

T.C
GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



MOLEKÜLER ORBİTAL TEORİSİNİN
BASİT ORGANİK BİLEŞİKLERE
UYGULANMASI

Nesrin OKUMUŞ

Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı

Doç. Dr. Ahmet KARADAĞ
2009
Her hakkı saklıdır

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MOLEKÜLER ORBİTAL TEORİSİNİN BASİT ORGANİK BİLEŞİKLERE
UYGULANMASI

Nesrin OKUMUŞ

TOKAT
2009

Her hakkı saklıdır

Doç. Dr. Ahmet KARADAĞ ıanışmanlığında, Nesrin OKUMUş tarafından hazırlanan bu çalışma 05.01.2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Bařkan: Doç. Dr. Ahmet KARADAĞ (Danışman)

İmza:

Üye: Doç. Dr. Ramazan ERENLER

İmza:

Üye: Yrd. Doç. Dr. Hatice CAN

İmza:

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Metin YILDIRIM

05.01.2009

TEZ BEYANI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdığı yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

Nesrin OKUMUŞ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MOLEKÜLER ORBİTAL TEORİSİNİN BASİT ORGANİK BİLEŞİKLERE UYGULANMASI

Nesrin OKUMUŞ

Gaziosmanpaşa Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ahmet KARADAĞ

Bu çalışmada, etilen (C_2H_4), etin (C_2H_2), formaldehit ($HCOH$), formik asit ($HCOOH$), aseton (CH_3COCH_3), metanol (CH_3OH), etanol (CH_3CH_2OH), dimetileter (CH_3OCH_3), glisin (H_2NCH_2COOH), asetonitril (CH_3CN) ve metil izosiyonat (CH_3NCO) bileşiklerinin Molekül Orbital diyagramları çizildi. Bu diyagramlar oluşturulurken molekülün Lewis yapısı belirlenerek her bir atomