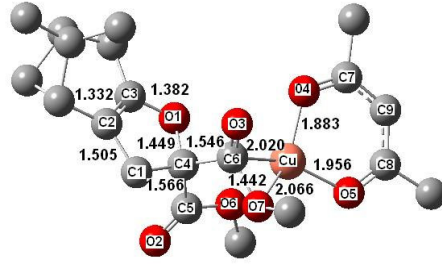
göçmek için gerekli olan geometriye ulaşmış olur. C1 ve C4 atomları arasındaki mesafe ise P-Z1’de 3,096 Å kadardır ve bu mesafe P-TSZ1 molekülünde 2,422 Å mesafesine ulaşır. Oluşmaya başlayan C1-C4 bağının σ^* orbitali, C2-C3 π bağı tarafından 20,04 kkal/mol kadar bir enerji ile kararlı hale getirilmektedir. C4-C5-O4-O5 dihedral açısı P-TSZ1 molekülü için $174,6^\circ$ kadardır ve dolayısıyla Cu atomunun yapmış olduğu dörtlü koordinasyonla oluşturduğu geometri ideal düzlemsel bir geometriye oldukça yakındır. P-Z1 molekülüne ait aktivasyon serbest enerji değeri 13,5 kkal/mol kadardır ve bu değer, N-Z1 ve MN-Z1 moleküllerinin aktivasyon Gibbs enerji değerlerine kıyasla yaklaşık 6 kkal/mol kadar daha küçüktür. Bu durumda, 1,3-dioksol kapanmasının aksine, köprü reaksiyon merkezlerinden uzaklaştıkça, aktivasyon serbest enerji değerlerinin azaldığı sonucuna varılabilir.



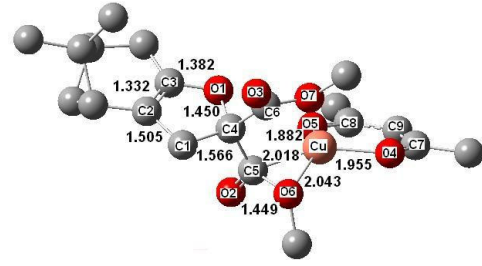
Şekil 4.32 : P-TSZ1 ve P-TSZ2 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri

C4-C1 bağının oluşması ile katalizör geçiş aşamasında etkileşmeye başladığı O7 atomuna doğru göç ederek C6 ve O7 atomları ile bağ yapar ve böylece metal kararlı dihidrofuran ürünü elde edilir (Şekil 4.33). O5-Cu-C4-C6 açısı geçiş aşaması P-TSZ1 molekülünde $147,0^\circ$ kadarken, bu değer P-PZ1 molekülünde $124,6^\circ$ 'ye ulaşarak katalizör ve dihidrofuran halkalarının düzlemleri birbirlerine paralel bir geometriye erişmiştir. C4 atomunun kapanmadan önce P-Z1 molekülünde yükü -0,27 kadardır ve geçiş aşamasında artarak -0,04 değerini almış ve P-PZ1 molekülünde ise 0,12'dir.

P-PZ1 molekülünde katalizörün yeniden kazanılmasıyla serbest dihidrofuran türevi P-PZ1' oluşur (Şekil 4.34). Dihidrofuran halkasıyla bisiklik halka düzlemi yaklaşık olarak aynı düzlemde yer almaktadır. Dioksol türevlerinde ise dioksol halkası bisiklik halka düzlemine dik olacak şekilde konumlanmıştır. Dihidrofuran halkasının atomlarının yük değerlerinin toplamı kapanmadan önce ve geçiş aşamasında aynı kalmıştır ve sırasıyla -0,50 ve -0,51 kadardır. Kapanma ile birlikte bu değer P-PZ1 ve P-PZ1' molekülünde azalarak sırasıyla -0,68 ve -0,69 değerlerine ulaşmıştır.

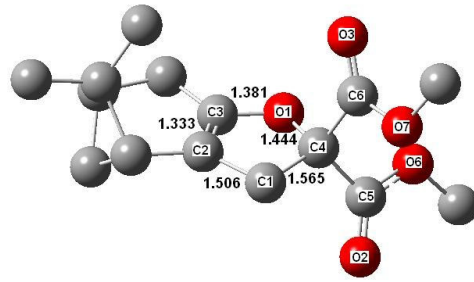


P-PZ1

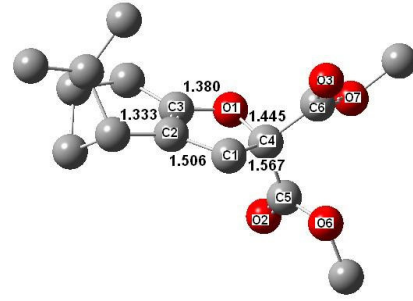


P-PZ2

Şekil 4.33 : P-PZ1 ve P-PZ2 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri



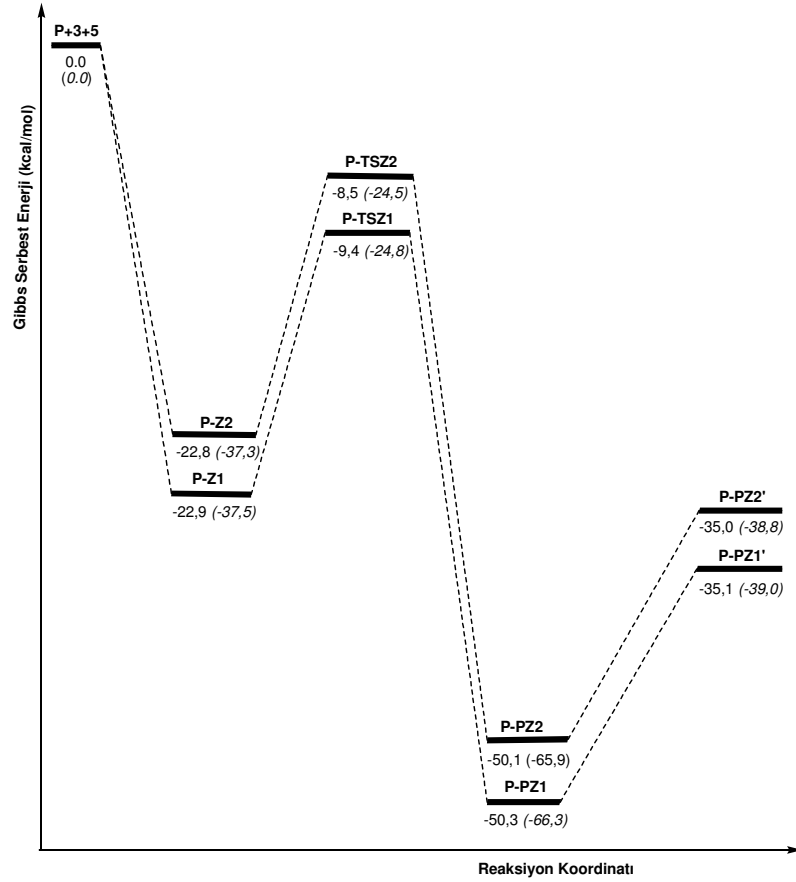
P-PZ1'



P-PZ2'

Şekil 4.34 : P-PZ1' ve P-PZ2' moleküllerinin üç boyutlu geometrileri

P-Z1 ve P-Z2 moleküllerine ait aktivasyon serbest enerji grafiği Şekil 4.35'de sunulmuştur. MN molekülünün aksine, P molekülüne ait metal kararlı Z- karbonil yilidlerin kararlılıkları azaldıkça, dihidrofuran oluşumu aktivasyon serbest enerjisi değerleri az da olsa artmıştır. P-Z1 molekülüne ait aktivasyon Gibbs enerji değeri 13,5 kkal/mol kadarken daha yüksek enerjili P-Z2 molekülü için bu değer 14,3 kkal/mol kadardır. Yüksek enerjili P-TSZ2 molekülüne ait aktivasyon serbest enerji değerinin de büyük olmasının sebebi, serbest ester grubuna ait $-OCH_3$ grubunun bisiklik yapıya doğru konumlanmasıyla reaksiyon merkezinde meydana gelen kalabalıklıktır (Şekil 4.32). P-Z1 ve P-Z2 moleküllerine ait aktivasyon enerji değerlerinin N ve MN moleküllerine ait değerlerden yaklaşık 6 kkal/mol kadar düşük olmasında en büyük etkinin Cu atomunun geçiş aşamalarındaki geometrisinin ideal düzlemsel bir yapıda olmasıyla ilgilidir. P-PZ1' oluşumu reaksiyonunun serbest enerji değeri -35,1 kkal/mol kadardır ve bu değer MN- PZ1' oluşumu için -23,5 kkal/mol kadardır. Bu durumda köprüünün C3 atomuna göre beta konumunda olmasıyla, yani köprü geriye gittikçe dihidrofuran oluşumu reaksiyonunun serbest enerjisi azalmaktadır.



Şekil 4.35 : P molekülünün dihidrofuran oluşumu serbest enerji grafiği (298 K)
Parantez içindeki değerler sıfır noktası düzeltilmiş elektronik enerji değerleridir

4.4.3 P molekülünden oluşan 1,3-dioksol ve dihidrofuran türevi ürünlerin oluşum mekanizmalarının karşılaştırılması

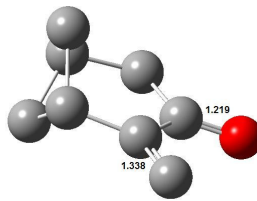
P molekülü için en düşük enerjili E- ve Z- yilid, P-E1 ve P-Z1, arasındaki Gibbs enerji farkı 14,4 kkal/mol kadardır. Bu değer M ve N molekülü için karşılık gelen değerlerden yaklaşık iki kat daha büyüktür. Köprünün reaksiyon merkezinden uzaklaşmasıyla E yilidler Z yilidlere göre çok daha kararlı olmaktadır ve bu sebeple 1,3-dioksol türevi bileşiklerin oluşumu molekül N ve MN'ye kıyasla daha çok tercihlidir.

Dihidrofuran oluşumu için, köprünün reaksiyon merkezinden uzaklaşmasıyla, aktivasyon Gibbs serbest enerji değerleri N ve MN molekülüne göre düşmüştür. Böylece P molekülüne ait 1,3-dioksol ve dihidrofuran oluşumu aktivasyon serbest enerji değerleri birbirlerine yakınlaşmıştır. MN-E1 ile MN-Z1 moleküllerine ait aktivasyon serbest enerji bariyerleri arasındaki fark 17 kkal/mol kadarken bu değer P-E1 ile P-Z1 molekülleri için 7,5 kkal/mol kadardır.

1,3-dioksol oluşumuna ait yilid ve geçiş aşaması geometrilerinde, dihidrofuran oluşumunun aksine, Cu atomunun ligantlarıyla olan dörtlü koordinasyonuna ait geometri bozulmuş kare düzlemsel yapıdır. Köprü ve köprüdeki metaller reaksiyon merkezinden uzaklaşmış olsa bile, dioksol kapanmasının aktivasyon serbest enerji değerleri artmıştır. P-E1 molekülünün kapanma reaksiyonuna ait geri aktivasyon serbest enerji değeri 13,8 kkal/mol'dür. Bu değer P-Z1 molekülü için oldukça büyüktür ve 40,9 kkal/mol değerindedir. Dihidrofuran oluşumu kinetik açıdan tercihli olmasa da, dihidrofuran türevi P-PZ1 molekülü P-PE1 molekülünden 6 kkal/mol kadar daha kararlıdır. 1,3-dioksol ürününün dihidrofuran türevine kıyasla daha kararsız olmasının sebebi, dioksol halkasının bisiklik halka düzlemine dik ve de daha gergin bir yapıya sahip olmasıdır. Dioksol oluşumu için P-E1 geometrisi ve P-TSE1 geometrileri birbirlerine oldukça benzemektedir. P-E1 molekülünde Cu atomu ile C5-O2 bağı arasında kuvvetli kararlılaşma enerjileri vardır. P-TSE1 molekülünde ise oluşmaya başlayan C4-C5 çift bağı ile Cu atomu arasında kararlılaşma enerjileri vardır. Bu şekilde dioksol kapanmasının geçiş aşamaları kararlılık kazanırken, dihidrofuran kapanmasında, Cu atomunun kapanacak olan C4 atomuna bağlı olması ve C4 atomuna iki ester grubu ile süstitüe olması sebebiyle oluşan geometrik engeller, tıpkı N ve MN moleküllerinde olduğu gibi, dihidrofuran oluşumuna ait aktivasyon enerjilerini arttırmıştır.

4.5 2-Metilenbisiklo[3.1.1]heptan-3-on (MP) Molekülünün Halkalaşma Reaksiyon Mekanizmaları

α,β -Doymamış ketonların 1,3-dioksol ve dihidrofuran oluşumu reaksiyonlarına köprü metallerinin ve köprünün yerinin etkisinin anlaşılabilmesi için bu bölümde 2-metilenbisiklo[3.1.1]heptan-3-on molekülüne (MP) ait sonuçlar tartışılacaktır (Şekil 4.36). MP molekülünün köprü karbonu metil grupları ile süstitüe değildir. MP molekülünün C=O ve C=C çift bağı uzaklıkları sırasıyla 1,219 ve 1,338 Å kadardır. Bu değerler P molekülünde karşılık gelen değerlerle aynıdır, yani metil grupları enon grubuna ait geometriyi etkilememiştir. MP molekülünün 7 ile reaksiyonundan E- ve Z- metal kararlı yilidler elde edilebilmektedir.



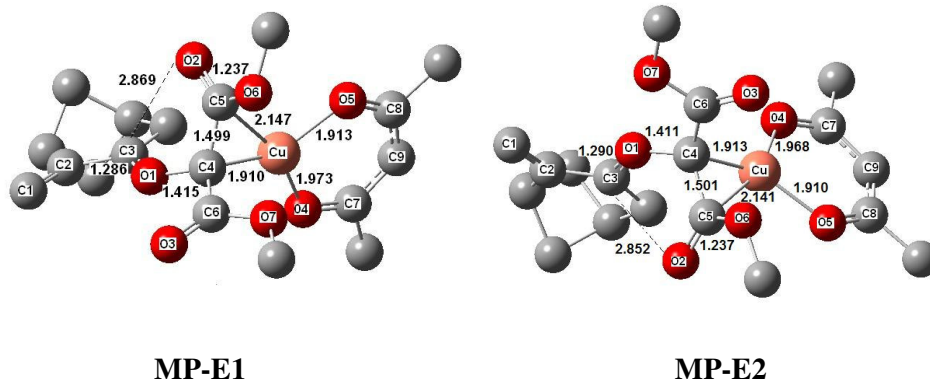
Şekil 4.36 2-Metilenbisiklo[3.1.1]heptan-3-on molekülünün (MP) üç boyutlu geometrisi

4.5.1 MP molekülünden 1,3-dioksol oluşumu reaksiyon mekanizması

MP molekülüne ait en düşük enerjili E- ve Z- yilidlerin serbest enerjileri arasındaki fark 13,8 kkal/mol kadardır. Bu değer P molekülü için sadece 0,3 kkal/mol daha yüksektir ve dolayısıyla köprü karbonunun metil gruplarıyla süstitüe olmaması E- ve Z- yilidlerin enerjileri arasında bir değişikliğe yol açmamıştır. E- ve Z- yilidler arasındaki enerji farkının büyük olması sebebiyle 1,3-dioksol oluşumu sadece E yilidlerden başlanarak incelenmiştir.

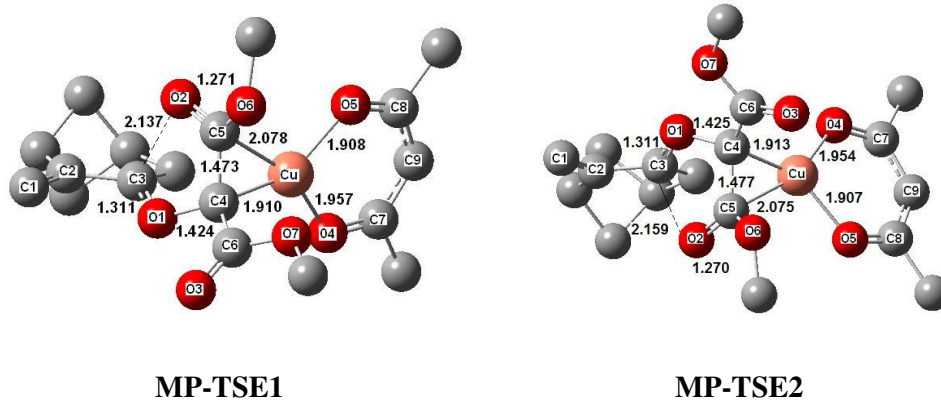
Ester karbonil oksijenlerinin O1 atomuna göre cis ya da trans konumlanmasıyla meydana gelen iki konformerin enerjileri birbirlerine çok yakındır. En düşük enerjili yilid MP-E1 molekülünde O2 ve O3 atomları O1 atomuna göre cis ve bisiklik halka tarafındadır (Şekil 4.37). MP-E2 molekülünde ise O2 atomu O1 ile cis ve bisiklik halkaya doğru konumlanmıştır, O3 atomu ise O1 atomuna göre trans geometridedir (Şekil 4.37). MP-E1 ve MP-E2 moleküllerinin enerjileri birbirlerine çok yakındır ve MP-E2 molekülünün bağıl elektronik enerji değeri 1,3 kkal/mol kadardır. Boltzmann dağılımına göre MP-E1 ve MP-E2 nin 298 K'de reaksiyon ortamındaki konsantrasyonları sırasıyla 90,0: 10,0 kadardır.

MP-E1 molekülünde C5-O2 bağının σ^* orbitallerinden Cu atomunun Lp^* orbitallerine 9,6 kkal/mol, Cu atomundan aynı bağa 12,91 kkal/mol kadar bir kararlılaşma enerjisi aktarılmaktadır. O4 ve O5 atomlarının ortaklaşmamış elektron çiftlerinden Cu atomunun σ^* orbitallerine sırasıyla 35,8 ve 44,16 kkal/mol kadar bir kararlılaşma enerjisi aktarılmaktadır. Tüm bu bahsi geçen kararlılaşma enerjileri P molekülünde karşılık gelen değerlere oldukça yakındır ve bu sebeple MP-E1 molekülünün geometrisi P-E1 molekülü ile oldukça benzerdir. C3-O2 mesafesi MP-E1 molekülünde 2,869 Å, P-E1 molekülünde ise 2,847 Å kadardır. MP-E1 molekülü için C4-C5-O4-O5 dihedral açısı $-155,42^\circ$ kadardır. Bu değer, P-E1 molekülünde olduğu gibi, N-E1 ve MN-E1 molekülüne kıyasla Cu atomunun daha düzlemsel bir geometride olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.37 : MP-E1 ve MP-E2 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri

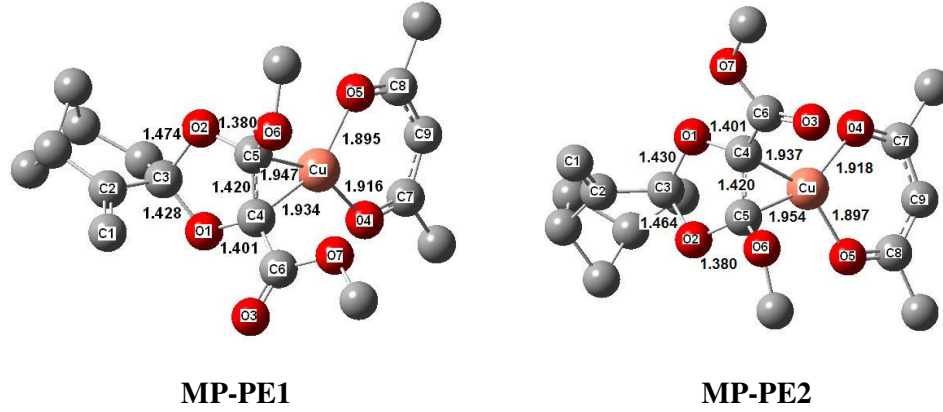
C5-O2 bağı 0,034 Å uzayarak MP-TSE1 molekülünde 1,271 Å mesafesine gelirken, C3-O2 mesafesi 2,137 Å değerini alır (Şekil 4.38). Kapanacak merkezler, C3 ve O2 atomları arasındaki mesafe P-TSE1 molekülünde 0,033 Å daha kısadır. Bunun sebebi köprü karbonlarının metil gruplarıyla süstitüe olmaması ve dolayısıyla MP-TSE1 molekülünün P-TSE1 molekülüne oranla daha rahat bir geometriye sahip olmasıdır. Diğer bir ifadeyle, MP-TSE1 molekülü P-TSE1 molekülüne kıyasla kendisini oluşturan E- karbonil yilid MP-E1 molekülüne geometrik olarak daha çok benzemektedir. Bu sebeple 4,7 kkal/mol olan MP-E1'e ait aktivasyon serbest enerji değeri, 6,0 kkal/mol olan P-E1'e ait aktivasyon serbest enerji değerine kıyasla daha küçüktür. C4-C5-O4-O5 dihedral açısı -156,6° kadardır yani Cu atomunun ligantlarıyla olan dörtlü koordinasyonu MP-E1 molekülündeki gibi bozulmuş kare düzlemsel yapıdadır. MP-TSE1 molekülüne ait bu dihedral açı, N-TSE1 molekülüne ait -146,4° değerine kıyasla daha düzlemseldir. MP-TSE1 molekülünde O2 atomunun C3 atomuna atak etmesiyle C4-C5 bağı çift bağ karakteri kazanmaya başlamaktadır ve 0,026 Å kısalarak 1,473 Å değerini alır. Meydana gelen bu çift bağ, diğer dioksol kapanmalarında olduğu gibi, Cu atomuyla kuvvetli etkileşimler kurarak geçiş aşamasını kararlı hale getiren bir merkeze dönüşür. DBO analizine göre, C4-C5 bağının σ bağından Cu atomunun Lp* orbitallerine olan toplam kararlılaşma enerjisi 70,46 kkal/mol kadardır. Cu atomunun d-orbitallerinden aynı bağın σ^* orbitallerine 51,16 kkal/mol kadar bir geri bağ enerjisi aktarılmaktadır.



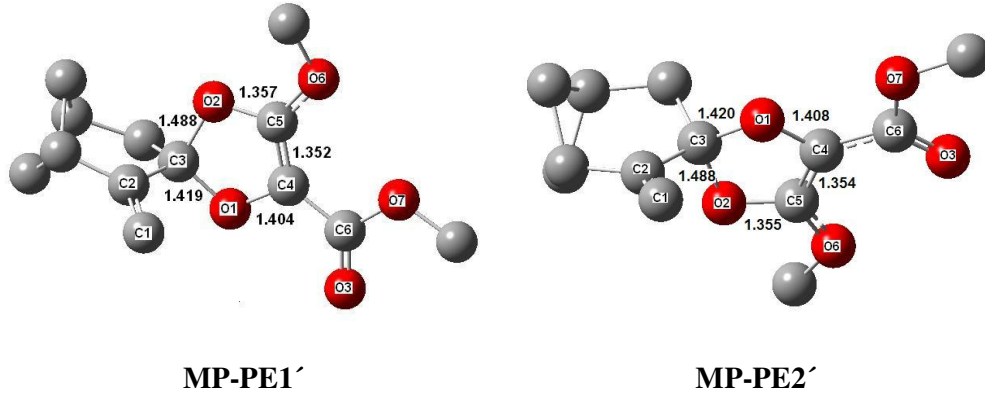
Şekil 4.38 : MP-TSE1 ve MP-TSE1 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri

C3-O2 mesafesinin 0,663 Å kadar kısalarak MP-PE1 molekülünde 1,474 Å değerini almasıyla 1,3-dioksol türevi MP-PE1 molekülü elde edilir (Şekil 4.39). Geçiş aşamasında 1,3-dioksol halkasını oluşturan atomların toplam yükleri -0,19'dır ve bu değer ürün MP-PE1 molekülünde azalarak -0,26 değerini alır. 1,3-dioksol oluşumu ile meydana gelen geometrik değişiklikler oldukça küçüktür. 1,3-dioksol halkasıyla katalizör düzlemi arasındaki açı yaklaşık olarak 113,3° kadardır.

Şekil 4.40'da katalizörün yeniden kazanılmasından sonra elde edilen serbest 1,3-dioksol ürünlerinin geometrileri sunulmuştur. Katalizörün ayrılmasıyla C4-C5 bağı 0,068 Å kadar kısalarak, MP-PE1' molekülünde gerçek bir olefinik karakter kazanmış ve 1,352 Å değerini almıştır. 1,3-dioksol halkasına ait atomların toplam yükü, katalizörün ayrılmasıyla, MP-PE1'de -0,26 kadarken MP-PE1' molekülünde 0,17 değerini almıştır.



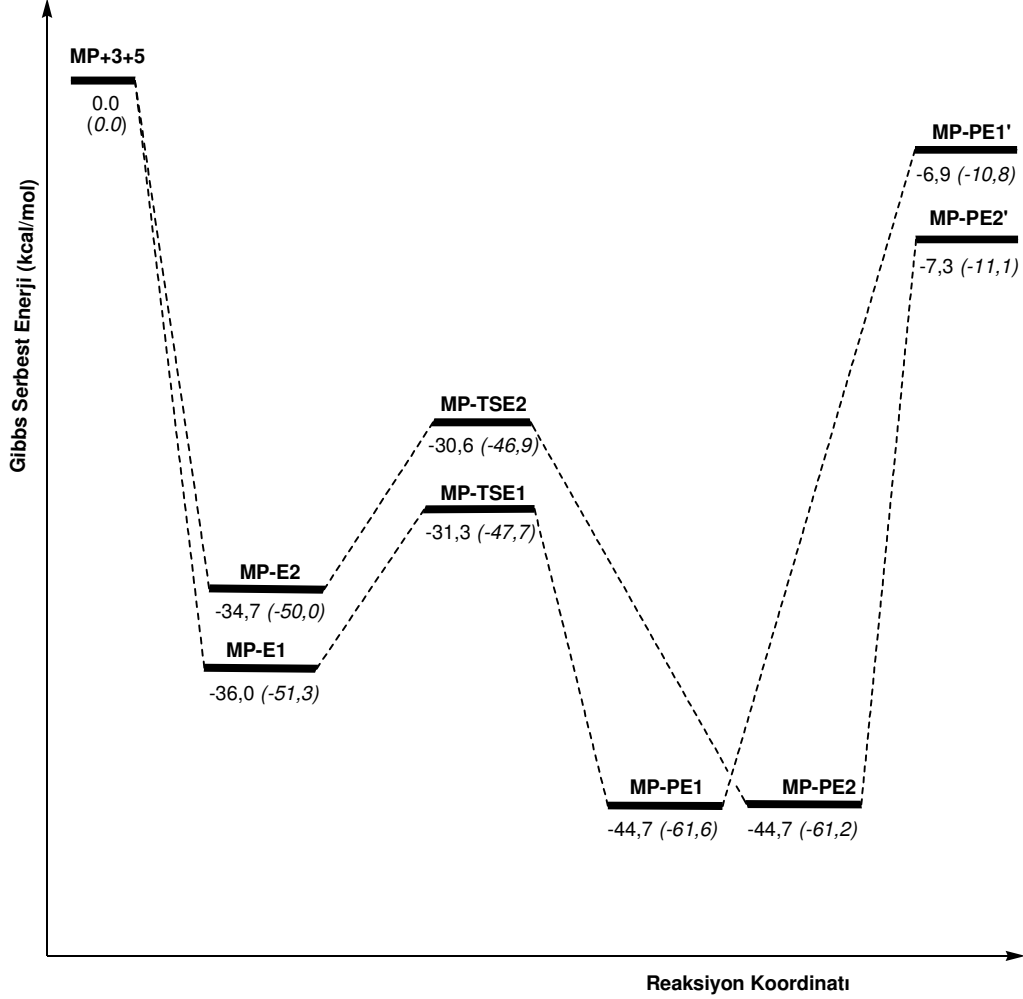
Şekil 4.39 : MP-PE1 ve MP-PE2 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri



Şekil 4.40 : MP-PE1' ve MP-PE2' moleküllerinin üç boyutlu geometrileri

Şekil 4.41'de E- karbonil ylidler, MP-E1, MP-E2 ve MP-E3, ve onlardan elde edilen 1,3-dioksol geçiş aşamaları ve ürünlerin bağıl serbest enerji değerleri ile bağıl elektronik enerji değerleri verilmiştir. MP-E1 ve MP-E2 moleküllerine ait aktivasyon serbest enerji değerleri 4,7 ve 4,1 kkal/mol kadardır. MP-E1 molekülünün aktivasyon serbest enerji değeri P-E1 molekülüne kıyasla daha küçüktür. Bunun sebebi, köprünün metil gruplarıyla süstitüe olmaması sebebiyle oluşan daha az kalabalık bir geometriye sahip geçiş aşaması, MP-TSE1 molekülüdür. P molekülünde olduğu gibi, yüksek enerjili MP-E2 molekülüne ait aktivasyon serbest enerjisi, MP-E1 molekülüne oranla 0,6 kkal/mol daha küçüktür, yani metal kararlı E-yilidlerin enerjisi arttıkça aktivasyon serbest enerji değerleri de azalmaktadır. Hız sabitlerinin

oranından MP-PE1 ve MP-PE2 moleküllerinin oranları sırasıyla 30,1: 69,9 kadardır. Hesaplamalar doğrultusunda oluşacak ürünlerin MP-PE1' ve MP-PE2' moleküllerinin bir karışımı olacağı sonucuna varılabilir. MP-PE1' oluşumu reaksiyonunun serbest enerjisi -6,9 kkal/mol ve bu değer P-PE1' için -6,4 kkal/mol kadardır. Böylece, köprü karbonunun metil gruplarıyla sübtitüe olmasının reaksiyonun serbest enerji değeri üzerinde önemli bir değişikliğe sebep olmadığı sonucuna varılabilir.



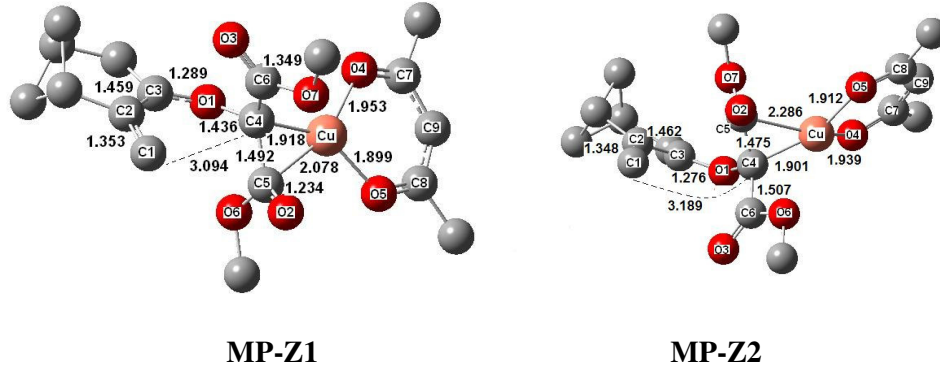
Şekil 4.41 : P molekülünün dioksol oluşumu serbest enerji grafiği (298 K). Parantez içindeki değerler sıfır noktası düzeltilmiş elektronik enerji değerleridir

4.5.2 MP molekülünden dihidrofuran oluşumu reaksiyon mekanizması

Şekil 4.42'de MP molekülünden oluşan Z- yilid konformerlerine ait geometriler sunulmuştur. MP-Z1 molekülünde O2 atomu O1 atomuna göre trans, O3 atomu ise O1 atomuna göre cis konumundadır. MP-Z2 molekülünde ise O2 ve O3 atomları O1 atomuna göre sırasıyla cis ve trans konumdadır. En düşük enerjili yilid MP-Z1'dir ve

MP-Z2 molekülünün bağıl elektronik enerjisi 1.2 kkal/mol kadar daha büyüktür. Boltzmann dağılımına göre 298 K'de MP-Z1 ve MP-Z2 moleküllerinin reaksiyon karışımındaki oranları sırasıyla 88,4 : 11,6 kadardır. P molekülü için bu oran sırasıyla 58,3 ve 41,7 kadardır. Bu durumda, köprünün metil gruplarıyla sübstitüe olmaması, yüksek enerjili Z-yilidlerin karışımındaki konsantrasyonunu azalttığı sonucuna varılabilir.

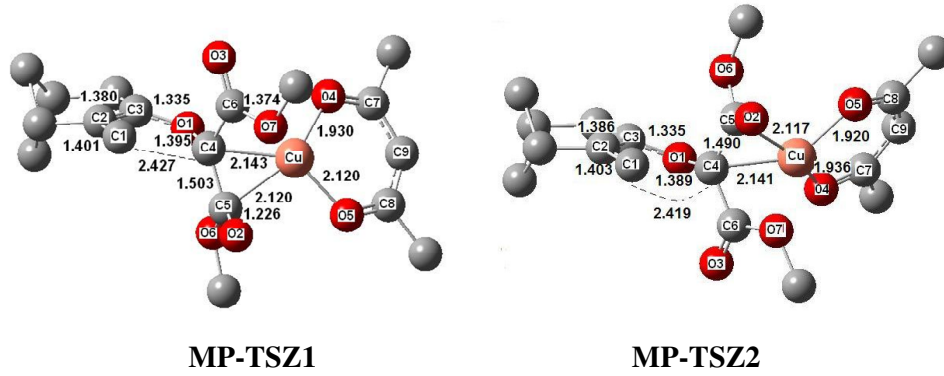
MP-Z1 molekülüne ait C5-O2 π^* orbitalinden Cu atomunun d-orbitallerine 20,09 kkal/mol, Cu atomunun iç kabuk orbitalerinden aynı orbitale 5.48 kkal/mol kadar bir geri kararlılaşma enerjisi aktarılmaktadır. P-Z1 molekülünde karşılık gelen bu kararlılaşma enerjileri sırasıyla 21,02 ve 5,24 kkal/mol kadardır. Böylece köprünün metil gruplarıyla sübstitüe olmamasının kararlılaşma enerjilerinde bir değişikliğe yol açmadığı sonucuna varılabilir. MP-Z1 molekülüne ait C4-C5-O4-O5 dihedral açısı 174,5° kadardır ve bu değer P-Z1 molekülünde -175,3°'dir. MP-Z1 molekülüne ait diğer geometrik parametreler incelendiğinde, köprü metallerinin P-Z1 molekülüne kıyasla geometri üzerinde herhangi bir değişiklik yapmadığı sonucuna varılabilir.



Şekil 4.42 : MP-Z1 ve MP-Z2 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri

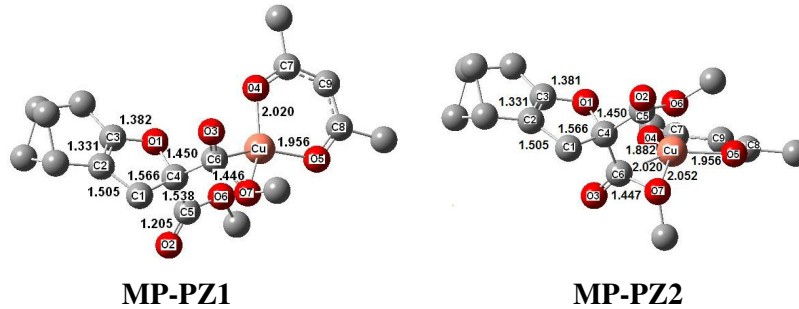
C1 atomunun C1-C2 etrafında dönerek, C4 atomuna yaklaşmasıyla MP-Z1 molekülünde 3,094 Å olan C1-C4 mesafesi, geçiş aşaması MP-TSZ1 molekülünde 2,427 Å mesafesine ulaşır (Şekil 4.43). DBO analizine göre C5-O2 bağının π^* orbitalinden Cu atomunun Lp* orbitalerine 8,91 kkal/mol ve Cu atomunun d-orbitallerinden C5-O2 bağının π^* orbitalerine 12,12 kkal/mol kadar bir geri kararlılaşma enerjisi aktarılmaktadır. Bu kararlılaşma enerji değerleri karşılık gelen P-TSZ1 molekülü için oldukça yakın değerlerdedir. Bu sebeple Cu atomunun geometrik parametreleri MP-TSZ1 ve P-TSZ1 moleküllerinde birbirlerine oldukça yakındır ve Cu-C4 bağı sırasıyla 2,143 ve 2,148 Å, Cu-C5 bağı ise 2,120 ve 2,117 Å kadardır. C1 atomunun C4 atomuna yaklaşmasıyla MP-Z1'de 1,918 Å olan Cu-C4 bağı, geçiş aşamasında artarak 2,143 Å değerini alır. Cu atomunun C4 atomuyla olan

koordinasyonunun kaybolmaya başlaması, MP-TSZ1 molekülünde O7 atomuyla etkileşmesiyle giderilmektedir. Bu sebeple, MP-Z1 molekülünde 3,064 Å olan Cu ve O7 atomları arasındaki mesafe, geçiş aşaması MP-TSZ1 molekülünde 2,349 Å değerini alır. MP-TSZ1 molekülünde Cu atomunun ligantlarıyla olan geometrisi ideal düzlemsel bir geometriye yakındır ve C4-C5-O4-O5 dihedral açısı 171,2° kadardır. Bu değer P-TSZ1 molekülünde ise 174,6 °dir. MP-TSZ1 molekülünde Cu atomunun geometrisinin P-TSZ1 molekülüne oranla biraz daha düzlemsel bir geometriye sahiptir. MP-Z1 için aktivasyon serbest enerji değeri, P-TSZ1'e kıyasla biraz daha küçüktür ve sırasıyla 13,2 ve 13,5 kkal/mol kadardır.



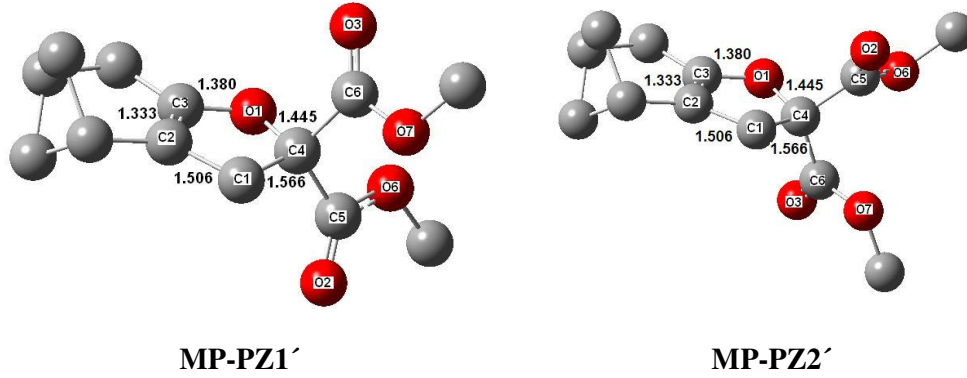
Şekil 4.43 : MP-TSZ1 ve MP-TSZ2 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri

C1 ve C4 atomları arasındaki mesafenin 1,566 Å değerine ulaşmasıyla dihidrofuran molekülü MP-PZ1 oluşur (Şekil 4.44). MP-TSZ1 molekülünde O7 atomuyla etkileşmeye başlayan Cu atomu, ligantı asetilasetonat ile göç ederek, MP-PZ1 molekülünde serbest ester grubuna ait C6-O7 bağı ile dörtlü koordinasyonunu kurar. Geçiş aşaması MP-TSZ1 molekülünde 144,9° olan O5-Cu-C4-C6 açısı, MP-PZ1 molekülünde 123,7° değerini almaktadır. Böylece, katalizör düzlemi ile dihidrofuran halkasına ait düzlemler birbirlerine paralel hale gelmiştir. MP-Z1 ve MP-TSZ1 moleküllerinde dihidrofuran halkasına ait atomların yük yükünlüklerinin toplamı sırasıyla -0,50 ve -0,52 kadarken, kapanma ile MP-PZ1 molekülünde bu değer katalizörün C6-O7 bağına göç etmesi sebebiyle azalarak -0,69 değerini alır.

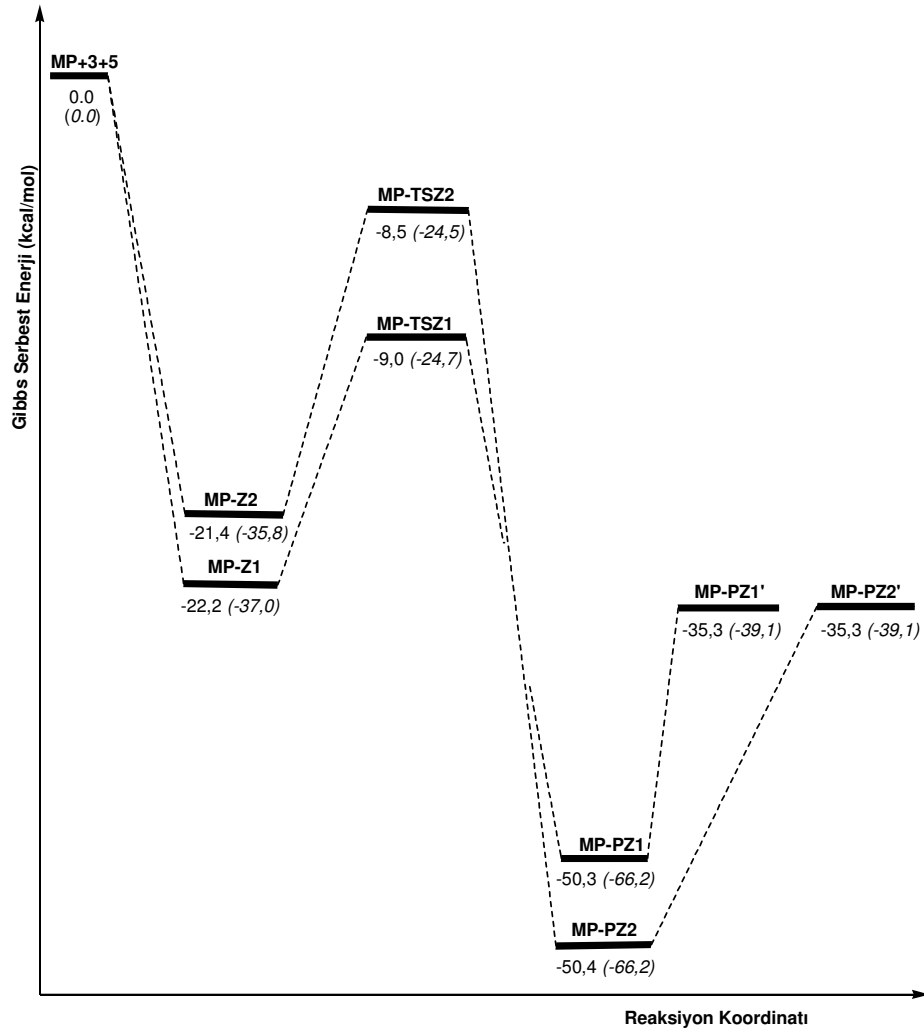


Şekil 4.44 : MP-PZ1 ve MP-PZ2 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri

Katalizörün reaksiyon karışımında yer alan reaktif bir yapı tarafından yeniden kazanılmasıyla serbest ürün MP-PZ1' elde edilir (Şekil 4.45).



Şekil 4.45 : MP-PZ1' ve MP-PZ2' moleküllerinin üç boyutlu geometrileri



Şekil 4.46 : MP molekülünün dihidrofuran oluşumu serbest enerji grafiği (298 K). Parantez içindeki değerler sıfır noktası düzeltilmiş elektronik enerji değerleridir

Şekil 4.46'da Z-karbonil yilidlerin, MP-Z1 ve MP-Z2, ve onlardan elde edilen geçiş aşamaları ve ürünlerin bağıl serbest enerji değerleri ile bağıl elektronik enerji değerleri sunulmuştur. MP-Z1 molekülüne ait aktivasyon serbest enerji değeri MP-Z2 molekülüne göre 0,3 kkal/mol kadar daha küçüktür. P molekülünün aksine, MP molekülüne ait Z- yilidlerin kararlılıkları arttıkça, aktivasyon serbest enerjisi değerleri de artmıştır. MP-Z1 ve MPZ2 için aktivasyon serbest enerji değerleri sırasıyla 13,2 ve 12,9 kkal/mol kadardır. Bu değerler N ve MN moleküllerine ait dihidrofuran oluşumu aktivasyon serbest enerji değerlerinden yaklaşık 7,0 kkal/mol kadar daha küçüktür. MP-PZ1' oluşumu reaksiyonuna ait serbest enerji değeri -35,3 kkal/mol kadardır ve bu değer P-PZ1' oluşumu reaksiyonunun serbest enerji değerinden 0,2 kkal/mol kadar daha küçüktür. Bu durumda, köprü karbonunun metil gruplarıyla süstitüe olmasının, dihidrofuran oluşumu reaksiyonunun serbest enerji değerini etkilemediği sonucuna varılabilir.

4.5.3 MP molekülünden oluşan 1,3-dioksol ve dihidrofuran türevi ürünlerin oluşum mekanizmalarının karşılaştırılması

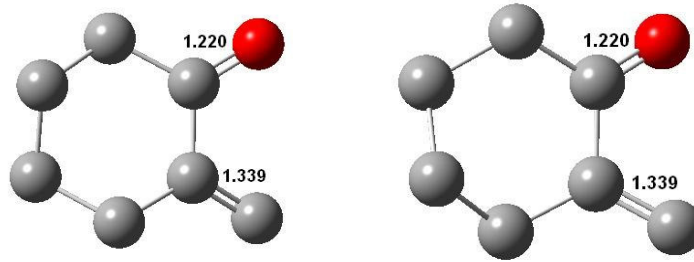
En düşük enerjili E- ve Z- yilidler, MP-E1 ve MP-Z1 moleküllerinin serbest enerji değerleri arasındaki fark 13,8 kkal/mol kadardır ve bu değer P molekülüne ait değere oldukça yakındır ve 0,6 kkal/mol kadar daha küçüktür. Dihidrofuran oluşumu için Cu atomunun ligantlarıyla geçiş konumlarında 1,3-dioksol oluşumuna göre daha düzlemsel bir geometriye sahiptir. Öte yandan, 1,3-dioksol kapanmasının aktivasyon serbest enerji değerleri N ve MN moleküllerine kıyasla artmıştır. Böylece, MP-E1 ve MP-Z1 moleküllerine ait aktivasyon serbest enerji değerleri arasındaki fark 8,5 kkal/mol değerini alır ve bu değer P molekülüne kıyasla 1,0 kkal/mol kadar daha büyüktür. Bu durumda, metil gruplarının köprü karbonunda süstitüe olmasıyla, 1,3-dioksol ve dihidrofuran oluşumuna ait aktivasyon serbest enerji değerleri arasındaki farkın da azaldığı sonucuna varabiliriz.

1,3-Dioksol kapanmasının geçiş aşaması geometrisi, kapanmayla oluşan C4-C5 çift bağı ve Cu atomu arasındaki kuvvetli etkileşimler sayesinde kararlılaştırılmakta ve aktivasyon serbest enerji değerleri azalmaktadır. Öte yandan, dihidrofuran oluşumu için, C1=C2 çift bağının uzayarak kapanmanın gerçekleşebilmesi için bu bağ etrafında dönmesi gerekmektedir. Ayrıca, C4 atomunun taşıdığı iki ester grubunun reaksiyon merkezinde meydana getirdiği geometrik engeller dihidrofuran kapanmasının aktivasyon serbest enerji değerlerini arttırmaktadır. MP-Z1 kapanmasına ait geri aktivasyon enerji değeri 41,3 kkal/mol kadardır. MP-E1 molekülünün 1,3-dioksol kapanması reaksiyonuna ait geri aktivasyon enerjisi ise 13,4 kkal/mol kadardır. MP-PZ1 molekülünün MP-PE1 molekülüne göre 5,6 kkal/mol kadar daha kararlı olmasının sebebi 1,3-dioksol halkasının bisiklik halkaya dik olması ve bisiklik halkanın gerginliğini arttırmasıdır.

MP-E1 molekülüne ait aktivasyon enerjisi P-E1 molekülüne kıyasla 1,3 kkal/mol kadar daha küçüktür. Köprü karbonunun metil gruplarıyla süstitüe olmaması sebebiyle MP-TSE1 geometrisi P-TSE1 geometrisine oranla sterik açıdan daha az engellidir. Böylece, C3-O2 uzaklığı MP-TSE1 geometrisinde P-TSE1'e kıyasla 0,033 Å kadar uzalmıştır.

4.6 2-Metilensiklohegzanon (H) Molekülünün Halkalaşma Reaksiyon Mekanizmaları

Bisiklik yapıda α,β -doymamış yilidlerin halkalaşma reaksiyonlarına köprünün varlığının etkisinin anlaşılabilmesi için bu bölümde 2-metilensiklohegzanon (H) molekülüne ait halkalaşma reaksiyon mekanizmaları incelenmiştir. H molekülünün halka konformerlerine ait geometriler, H1 ve H2, şekil 4.47'de sunulmuştur. H1 ve H2 ikisi de iskemle konformasyonundadır ve birbirlerinin ayna hayalidir. Bu sebeple elektronik enerjileri birbirlerinin aynısıdır ve dolayısıyla H1 ve H2 molekülleri dejenere moleküllerdir. Her iki molekül için de karbonil ve C=C çift bağlarının uzunlukları birbirlerinin aynısıdır ve sırasıyla 1,220 ve 1,339 Å kadardır. Bu iki konformerin karben kompleksi (7) ile olan reaksiyonundan E- ve Z- metal kararlı karbonil yilidler elde edilebilmektedir.



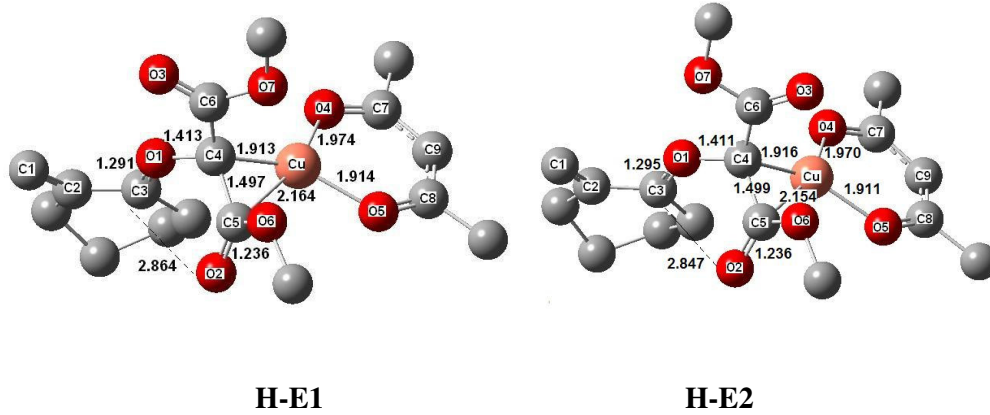
Şekil 4.47 : 2-Metilensiklohegzanon molekülünün iki farklı konformeri, H1 ve H2'nin üç boyutlu geometrileri

4.6.1 H molekülünden 1,3-dioksol oluşumu reaksiyon mekanizması

H molekülünden oluşan E- metal kararlı yilidlerin geometrileri Şekil 4.48'de sunulmuştur. H-E1 molekülünde O2 ve O3 atomları O1 atomuna göre cis ve bisiklik halkaya doğru konumlanmışlardır. H-E2 molekülünde ise O2 atomu O1 atomuna göre cis ve bisiklik halkaya doğru, O3 atomu ise O1 atomuna göre trans ve bisiklik halkadan uzak olacak şekilde konumlanmışlardır. En düşük enerjili E- yilid H-E1 molekülüdür ve en düşük enerjili H-Z1 molekülüne kıyasla 13,7 kkal/mol kadar daha karardır. MP molekülüne kıyasla bu değer sadece 0,2 kkal/mol kadar daha büyüktür ve dolayısıyla köprünün yokluğu E- ve Z- metal kararlı yilidlerin enerjileri arasındaki

farkı değiştirmemiştir. H-E2, molekülünün H-E1 molekülüne göre bağlı elektronik enerji değeri sırasıyla 1,3 kkal/mol kadardır. Boltzmann dağılımına göre ise H-E1 ve H-E2 moleküllerinin reaksiyon karışımındaki konsantrasyonları 298 K’de sırasıyla 90,0: 10,0 kadardır. MP-E1 ve MP-E2 moleküllerinin de reaksiyon karışımında bulunma olasılıkları aynıdır. Bu sebeple, köprünün yokluğu E- metal yilidlerin reaksiyon ortamında birbirlerine oranlarını değiştirmemiştir.

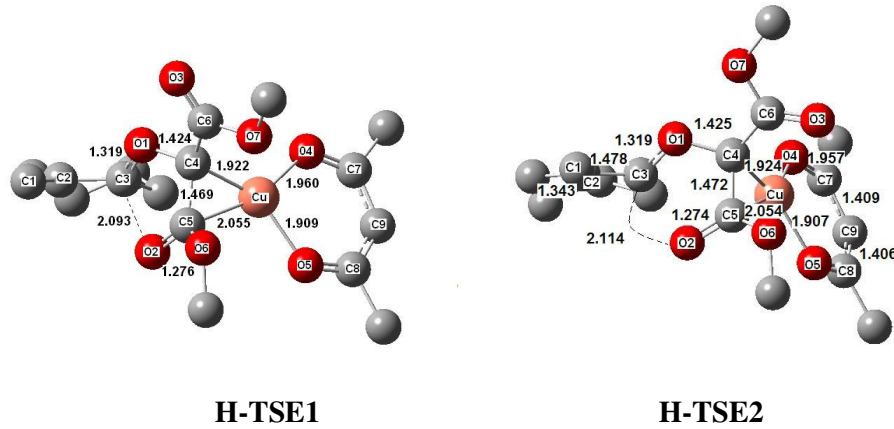
H-E1 molekülünde C5=O2 σ^* orbitalinden Cu atomunun d orbitallerine 8,75 kkal/mol, Cu atomundan aynı bağın σ^* orbitallerine ise 11,58 kkal/mol kadar geri kararlılaşma enerjisi aktarılmaktadır. Cu atomundan C5-O2 bağının σ^* orbitallerine olan geri kararlılaşma enerjisi N-E1 molekülüne kıyasla 6,92 kkal/mol kadar daha küçüktür. Bu sebeple H-E1 molekülüne ait C5-O2 bağı N-E1 molekülüne kıyasla 0,007 Å kadar daha kısadır. Kapanacak C3 ve O2 atomları arasındaki mesafe 2,864 Å kadardır ve bu değer N-E1 molekülüne kıyasla 0,275 kadar daha kısadır. Köprünün olmamasıyla birlikte rahatlayan H-E1 molekülünde kapanacak olan C3 ve O2 atomları arasındaki mesafe 0,275 Å kadar uzayarak 2,864 Å değerini almıştır. Köprünün olmamasının bir diğer sonucu da Cu atomunun dörtlü koordinasyonunun H-E1 molekülünde N-E1 molekülüne kıyasla daha düzlemsel bir yapıda olmasıdır. C4-C5-O4-O5 dihedral açısı H-E1 molekülü için 155,74° ve bu değer N-E1 molekülü için -139,6° kadardır.



şekil 4.48 : H-E1 ve H-E2 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri

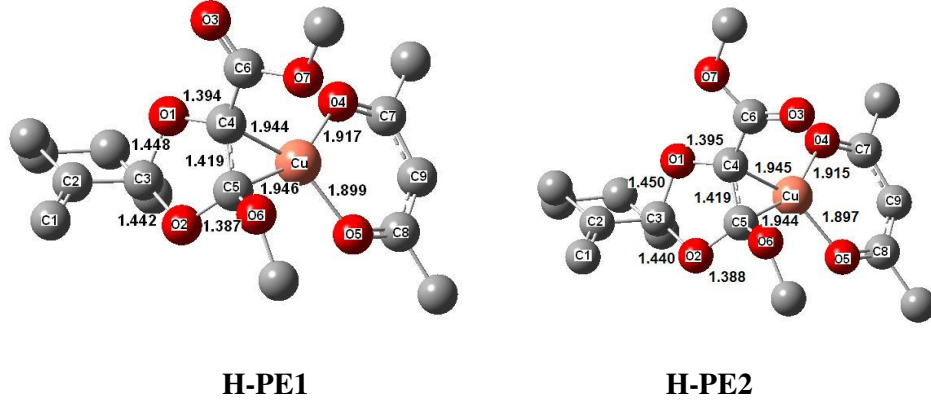
H-E1 molekülünde C5-O2 bağının uzayıp C3 ve O2 mesafesinin de kısalarak 2,093 Å değerine ulaşmasıyla geçiş aşaması geometrisi H-TSE1 molekülü elde edilir (şekil 4.49). Kapanacak C3 ve O2 atomları arasındaki uzaklık H-TSE1 molekülünde 2,093 Å kadarken bu değer N-TSE1 molekülüne kıyasla 0,126 Å kadar kısadır. C3 ve O2 atomlarının H-TSE1 molekülünde daha kısa olmasının sebebi köprünün kalkmasıyla molekülün rahatlaması ve gerginliğinin azalmasıdır. O2 atomunun C3 atomuna atak etmesiyle C4-C5 bağı çift bağ karakterine dönüşmeye başlar. DBO analizine göre, C4-C5 bağından Cu atomunun Lp* orbitallerine olan kararlılaşma

enerjilerinin toplamı 70,46 kkal/mol kadardır ve bu değer N-TSE1 molekülüne kıyasla oldukça yakındır ve 0,75 kkal/mol kadar daha küçüktür. Öte yandan, Cu atomunun d orbitallerinden aynı bağın σ^* orbitallerine 51,16 kkal/mol kadar bir geri kararlılaşma enerjisi aktarılmaktadır ki bu değer N-TSE1 molekülüne kıyasla 4,5 kkal/mol kadar büyüktür. Geri kararlılaşma enerjisinin N-TSE1 molekülüne kıyasla daha küçük olması, C4-C5 bağının 0,008 Å kadar daha kısa olmasıyla sonuçlanmıştır. Bisiklik moleküllere oranla, H molekülünün köprü içermemesi sebebiyle halka gerginliğinin olmamasının aktivasyon serbest enerji değerlerini azaltıcı bir etkisi meydana gelmemiştir. H-E1 molekülüne ait aktivasyon serbest enerji değeri 5,4 kkal/mol kadardır ve bu değer N-E1 molekülüne kıyasla 3,6 kkal/mol kadar daha büyüktür. H-TSE1 molekülüne ait C4-C5-O4-O5 açısı 159,5° kadardır ve bu değer N-TSE1 molekülüne kıyasla 13,1° daha düzlemseldir.



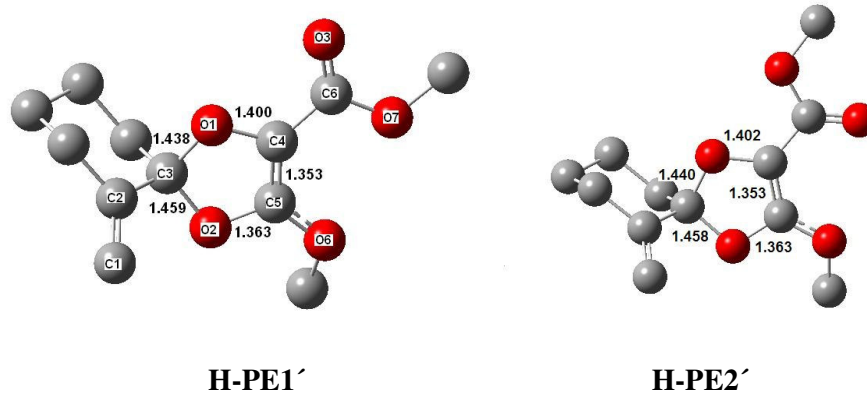
Şekil 4.49 : H-TSE1 ve H-TSE2 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri

C3-O2 uzaklığının 1,442 Å değerini almasıyla metal kararlı ürün H-PE1 molekülü elde edilir (Şekil 4.50). H-PE1 molekülünde C1=C2 bağı ve C3-O2 bağı aynı düzlemedir ve C1-C2-C3-C4 dihedral açısı 1,4° kadardır. Bu değer N-PE1 molekülü için -65,9° kadardır, yani 1,3-dioksol halkası bisiklik yapıyı ortalayacak bir geometriyle konumlanmıştır. H-PE1 molekülünde ise 1,3-dioksol halkası siklohegzanon halkasının bir yüzünde yer alacak şekilde konumlanmıştır. Kapanma ile C3 atomu sp^3 hale dönüşmüştür ve hegzanon halkası iskemle konformasyonundadır.



Şekil 4.50 : H-PE1 ve H-PE2 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri

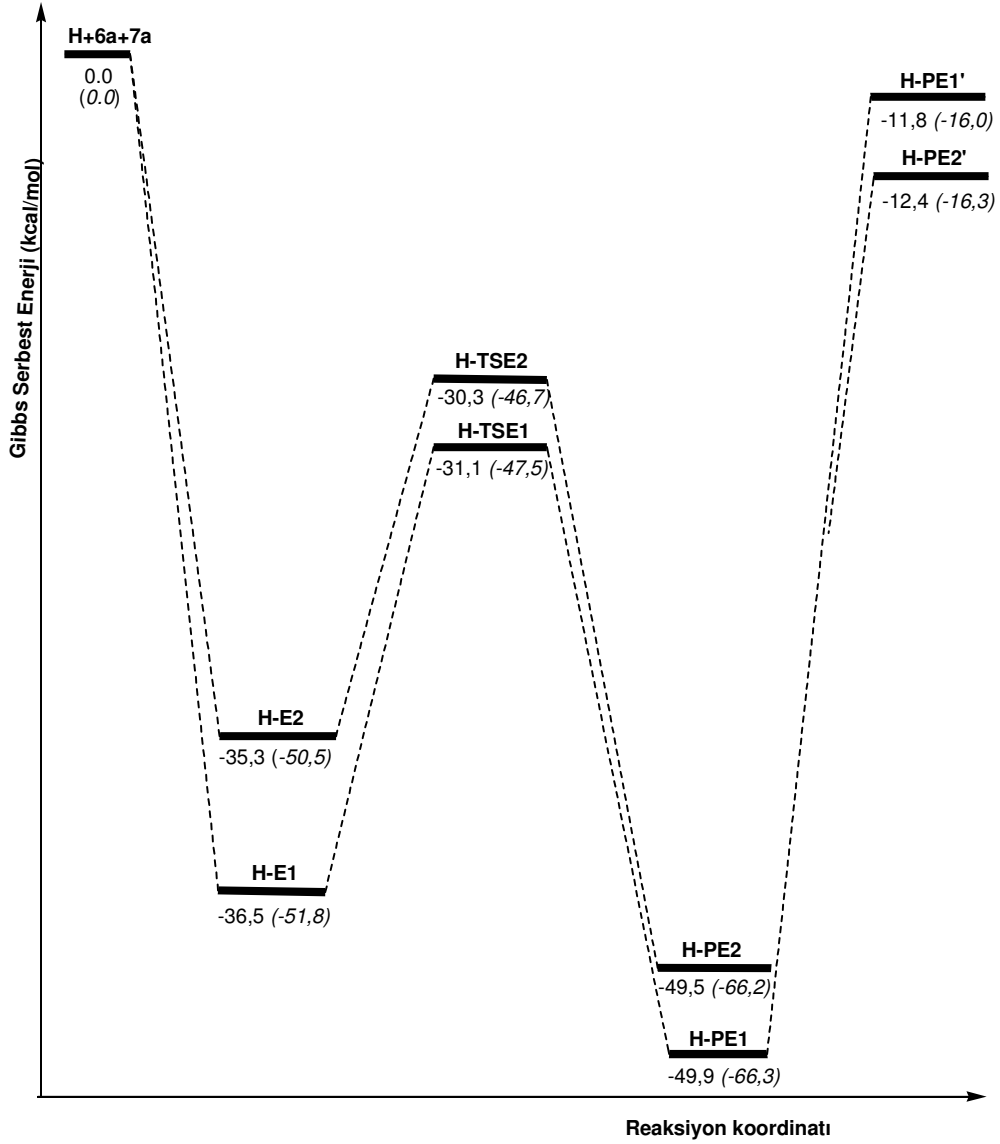
Katalizörün yeniden kazanılmasıyla serbest ürünler, H-PE1' ve H-PE2', oluşmaktadır (Şekil 4.51). Her iki ürün de birbirinin rotameridir ve C4-C5 bağı etrafındaki serbest dönme ile birbirlerine dönüşebilmektedir. Kapanmadan önce ve sonra 1,3-dioksol halkasına ait atomların yük yoğunlukları birbirine oldukça yakındır ve H-E1, H-TSE1, H-PE1 için sırasıyla -0,17, -0,22 ve -0,23'dür ve serbest ürün H-PE1' molekülünde ise katalizörün ayrılması sebebiyle yük yoğunlukları toplamı azalmış ve 0,17 değerini almıştır.



Şekil 4.51 : H-PE1' ve H-PE2' moleküllerinin üç boyutlu geometrileri

Şekil 4.52'de E-karbonil ylidlerin, H-E1 ve H-E2, ve onlardan elde edilen geçiş aşamaları ve ürünlerin bağıl serbest enerji değerleri ile bağıl elektronik enerji değerleri verilmiştir. H-E1 ve H-E2 molekülleri için aktivasyon serbest enerji değerleri sırasıyla 5,4 ve 5,0 kkal/mol kadardır. H-E1 molekülüne ait aktivasyon serbest enerji değeri N-E1 molekülüne kıyasla 3,6 kkal/mol kadar daha büyüktür ve bunun sebebi Cu atomunun dörtlü koordinasyonuna ait geometrinin H-E1 molekülünde daha düzlemsel bir geometriye sahip olmasıdır. E- metal kararlı ylidlerin enerjileri arttıkça aktivasyon serbest enerji değerlerinde de diğer E- ylidlerde olduğu gibi azalma meydana gelmiştir. Hız sabitlerinin oranından meydana gelen H-PE1 ve H-PE2 moleküllerinin oranları sırasıyla 30,0: 70,0

kadardır. H-PE1 ve H-PE2 molekülleri birbirlerinin rotamerleridir ve birbirlerine kolayca dönüşebilmektedirler. H-PE1' ve H-PE2' serbest ürünlerinin oluşum Gibbs enerjileri sırasıyla -11,8 ve -12,4 kkal/mol kadardır. Bu değer incelenen 1,3-dioksol oluşumu reaksiyonlarının Gibbs enerjisi değerlerinden daha büyüktür. Bu durumda, köprü varlığı 1,3-dioksol kapanmasının Gibbs enerji değerini azaltmaktadır.



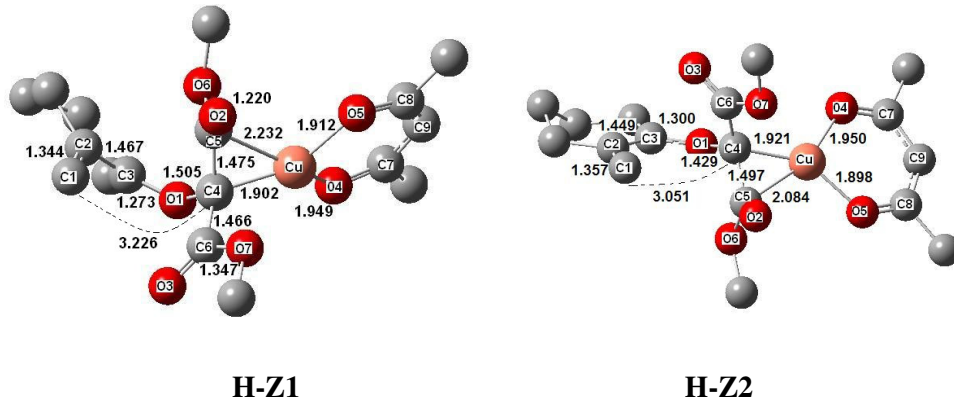
Şekil 4.52 : H molekülünün 1,3-dioksol oluşumu serbest enerji grafiği (298 K) Parantez içindeki değerler sıfır noktası düzeltilmiş elektronik enerji değerleridir

4.6.2 H molekülünden dihidrofuran oluşumu reaksiyon mekanizması

Dihidrofuran oluşumu Z-metal kararlı yilidlerden başlanarak gerçekleşmektedir ve en düşük enerjili Z- yilidler, H-Z1 ve H-Z2, moleküllerinin optimize geometrileri Şekil 4.53'de sunulmuştur. H-Z1 konformerinde de O2 ve O3 atomları O1

atomlarına kıyasla sırasıyla trans ve cisdir ve hegzanon halkasının geometrisi H1 konformasyonundadır. H-Z2 molekülünde ise O2 ve O3 atomları O1 atomuna göre sırasıyla cis ve trans şeklinde konumlanmışlardır ve hegzanon halkasının geometrisi H2 konformasyonundadır. H-Z2 molekülünün H-Z1'e göre bağıl elektronik enerjisi 2,1 kkal/mol kadardır. H-Z1 molekülünün H-Z2 molekülüne oranla daha kararlı olmasının sebebi, köprünün ortadan kalkmasıyla enon grubunun düzlemselliğinin H-Z1 molekülünde bozularak H-Z2 molekülüne oranla daha serbest bir geometriye ulaşmasıdır. C1-C2-C3-O1 dihedral açısı H-Z1 molekülü için $-1,3^\circ$ kadardır ve bu değer H-Z2 molekülünde $-42,9^\circ$ dir. Boltzmann dağılımına göre 298 K için H-Z1 ve H-Z2 moleküllerinin reaksiyon karışımında bulunma olasılıkları sırasıyla 97,5: 2,5 kadardır.

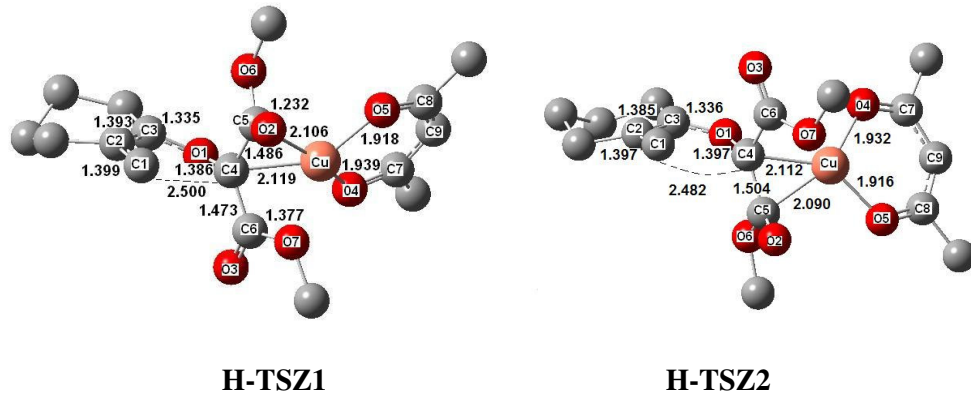
H-Z1 molekülünün C5-O2 bağı ile Cu atomu arasında incelenen diğer moleküllerdeki gibi kuvvetli kararlılaşma enerjileri görülmemektedir ve sadece C5-O2 bağının σ^* orbitallerinden Cu atomunun Rydberg hallerine 14,10 kkal/mol kadar bir kararlılaşma enerjisi aktarılmaktadır. Cu atomundan C2-O5 bağına geri kararlılaşma enerjisi aktarılmadığı için C5-O2 uzaklığı incelenen diğer moleküllere göre en küçük değerini alır ve bu değer $1,220 \text{ \AA}$ kadardır. C4-C5-O4-O5 dihedral açısı $-137,3^\circ$ kadardır ve bu sebeple Cu atomunun dörtlü koordinasyonuna ait geometri en çok H-Z1 molekülünde düzlemsellikten sapmıştır. Köprünün yok olmasıyla H-Z1 molekülü daha rahat bir geometriye ulaşmakta ve bu sebeple Cu atomunun O4, O5, C4 ve C5 atomlarıyla geometrisi düzlemsellikten daha çok sapmaktadır.



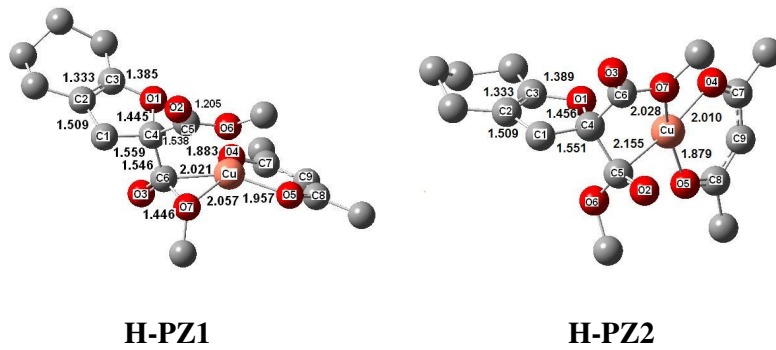
Şekil 4.53 : H-Z1 ve H-Z1 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri

C1=C2 bağının $0,055 \text{ \AA}$ uzayıp çift bağ etrafında dönmesi ve C1 atomu C4 atomları arasındaki mesafenin $2,500 \text{ \AA}$ değerini almasıyla geçiş aşaması geometrisi H-TSZ1 molekülü elde edilir (Şekil 4.54). DBO analizine göre C5=O2 bağının π^* orbitallerinden Cu atomunun Lp^* orbitallerine aktarılan kararlılaşma enerjisi 10,11

kkal/mol kadardır ve bu değer MP-TSZ1 molekülüne kıyasla 1,2 kkal/mol daha büyüktür. Bu küçük artışla C5-O2 bağının uzunluğu 0,006 Å kadar uzayarak diğer Z-yilidler içindeki 1,232 Å ile en uzun C5-O2 bağ uzunluğuna erişmiştir. C1 atomunun C4 atomuna yaklaşmasıyla birlikte H-TSZ1 molekülünde Cu-C5 ve Cu-C4 bağları da uzamaya başlamıştır ve sırasıyla 2,119 ve 2,106 Å değerlerini almıştır. Cu atomunun geçiş aşaması H-TSZ1 molekülünde C4 ve C5 atomlarından uzaklaşmaya başlaması ile kaybetmeye başladığı koordinasyon, O7 atomuyla giderilmeye başlar ve H-Z1 molekülünde 3,146 Å olan Cu ve O7 atomları arasındaki mesafe, H-TSZ1 molekülünde 2,364 Å değerini alır. H-Z1 molekülünde ligantlarıyla bozulmuş kare düzlemsel geometriye sahip Cu atomu, H-TSZ1 molekülünde ideal düzlemsel bir geometriye yaklaşmış ve C4-C5-O4-O5 açısı 170,4° değerini almıştır. Köprünün meydana getirdiği gerginliğin ortadan kalkmasıyla aktivasyon serbest enerjisi değeri azalmıştır ve incelenen diğer moleküllere kıyasla, 11,3 kkal/mol ile dihidrofuran kapanmasına ait en düşük değeri H-Z1 molekülü almıştır.



Şekil 4.54 : H-TSZ1 ve H-TSZ2 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri

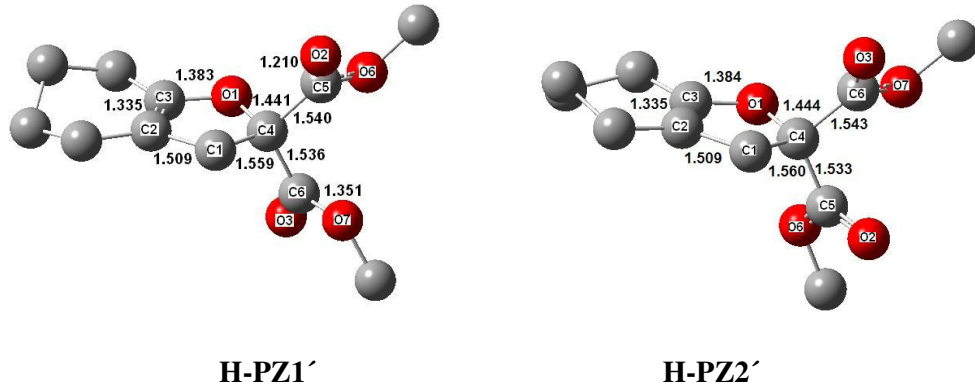


Şekil 4.55 : H-PZ1 ve H-PZ2 moleküllerinin üç boyutlu geometrileri

C1-C4 atomunun kapanmasıyla metal kararlı dihidrofuran ürünü H-PZ1 elde edilir (Şekil 4.55). Katalizör, C6-O7 bağına bağlanarak dördü koordinasyonunu tamamlar. Geçiş aşaması H-TSZ1 molekülünde O5-Cu-C4-C5 açısı -144,5° kadarken, -123,3°

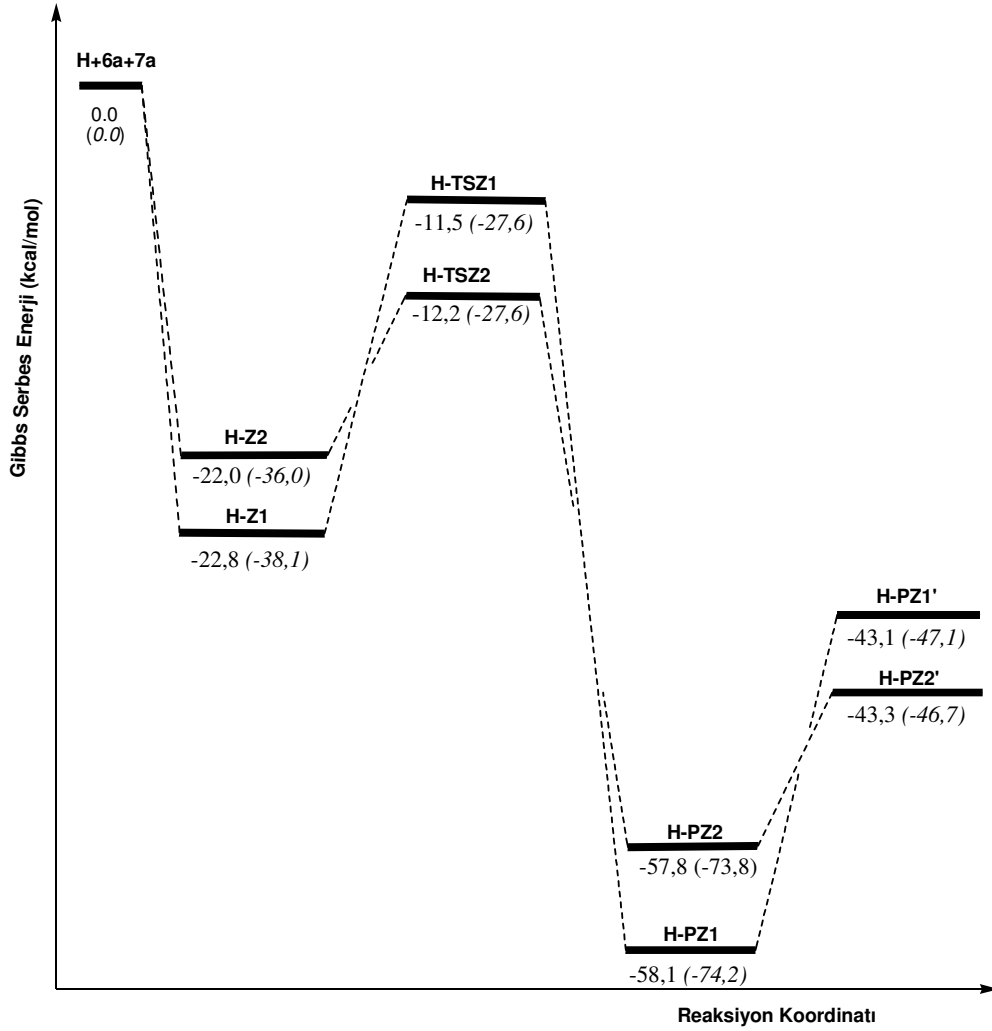
değerine erişir ve böylece katalizör düzlemi ve dihidrofuran düzlemi paralel hale gelir. H-TSZ2 molekülünde ise katalizör benzer şekilde O7 atomuyla etkileşir ancak H-PZ2 molekülünde C6-O7 bağına tam olarak göç etmez ve O7 ve C5 atomlarıyla dördüncü koordinasyonu tamamlar.

Katalizörün yeniden kazanılmasıyla serbest ürün H-PZ1' elde edilir (Şekil 4.56). H-PZ1' molekülünde sikloheksan halkası ve dihidrofuran halkası aynı düzlemedir. Kapanmadan önce ve sonra dihidrofuran halkasının atomlarının toplam yükü H-Z1, H-TSZ1 ve H-PZ1 moleküllerinde sırasıyla -0,17, -0,22 ve -0,23 kadar katalizörün ayrılmasıyla H-PZ1' molekülü için 0,17 değerini almıştır.



Şekil 4.56 : H-PZ1' ve H-PZ2' moleküllerinin üç boyutlu geometrileri

Şekil 4.57'de H-Z1 ve H-Z2 ve bu moleküllerden elde edilen geçiş aşamaları ve ürünlerin bağıl serbest enerji değerleri ile bağıl elektronik enerji grafiği görülmektedir. H-Z1 molekülü H-Z2 molekülüne göre daha karardır, fakat aktivasyon serbest enerji değerleri bu sırayı takip etmemektedir. H-Z1 ve H-Z2 moleküllerine ait aktivasyon serbest enerji değerleri sırasıyla 11,3 ve 9,8 kkal/mol kadardır. Bu değerler N, MN, P ve MP moleküllerine kıyasla daha küçüktür ve bunun sebebi köprünün kalkmasıyla halka gerginliğinin azalması ve geçiş aşamalarında Cu atomunun ideal düzlemsel dördü koordinasyonudur. H-PZ1' molekülüne ait reaksiyon Gibbs enerjisi -43,1 kkal/mol kadardır. Bu değer N, MN, P ve MP moleküllerinin serbest dihidrofuran oluşumu reaksiyonlarının Gibbs enerjisi değerlerine kıyasla en küçük değerdir.



Şekil 4.57 : H molekülünün dihidrofuran oluşumu serbest enerji grafiği (298 K)
Parantez içindeki değerler sıfır noktası düzeltilmiş elektronik enerji değerleridir

4.6.3 H molekülünün 1,3-dioksol ve dihidrofuran türevi ürünlerin oluşum mekanizmalarının karşılaştırılması

Köprünün yokluğu H molekülüne ait en düşük enerjili E- ve Z- yilidlerin, H-E1 ve H-Z1, serbest enerji değerleri arasındaki farkı P ve MP moleküllerine kıyasla değiştirmemiştir. Bu durumda köprünün C3 atomuna göre α - konumunda olduğu N ve MN moleküllerinde E- ve Z- yilidler arasındaki fark birbirlerine daha yakındır. Bir diğer söyleyişle, halka gerginliği E- ve Z- yilid arasındaki enerji farkını azaltmaktadır. Köprünün yokluğu 1,3-dioksol oluşumu reaksiyonunun aktivasyon bariyerlerini arttırırken, dihidrofuran kapanmasının aktivasyon bariyerlerini azaltmıştır. Böylece H-E1 ve H-Z1 moleküllerine ait aktivasyon serbest enerji değerleri arasındaki fark 5,9 kkal/mol değerine düşmüştür ve bu değer diğer moleküllere kıyasla E- ve Z- yilidler arasındaki en düşük enerji farkıdır.

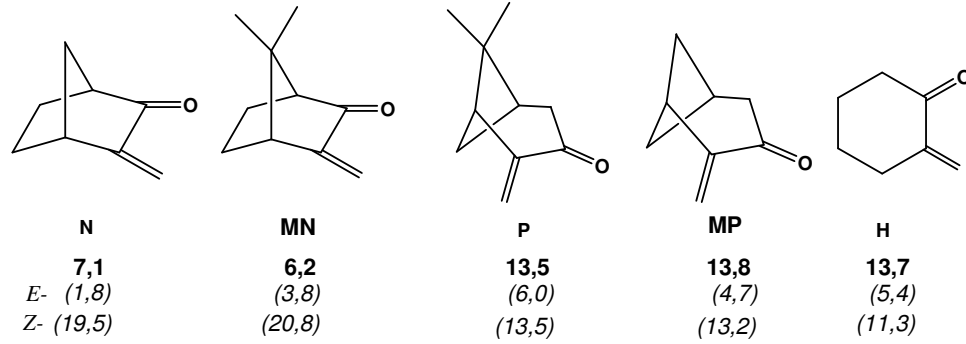
1,3-dioksol kapanması reaksiyonları için H-E1 ve H-TSE1 moleküllerinin geometrik benzerlikleri ve geçiş aşaması geometrisi H-TSE1 molekülünde kapanmayla çift bağ karakteri kazanmaya başlayan C4-C5 bağı arasındaki kuvvetli etkileşimler sayesinde sistem kararlılık kazanmakta ve aktivasyon enerjileri azalmaktadır. Öte yandan dihidrofuran kapanması reaksiyonları için H-Z1 molekülünde C1=C2 bağının çift bağ karakterinin azalarak çift bağ etrafında dönmesi ve C4 atomunun ester gruplarıyla süstitüsüyonu aktivasyon enerji değerlerini arttırmaktadır.

Köprünün kalkmasıyla halka gerginliği azalmıştır ancak H-TSE1 molekülünün aktivasyon serbest enerji değeri MP-TSE1 molekülüne oranla 0,7 kkal/mol kadar daha büyüktür.

4.7 Sonuçlar

Bu çalışmada dimetil diazomalonatın $\text{Cu}(\text{acac})_2$ katalizörü varlığında parçalanması reaksiyonu sonucu halkalı ketonlardan elde edilen karbonil yilidlerin 1,3-dioksol ve dihidrofuran oluşumu reaksiyon mekanizmaları Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi ile B3LYP/6-31G(d) seviyesinde incelenmiştir.

Hesaplamalar sonucunda, burada çalışılan tüm halkalı yapıdaki ketonlardan oluşabilecek E- ve Z- karbonil yilidlerin en düşük enerjilerinin E- karbonil yilidler olduğu görülmüştür. E- ve Z- yilidler arasındaki enerji farklarına bakıldığında Z- yilidlerin hiç oluşmayacağı söylenebilir. Ayrıca E-yilidler, içerdikleri C=O çift bağ nedeniyle geometrik engelli oldukları için Z-yilidlere dönmeleri için gerekli olan bariyer enerjisi çok yüksektir. Dihidrofuran oluşumuna gidecek olan reaksiyon koordinatının sadece Z- yilid üzerinden gerçekleşebiliyor olması ve Z- yilidin de oluşmuyor olması sebebiyle tüm halkalı ketonlar için tercihli ürünün 1,3-dioksol türevleri olduğu sonucuna varılmıştır. E- yilidlerin Z-yilidlere dönmesi için bariyeri azaltacak, geometrik engeli kaldıracak önemli bir faktör olarak söz konusu olan C=O çift bağın zayıflatılmasından bahsedilebilir. Tüm reaktif moleküller için hesaplanan en düşük enerjili Z- yilid konforemeri ile en düşük enerjili E- yilid konforemeri arasındaki Gibbs serbest enerji farkları Şekil 4.58'de verilmiştir.



Şekil 4.58 : En düşük enerjili E- ve Z- yilidler arasındaki Gibbs serbest enerji farkı (kcal/mol). İkinci sırada parantez içindeki değerler en düşük enerjili E- yilidlere, üçüncü sıradaki değerler en düşük enerjili Z- yilidlere ait aktivasyon serbest enerji değerleridir.

Köprünün reaksiyon merkezinden uzaklaşmasıyla E- ve Z- yilid arasındaki enerji farkı artmaktadır. Köprüdeki metil gruplarının varlığı E- ve Z- yilidlerin enerji farkını azda olsa azaltmış, köprünün yokluğu ise bu enerji farkını değiştirmemiştir.

Halkalı ketonlardaki köprünün varlığının aktivasyon enerjilerine olan etkileri incelendiğinde şu sonuçlar ortaya çıkmıştır: Köprünün reaksiyon merkezine yakınlığı (N, MN), E- yilidleri daha kararsız hale getirdiği ve geçiş konumu geometrisine yaklaştırdığı için aktivasyon serbest enerji değerleri, köprünün geride olduğu moleküllere kıyasla (P, MP) daha küçüktür. Köprünün yokluğu durumunda ise (H) aktivasyon bariyerinde P ve MP moleküllerine kıyasla önemli bir değişiklik olmamıştır. Köprüdeki metil süstitüsyonu aktivasyon serbest enerji bariyerlerini arttırmıştır: $E_P > E_H > E_{MP} > E_{MN} > E_N$

Dihidrofuran kapanması için, köprünün reaksiyon merkezine yakınlığı ile (N ve MN) aktivasyon bariyerleri artmıştır. Köprünün geride olduğu moleküllerin aktivasyon bariyerleri ise azalmıştır. Köprünün yokluğu durumunda ise (H) aktivasyon bariyerinde küçük bir azalma görülmüştür ($E_{MN} > E_N > E_P > E_{MP} > E_H$). Köprüdeki metil süstitüsyonu aktivasyon serbest enerji değerleri üzerinde çok az bir artışa sebep olmuştur.

Her iki kapanma mekanizması için de, yüksek enerjili yilid konformerlerinin aktivasyon enerjileri, karşılık gelen düşük enerjili yilid konformerlerinin aktivasyon enerjilerinden daha küçüktür.

1,3-dioksol oluşumu geçiş aşamaları ile E- karbonil yilidler arasındaki geometrik benzerlikler ve Cu atomuyla olefinik C4-C5 bağı arasındaki kuvvetli etkileşimler sebebiyle 1,3-dioksol kapanmasının aktivasyon bariyerleri oldukça küçüktür.

Dihidrofuran oluşumu geçiş aşamalarının geometrileri ile Z- yilidlere ait geometriler birbirlerinden uzaktır ve kapanmanın gerçekleşebilmesi için C1-C2 çift bağının uzayarak bu bağ etrafında dönmesi gerekmektedir. Bununla birlikte, C4 atomu C1 atomuna yaklaşırken ester gruplarıyla oluşan üçgen piramid geometri, ester grupları ve genişletilmiş elektron delokalizasyonu sebebiyle engellenmektedir. Ayrıca, ester grupları reaksiyon merkezinde kalabalıklık meydana getirmektedir. Dihidrofuran kapanması için oluşan bu geometrik engeller, aktivasyon enerjilerinin artmasının en büyük sebebidir.

1,3-dioksol kapanması reaksiyonları için, köprünün reaksiyon merkezinden uzaklaşmasıyla (P ve MP) reaksiyon Gibbs serbest enerji değerleri azalmıştır. Köprüdeki metil süstitüsüyonu, reaksiyonun Gibbs serbest enerji değerlerini N ve MN molekülleri için azaltmıştır. Köprünün reaksiyon merkezinden uzaklaşması durumunda (P ve MP) metil gruplarının varlığı reaksiyon serbest enerji değerlerini değiştirmemiş, köprünün yokluğu ile (H) reaksiyon serbest enerjisi artmıştır.

Dihidrofuran kapanması reaksiyonları için, köprüdeki metil süstitüsüyonu reaksiyon Gibbs serbest enerji değerlerini etkilememiştir. Köprünün reaksiyon merkezinden uzaklaşmasıyla (P ve MP) ve köprünün yokluğu durumunda (H) reaksiyon serbest enerji değerleri artmıştır.

E- yilidler için, köprünün reaksiyon merkezinden uzaklaşmasıyla yüksek enerjili yilidlerin oranları artmıştır. Köprüdeki metil süstitüsüyonu (MN ve P) yüksek enerjili yilidlerin oranını arttırmış, köprünün yokluğu E- yilidlerin oranını değiştirmemiştir.

Z- yilidler için, köprünün reaksiyon merkezinden uzaklaşmasıyla yüksek enerjili yilidlerin oranları artmıştır. Köprüdeki metil süstitüsüyonu N ve MN molekülleri için bir değişikliğe sebep olmamıştır. P ve MP molekülleri için köprüdeki metil varlığı yüksek enerjili yilidlerin oranını arttırmıştır. Köprünün yokluğu ise yüksek enerjili yilidlerin oranlarını azaltmıştır.

Bakır atomunun geçiş aşamalarındaki geometrileri bozulmuş kare düzlemsel yapıdır. Genel olarak, 1,3-dioksol kapanmalarına ait E- yilid ve karşılık gelen geçiş aşamalarında bakır atomunun geometrisi tetrahedral geometriye daha çok benzerken, dihidrofuran kapanmalarına ait Z- yilid ve geçiş aşamalarında Cu atomu daha düzlemsel bir geometriye sahiptir.

KAYNAKLAR

- [1] **Padwa, A. ve Hornbucke, S. F.**, 1991. Ylide formation from the reaction of carbenes and carbenoids with heteroatom lonepairs, *Chem. Rev.*, **91**, 263-309.
- [2] **Padwa, A. ve Austin, DJ.**, 1994. Ligand effects on the chemoselectivity of transition metal catalyzed reactions of α -diazo carbonyl compounds, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 1797-815.
- [3] **Doyle, M.P.**, 1995. Metal carbene complexes in organics synthesis: diazodecomposition-insertion and ylide chemistry, in comprehensive organometallic chemistry II, Hegedus, L.S., Ed.; Pergamon Press., New York.
- [4] **Doyle, M. P.**, 1986. Catalytic methods for metal carbene transformations, *Chem. Rev.* **86**, 919-39.
- [5] **Doyle, M.P., McKervey M.A. ve Ye T.**, 1998. Modern catalytic methods for organic synthesis with diazo compounds, John Wiley & Sons. New York.
- [6] **Tamura, Y., Mukai, C., Nakajima, N., Ikeda, M. ve Kido, M.**, 1981. Synthesis, stereochemistry and rearrangement of thioxanthen-10-io(bismethoxycarbonyl)-methanides and their 9-alkyl derivatives, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 212-217.
- [7] **Janulis, E. P., Jr. ve Arduengo, A.J.**, 1983. Structure of an electronically stabilized carbonyl ylide, **105** *J. Am. Chem. Soc.*, 5929-5930.
- [8] **Padwa A. ve Weingarten, M.D.**, 1996. Cascade processes of metallo carbenoids, **96** *Chem Rev.*, 223-270.
- [9] **Padwa, A. ve Pearson, W.H.**, 2003. Synthetic applications of 1,3-dipolar cycloaddition chemistry toward heterocycles and natural products, John Wiley & Sons : New Jersey.
- [10] **Doyle, M.P. ve Catino, A.J.**, 2003. A short stereoselectivesynthesis of (+)- and (-)-2-oxabicyclo[3.3.0]oct-6-en-3-one by intramolecular C-H insertion catalyzed by chiral dirhodium(II)carboxamidates, *Tetrahedron : Asymmetry*, **14**, 925-928.

- [11] **Depre, D., Chen, L.Y. ve Ghoetz, L.**, 2003. A short multigram asymmetric synthesis of prostanoid scaffolds, *Tetrahedron*, **59**, 6797-6812.
- [12] **Barrero, A., Oltra, J.E., Cuerva, J.M. ve Rosales, A.**, 2002. Effects of solvents and water in ti(III)-mediated radical cyclization of epoxygermacrolides. straightforward synthesis and absolute stereochemistry of (+)-3 α -hydroxyreynosin and related eudesmanolides, *J. Org. Chem.*, **67**, 2566-2571.
- [13] **Bruyere, H., Ballerau, S., Selkti, M. ve Royer, J.**, 2003. Asymmetric synthesis of 5-(1-hydroxyalkyl)-5-methyl-5H-furan-2-ones, *Tetrahedron*, **59**, 5879-5886.
- [14] **Comini, A. Forzato, C., Nitti, P., Pitacco, G. ve Valentin, E.**, 2004. Chemoenzymatic synthesis of enantioenriched 5-oxo-tetrahydro-3-furancarboxylic acid derivatives, *Tetrahedron: Asymmetry*, **15**, 617- 625.
- [15] **McKervey, M.A. ve Ye, T.**, 1994. Organic synthesis with alpha diazo carbonyl compounds, *Chem. Rev.*, **94**, 1091-1160.
- [16] **Alonso, M.E., ve Jano, P.**, 1980. The syntheses of ethoxycarbonyl-1,3-dioxoles and oxazoles from the copper catalysed thermolysis of ethyl diazopyruvate in the presence of ketones, aldehydes and nitriles, *J. Heterocyclic Chem.*, **17**, 721-725.
- [17] **Alonso, M.E., ve Chitty, A.W.**, 1981. A new convenient synthesis of trisubstitued 1,3-dioxole-4-carboxylates from methyl 2-diazo-3-oxobutyrate and aldehydes, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 4181-4184.
- [18] **Alanson, M.E., Garcia, M.D., ve Chitty, A.W.**, 1985. Synthesis of polysubstituted dioxoles from the cycloaddition of diazo dicarbonyl-compounds to aldehydes and ketnes under copper (II) catalysis, *J.Org. Chem.*, **50**, 3445-3449.
- [19] **Spencer, T.A., Villarcia, R.M., Storm, D.L., Weaver, T.D., Friary, R.J., Poster J., ve Shafer, P.R.**, 1967. Total synthesis of racemic methyl vinhaticoate, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5497-5499.
- [20] **Anac, O. ve Daut, A.**, 1997. Reactions of alpha, beta-enones with diazo compounds. 2. Synthesis of dihydrofuran derivatives, *Liebigs Ann. Recl.*, **6**, 1249-1254.

- [21] **Anac, O., Özdemir, A. ve Sezer, Ö.**, 2003. Reactions of alpha,beta-enones with diazo compounds – Part 3 On the nature of the 1,5-ring closure of alpha, beta-enone ylides, *Helv. Chim. Acta*, **86**, 290-298.
- [22] **Anac, O., Güngör, F.S., Kahveci, C. ve Cansever, M.S.**, 2004. Reactions of alpha,beta-enones with diazo compounds - Part 4. Reaction pathways from (Z)- and (E)-alpha,beta- enones with dimethyl diazomalonate, *Helv. Chim. Acta*, **87**, 408-415.
- [23] **Celik M.A., Yurtsever, M., Tüzün N.S., Güngör, F.S., Sezer O. ve Anac O.**, 2007. Metal-catalyzed cyclization reactions of carbonyl ylides: synthesis and DFT study of mechanisms, *Organometallics*, **26**, 2978-2985.
- [24] **Lu, C. D., Chen, Z. Y., Liu, H., Hu, W. H., Mi, A.Q. ve Doyle, M.P.**, 2004. A facile three-component one-pot synthesis of structurally constrained tetrahydrofurans that are t-RNA synthetase inhibitor analogues, *J. Org. Chem.*, **69**, 4856-4859.
- [25] **Jiang, B., Zhang, X. ve Luo, Z.**, 2002. High diastereoselectivity in intermolecular carbonyl ylide cycloaddition with aryl aldehyde using methyl diazo(trifluoromethyl)acetate, *Org. Lett.*, **4**, 2453-2455.
- [26] **Hamaguchi, M., Matsubora, H. ve Nagai, T.**, 2001. Reaction of vinylcarbenoids with benzaldehydes: formation of vinylcarbonyl ylides followed by ring closure to oxiranes and dihydrofurans, *J. Org. Chem.*, **66**, 5395-5404.
- [27] **Doyle, M. P., Forbes, D.C., Protopopova, M. N., Stanley, S.A., Vasbinder, M.M. ve Xavier, K.R.**, 1997. Stereocontrol in intermolecular dirhodium(II)-catalyzed carbonyl ylide formation and reactions. dioxolanes and dihydrofurans, *J. Org. Chem.*, **62**, 7210-7215.
- [28] **Huisgen, R. ve March, R.**, 1982. Three-component reactions of diazomalonate ester, benzaldehyde, and electrophilic olefins, *J. Am. Chem.Soc.*, **104**, 4953-4954
- [29] **Szabo, A. ve Ostlund N.S.**, 1982. Modern quantum chemistry, Dover Publication, New York.
- [30] **Born, M. ve Oppenheimer R.**, 1927. Quantum theory of the molecules. *Annalen der Physik Berlin*, **84**, 457-484.
- [31] **Parr, R.G., ve Yang W.**, 1989. Density-functional theory of atoms and molecules, Oxford: Clarendon Pres, Oxford.

- [32] **Roothaan, C.C.J.**, 1951. New developments in molecular orbital theory, *Reviews of Modern Physics*, **23**, 69-89.
- [33] **Koch, W., ve Holthausen, M.C.**, 2001. A chemist's guide to density functional theory, Wiley-VCH., Weinheim.
- [34] **Hohenberg, P. and W. Kohn**, 1964. Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.*, **136**, B864-B871.
- [35] **Hohenberg, P. and Kohn, W.**, 1965. Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.*, **140**, A1133 - A1138.
- [36] **Cramer, C. J.**, 1986. Essentials of computational chemistry theories and models, John Wiley & Sons., West Sussex.
- [37] **Becke, A.D.**, 1993. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *Journal of Chemical Physics*, **98**, 7, 5648-5652.
- [38] **Stephens, P.L., Devlin, F. J., Chabalowski, C.F., ve Frisch, M.J.**, 1994. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *Journal of Physical Chemistry*, **98**, 45, 11623-11627.
- [39] **Levine I.N.**, 2000. Quantum chemistry, Prentice Hall, Inc., New Jersey.
- [40] **Slater, J.C.**, 1930. Atomic shielding constants, *Physical Review*, **36**, 57-64.
- [41] **Hehre, W.J., Stewart, R.F. ve Pople, J.A.**, 1969. Self-consistent molecular-orbital methods. I. Use of Gaussian expansions of Slater-type atomic orbitals, *Journal of Chemical Physics*, **51**, 2657-2664.
- [42] **Binkley, J.S., Pople, J.A. ve Helire, W.J.**, 1980. Self-consistent molecular orbital methods. 2I. Small Split-Valence basis sets for first-row elements, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3, 939-947.
- [43] **Gordon, M.S., Binkley J.S., Pople J.A., Pietro W.J. ve Hehre W.J.**, 1982. Self-consistent molecular-orbital methods. 22. Small Split-Valence basis sets for second-row elements, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 10, 2797-2803.
- [44] **Gonzalez, C., ve Schlegel, H.B.**, 1989. An improved algorithm for reaction path following, *J. Chem. Phys.* **90**, 2154-2161.
- [45] **Gonzalez, C., ve Schlegel, H.B.**, 1990. Reaction path following in mass-weighted internal coordinates, *J. Phys. Chem.*, **94**, 5523-5527.

- [46] **Carpenter, J.E. ve Weinhold F.**, 1988. Analysis of the geometry of the hydroxymethyl radical by the “different hybrids for different spins” Natural Bond Orbital procedure, *Theochem*, **169**, 41-62.
- [47] **Carpenter, J.E.**, 1987. PhD Thesis, University of Wisconsin, Madison, WI.
- [48] **Foster, J.P. ve Weinhold, F.**, 1980. Natural Hybrid Orbitals, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7211-7218.
- [49] **Reed, A.E., ve Weinhold, F.**, 1983. Natural Hybrid Orbital analysis of near Hartree-Fock water dimer, *J. Chem. Phys.* **78**, 4066-4073.
- [50] **Reed, A.E. ve Weinhold, F.**, 1983. Natural localized molecular-orbitals, *Journal of Chemical Physics*, **83**, 1736-1740.
- [51] **Reed, A.E., Weihstock, R.B. ve Weinhold, F.**, 1985. Natural-Population Analysis, *Journal of Chemical Physics*, **83**, 735-746.
- [52] **Jensen, F.**, 1999. Introduction to computational chemistry, John Wiley & Sons, New York.
- [53] **Reed, A.E., Curtiss, L.A. ve Weinhold, F.**, 1988. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint, *Journal of Chem. Rev.*, **88**, 899-926.
- [54] **Becke, A.D.**, 1993. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories, *J. Chem. Phys.*, **98**, 1372-1377.
- [55] **Lee, C., Yang, W. ve Parr, R.G.**, 1988. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B*, **37**, 785-789.
- [56] **Ditchfield, R., Hehre, W.J. ve Pople, J.A.** 1971. Self-consistent molecular-orbital methods. IX. An extended Gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules, *J. Chem. Phys.*, **54**, 724-728.
- [57] **Hehre, W.J., Ditchfield, R., ve Pople, J.A.** 1972. Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules, *J. Chem. Phys.*, **56**, 2257-2261.
- [58] **Hariharan, P.C., ve Pople, J.A.**, 1973. Influence of polarization functions on molecular-orbital hydrogenation energies, *Theor. Chim. Acta*, **28**, 213-222
- [59] **Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Montgomery, J.A., Vreven, Jr., T., Kudin, K.**

N., Burant, J.C., Millam, J.M., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J.E., Hratchian, H.P., Cross, J.B., Adamo, C., Jaramillo, Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Ayala, P.Y, Morokuma, K., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Zakrzewski, V.G., Dapprich, S., Daniels, A.D., Strain, M.C., Farkas, O., Malick, D.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cui, Baboul, A.G. , Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I.,RMartin, . L., Fox, D.J., Keith, T., Al-Laham, M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M.,Gill, P.M.W., Johnson, B., Chen, W.,Wong, M.W., Gonzalez, C., Pople J.A. 2004. Gaussian 03, Revision C.02, *Gaussian, Inc.*, Wallingford CT.

- [60] Fraile, J.M., Garcia J.I., Martinez-Merino V., Mayoral J.A. ve Salvatella L., 2001. Theoretical insight into the mechanism of copper-catalyzed cyclopropanation reactions. Implications for enantioselective catalysis, *J Am. Chem. Soc.*, **123**, 7616-7625.
- [61] Straub, B.F., Gruber, I., Rominger, F. ve Hofmann, P., 2003. Mechanism of copper(I)-catalyzed cyclopropanation: A DFT study calibrated with copper(I) alkene complexes, *Journal of Organometallic Chemistry*, **684**, 124-143.
- [62] Rasmussen, T., Jensen, J.F., Estergaard, N., Tanner, D., Ziegler, T. ve Per-Ola Norrby P.O., 2002. On the mechanism of the copper-catalyzed cyclopropanation reaction, *Chem. Eur. J.*, **8**, 177-184.
- [63] Lippstreu, J. J. ve Straub B.F., 2005. Mechanism of enyne metathesis catalyzed by grubbs ruthenium-carbene complexes: A DFT study, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7444-7457
- [64] Cornejo, A. Fraile J.M., Garcia J.I., Gil M.J., Martinez-Merino, V., Mayoral J.A. ve Salvatella, L. 2005. Computational mechanistic studies on enantioselective pybox-ruthenium-catalyzed cyclopropanation reactions, *Organometallics*, **24**, 3448-3457.

- [65] **Straub, B.F.**, 2002, Pd(0) Mechanism of palladium-catalyzed cyclopropanation of alkenes by CH₂N₂: A DFT study, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 14195-14201.
- [66] **Arduengo, A.J. Dias, III H.V.R., Calabrese, J.C. ve Davidson, F.**, 1993. Homoleptic carbene-silver(I) and carbene-copper(I) complexes, *Organometallics*, **12**, 3405-3409.
- [67] **Raubenheimer, H.G., Cronje, S. ve Olivier, P.J.** 1995. Synthesis and characterization of mono(carbene) complexes of copper and crystal-structure of a linear thiazolinylidene compound, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **2**, 313-316.
- [68] **Raubenheimer, H.G., Cronje, S., Rooyen, P.H. van, Olivier, P.J. ve Toerien, J.G.** 1994. Synthesis and crystal-structure of a monocarbene complex of copper, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33**, 672-673.
- [69] **Badieci, Y.M. ve Warren, T.H.** 2005. Electronic structure and electrophilic reactivity of discrete copper diphenylcarbenes, *J. Organomet. Chem.*, **690**, 5989-6000.
- [70] **Dai, X. ve Warren, T.H.**, 2004. Discrete bridging and terminal copper carbenes in copper-catalyzed cyclopropanation *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 10085-10094.
- [71] **Mankad, N.P., Gray, T.G., Laitar, D.S. ve Sadighi, J.P.** 2004. Synthesis, structure, and CO₂ reactivity of a two-coordinate (carbene)copper(I) methyl complex, *Organometallics*, **23**, 1191-1193.
- [72] **Suenobu, K. ve Itagaki, M.**, 2004. Reaction pathway and stereoselectivity of asymmetric synthesis of chrysanthemate with the aratani C₁-symmetric salicylaldimine-copper catalyst, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 7271-7280
- [73] **Kirmse, W.**, 2005, Carbene complexes of nonmetals, *Eur. J. Org. Chem.*, **2**, 237-260.
- [74] **Padwa, A. ve Austin, D.J.**, 1994. Ligand effects on the chemoselectivity of transition-metal-catalyzed reactions of alfa-diazo carbonyl-compounds, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 1797-1815.

EKLER

Tablo A.1: Reaktif moleküller, tüm arayapılar ve karşılık gelen geçiş aşamaları, metal kararlı ürünler ve serbest ürünlerin mutlak enerji değerleri ve 6a, 7a ve Cu(acac) moleküllerine göre bağıl enerji değerleri

	Elektronik Enerji (Hartree)	Gibbs Enerji (Hartree)	Bağıl Elektronik Enerji (kkal/mol)	Bağıl Gibbs Enerji (kkal/mol)
6a	-604,3799800	-604,4188740		
7a	-2480,314480	-2480,368738		
7b	-2480,314239	-2480,368012		
Cu(acac)	-1985,3821120	-1985,4161210		
N₂	-109,5185300	-109,5369800		
N	-385,9030690	-385,9345940		
MN	-464,4721740	-464,5065860		
P	-464,4549050	-464,4896040		
MP	-385,8838760	-385,9155890		
H1, H2	-347,8177350	-347,8495270		
N-E1	-2866,2267160	-2866,2879290	-50,3	-34,7
N-TSE1	-2866,2258780	-2866,2850240	-49,7	-32,9
N-PE1	-2866,2488460	-2866,3080380	-64,1	-47,3
N-PE1'	-880,7861770	-880,8318030	-13,6	-9,6
N-E2	-2866,2255240	-2866,2869840	-49,5	-34,1
N-TSE2	-2866,2231000	-2866,2823950	-48,0	-31,2
N-PE2	-2866,2488830	-2866,3080020	-64,2	-47,3
N-PE2'	-880,7854570	-880,8312010	-13,1	-9,2
N-E3	-2866,2235700	-2866,2849470	-48,3	-32,8
N-TSE3	-2866,2217170	-2866,2810130	-47,1	-30,4
N-PE3	-2866,2489290	-2866,3080830	-64,2	-47,4
N-PE3'	-880,7860790	-880,8317000	-13,5	-9,5
N-Z1	-2866,2156530	-2866,2765720	-43,3	-27,6
N-TSZ1	-2866,1843650	-2866,2454570	-23,7	-8,1
N-PZ1	-2866,2559400	-2866,3162810	-68,6	-52,5
N-PZ1'	-880,8094130	-880,8557560	-28,2	-24,6
N-Z2	-2866,2106410	-2866,2721690	-40,2	-24,8
N-Z3	-2866,2090000	-2866,2710390	-39,1	-24,1
MN-E1	-2944,7954990	-2944,8592450	-50,1	-34,3
MN-TSE1	-2944,7914470	-2944,8532420	-47,5	-30,5
MN-PE1	-2944,8152610	-2944,8769550	-62,5	-45,4
MN-PE1'	-959,3517760	-959,3999840	-11,4	-7,2
MN-E2	-2944,7951100	-2944,8590600	-49,8	-34,2
MN-TSE2	-2944,7913800	-2944,8530820	-47,5	-30,4
MN-PE2	-2944,8147950	-2944,8766690	-62,2	-45,2
MN-PE2'	-959,3518740	-959,4000900	-11,5	-7,3
MN-E3	-2944,7934200	-2944,8570550	-48,7	-32,9
MN-TSE3	-2944,7901790	-2944,8521900	-46,7	-29,9
MN-PE3	-2944,8153150	-2944,8774390	-62,5	-45,7
MN-PE3'	-959,3524420	-959,4008780	-11,8	-7,8

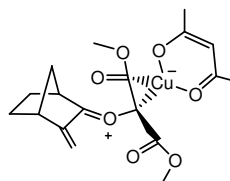
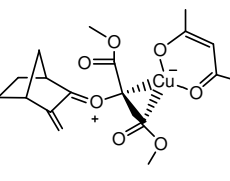
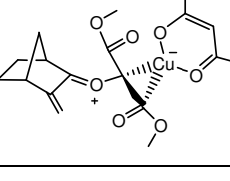
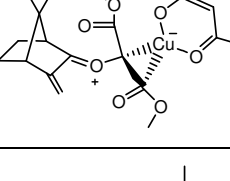
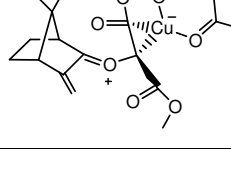
Tablo A.1'in devamı:

MN-Z1	-2944,7849280	-2944,8493880	-43,4	-28,1
MN-TSZ1	-2944,7522150	-2944,8162600	-22,9	-7,3
MN-PZ1	-2944,8235380	-2944,8864440	-67,6	-51,4
MN-PZ1'	-959,3768470	-959,4259130	-27,1	-23,5
MN-Z2	-2944,7805530	-2944,8444880	-40,7	-25,0
MN-Z3	-2944,7796550	-2944,8446540	-40,1	-25,1
P-E1	-2944,7812490	-2944,8456760	-51,9	-36,4
P-TSE1	-2944,7739700	-2944,8360760	-47,4	-30,4
P-PE1	-2944,7960780	-2944,8581420	-61,3	-44,3
P-PE1'	-959,3327240	-959,3817580	-10,3	-6,4
P-E2	-2944,7803680	-2944,8451920	-51,4	-36,1
P-TSE2	-2944,7749490	-2944,8376600	-48,0	-31,4
P-PE2	-2944,7966040	-2944,8596450	-61,6	-45,2
P-PE2'	-959,3336450	-959,3828370	-10,8	-7,1
P-E3	-2944,7782550	-2944,8429970	-50,1	-34,8
P-TSE3	-2944,7736300	-2944,8366020	-47,2	-30,7
P-PE3	-2944,7962660	-2944,8586750	-61,4	-44,6
P-PE3'	-959,3341430	-959,3833650	-11,2	-7,4
P-Z1	-2944,7582300	-2944,8240550	-37,5	-22,9
P-TSZ1	-2944,7380110	-2944,8026570	-24,8	-9,4
P-PZ1	-2944,8041240	-2944,8677190	-66,3	-50,3
P-PZ1'	-959,3785160	-959,4274000	-39,0	-35,1
P-Z2	-2944,7579600	-2944,8239750	-37,3	-22,8
P-TSZ2	-2944,7375870	-2944,8012120	-24,5	-8,5
P-PZ2	-2944,8034260	-2944,8675030	-65,9	-50,1
P-PZ2'	-959,3781100	-959,4272930	-38,8	-35,0
MP-E1	-2866,2092220	-2866,2710340	-51,3	-36,0
MP-TSE1	-2866,2035230	-2866,2635260	-47,7	-31,3
MP-PE1	-2866,2256280	-2866,2848090	-61,6	-44,7
MP-PE1'	-880,7625180	-880,8084670	-10,3	-6,9
MP-E2	-2866,2071670	-2866,2688450	-50,0	-34,7
MP-TSE2	-2866,2021530	-2866,2623220	-46,9	-30,6
MP-PE2	-2866,2250010	-2866,2849100	-61,2	-44,7
MP-PE2'	-880,7630720	-880,8091790	-11,1	-7,3
MP-Z1	-2866,1863690	-2866,2489970	-37,0	-22,2
MP-TSZ1	-2866,1668010	-2866,2279240	-24,7	-9,0
MP-PZ1	-2866,2329000	-2866,2937810	-66,2	-50,3
MP-PZ1'	-880,8076180	-880,8537060	-39,1	-35,3
MP-Z2	-2866,1845460	-2866,2476280	-35,8	-21,4
MP-TSZ2	-2866,1665180	-2866,2270900	-27,5	-8,5
MP-PZ2	-2866,2329050	-2866,2938430	-66,2	-50,4
MP-PZ2'	-880,8076190	-880,8537110	-39,1	-35,3
H-E1	-2828,1438530	-2828,2056920	-51,8	-36,5
H-TSE1	-2828,1369500	-2828,1970760	-47,5	-31,1
H-PE1	-2828,1669020	-2828,2270730	-66,3	-49,9
H-PE1'	-842,7046570	-842,7502770	-16,0	-11,8
H-E2	-2828,1418380	-2828,2037360	-50,5	-35,3
H-TSE2	-2828,1357300	-2828,1958350	-46,7	-30,3
H-PE2	-2828,1667840	-2828,2263960	-66,2	-49,5
H-PE2'	-842,7051860	-842,7511370	-16,3	-12,4
H-Z1	-2828,1220150	-2828,1838580	-38,1	-22,8

TabloA.1'in devamı:

H-TSZ1	-2828,1052490	-2828,1658820	-27,6	-11,5
H-PZ1	-2828,1794760	-2828,2402080	-74,2	-58,1
H-PZ1'	-842,7542110	-842,8000560	-47,1	-43,1
H-Z2	-2828,1186370	-2828,1825990	-36,0	-22,0
H-TSZ2	-2828,1052780	-2828,1669640	-27,6	-12,2
H-PZ2	-2828,1789260	-2828,2396370	-73,8	-57,8
H-PZ2'	-842,7535880	-842,8003490	-46,7	-43,3

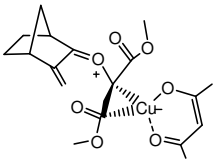
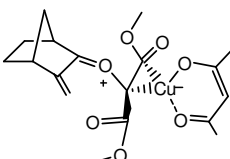
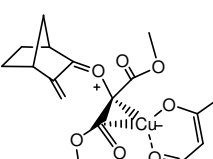
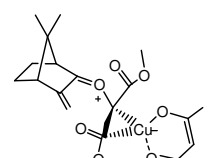
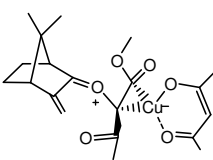
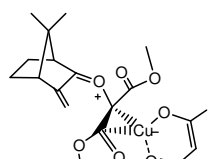
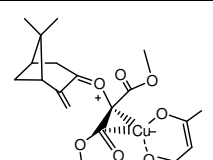
Tablo A.2: 1,3-Dioksol kapanmalarının aktivasyon Gibbs serbest enerji değerleri (kkal/mol)

E-yilid	E-yilidlere ait geometriler	E-yilidlerin aktivasyon Gibbs enerji değerleri (kkal/mol)
N-E1		1,8
N-E2		2,9
N-E3		2,4
MN-E1		3,8
MN-E2		3,8

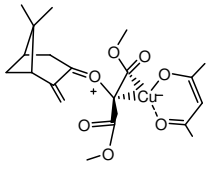
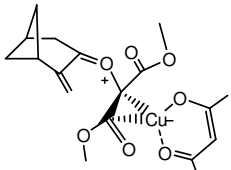
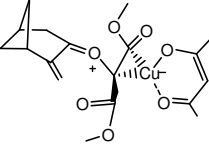
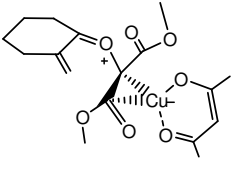
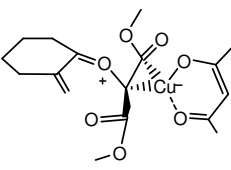
Tablo A.2'nin devamı

MN-E3		3,0
P-E1		6,0
P-E2		4,7
P-E3		4,1
MP-E1		4,7
MP-E2		4,1
H-E1		5,4
H-E2		5,0

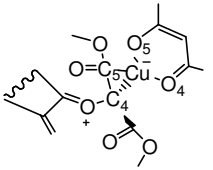
Tablo A.3: Dihidrofuran kapanmalarının aktivasyon Gibbs serbest enerji değerleri (kkal/mol)

Z-yilid	Z-yilidlere ait geometriler	Z- yilidlerin aktivasyon Gibbs enerji değerleri (kkal/mol)
N-Z1		19,5
N-Z2		17,9
N-Z3		17,6
MN-Z1		20,8
MN-Z2		19,4
MN-Z3		18,6
P-Z1		13,5

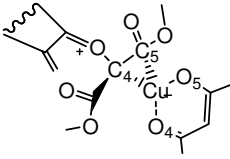
Tablo A.3'ün devamı:

P-Z2		14,3
MP-Z1		13,2
MP-Z2		12,9
H-Z1		11,3
H-Z2		9,8

Tablo A.4: 1,3-Dioksol kapanması reaksiyonuna ait C4-C5-O4-O5 dihedral açısı değerleri (°)

Model	C4-C5-O4-O5	C4-C5-O4-O5	
			
N-E1	-139,6	N-TSE1	-146,4
N-E2	146,3	N-TSE2	156,2
N-E3	147,8	N-TSE3	155,6
MN-E1	141,4	MN-TSE1	155,7
MN-E2	-140,6	MN-TSE2	-148,5
MN-E3	143,2	MN-TSE3	156,2
P-E1	-156,8	P-TSE1	-159,8
P-E2	154,9	P-TSE2	156,8
P-E3	158,3	P-TSE3	156,6
MP-E1	-155,4	MP-TSE1	-156,6
MP-E2	158,8	MP-TSE2	156,7
H-E1	155,7	H-TSE1	159,5
H-E2	157,5	H-TSE2	159,4

Tablo A.5: 1,3-Dioksol kapanması reaksiyonuna ait C4-C5-O4-O5 dihedral açısı değerleri (°)

Model	C4-C5-O4-O5	C4-C5-O4-O5	
			
N-Z1	141,9	N-TSZ1	155,1
N-Z2	-166,0	N-TSZ2	-170,1
N-Z3	-168,0	N-TSZ3	174,1
MN-Z1	141,6	MN-TSZ1	155,0
MN-Z2	-170,8	MN-TSZ2	-170,6
MN-Z3	176,3	MN-TSZ3	175,4
P-Z1	175,3	P-TSZ1	174,6
P-Z2	-167,0	P-TSZ2	-115,6
MP-Z1	174,5	MP-TSZ1	171,2
MP-Z2	-132,9	MP-TSZ2	-169,5
H-Z1	-137,3	H-TSZ1	-170,4
H-Z2	176,4	H-TSZ2	172,0

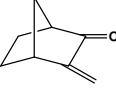
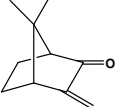
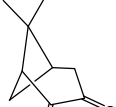
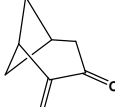
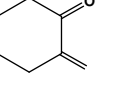
Tablo A.6: 1,3-Dioksol ve dihidrofuran kapanması reaksiyonlarının Gibbs serbest enerji değerleri (kcal/mol)

N-E1	-9,6	N-Z1	-24,6
N-E2	-9,2	N-Z2	-25,9
N-E3	-9,5	N-Z3	-26,2
MN-E1	-7,2	MN-Z1	-23,5
MN-E2	-7,3	MN-Z2	-25,2
MN-E3	-7,8	MN-Z3	-25,0
P-E1	-6,4	P-Z1	-35,1
P-E2	-7,1	P-Z2	-35,0
P-E3	-7,4		
MP-E1	-6,9	MP-Z1	-35,3
MP-E2	-7,3	MP-Z2	-35,3
H-E1	-11,8	H-Z1	-43,1
H-E2	-12,4	H-Z2	-43,3

Tablo A.7: E- ve Z- yilidlerin Boltzmann dağılımına göre 298 K sıcaklıktaki oranları

	Oranlar
N-E1 : N-E2 : N-E3	72,6 : 23,2 : 4,2
N-Z1 : N-Z2 : N-Z3	99,4 : 0,5 : 0,1
MN-E1 : MN-E2 : MN-E3	59 : 35,5 : 5,5
MN-Z1 : MN-Z2 : MN-Z3	98,4 : 1,2 : 0,4
P-E1 : P-E2 : P-E3	40,7 : 25,4 : 15,3
P-Z1 : P-Z2	58,3 : 41,7
MP-E1 : MP-E2	90,0 : 10,0
MP-Z1 : MP-Z2	88,4 : 11,6
H-E1 : H-E2	90,0 : 10,0
H-Z1 : H-Z2	97,5 : 2,5

Tablo A.8: En düşük enerjili E- ve Z-yilidler arasındaki gibbs serbest enerji farkı (ΔG (kcal/mol))

				
N	MN	P	MP	H
7,1	6,2	13,5	13,8	13,7

Tablo A.9: DBO analizi sonuçlarına göre en düşük enerjili E-yilidlerin C5-O2 ve C4-C5 bağları ile Cu atomu arasındaki kararlılaşma enerji değerleri (kkal/mol)

	N-E1	N-TSE1	MN-E1	MN-TSE1		
C5O2-Cu	8,3	-	7,9	-		
Cu-C5O2	18,5	-	13,3	-		
C4C5-Cu	-	69,7	-	70,2		
Cu-C4C5	-	46,7	-	47,5		
	P-E1	P-TSE1	MP-E1	MP-TSE1	H-E1	H-TSE1
C5O2-Cu	9,7	-	9,6	-	8,8	-
Cu-C5O2	13,8	-	12,9	-	11,6	-
C4C5-Cu	-	70,7	-	70,5	-	70,5
Cu-C4C5	-	50,5	-	51,2	-	51,2

Tablo A.10: DBO analizi sonuçlarına göre en düşük enerjili Z-yilidlerin C5-O2 bağı ve Cu atomu arasındaki kararlılaşma enerji değerleri (kkal/mol)

	N-Z1	N-TSZ1	MN-Z1	MN-TSZ1		
C5O2-Cu	9,3	9,7	9,3	9,6		
Cu-C5O2	22,6	22,4	18,0	15,5		
	P-Z1	P-TSZ1	MP-Z1	MP-TSZ1	H-Z1	H-TSZ1
C5O2-Cu	21,0	9,1	5,5	8,9	14,1	10,1
Cu-C5O2	5,2	12,8	20,2	12,1	-	17,6

ÖZGEÇMİŞ

Mehmet Ali ÇELİK 10.07.1975 yılında İstanbul Beşiktaş'ta dünyaya geldi. 1992 yılında Küçükyalı Kadir Has Lisesinden mezun oldu. Lisans eğitimini Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü'nde tamamlayarak Bölüm Birincisi ve Fakülte Birincisi olarak 1996 yılında mezun oldu. Aynı sene yüksek lisans çalışmalarına, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Bölümünde, Prof. Dr. Zekiye ÇINAR'ın Hesaplamalı Kimya araştırma grubunda başlamıştır ve 2000 yılında mezun olmuştur. 2001 yılından itibaren doktora çalışmalarını İ.T.Ü Kimya Bölümü Hesaplamalı Kimya araştırma grubunda Prof. Dr. Mine YURTSEVER danışmanlığında devam etmektedir.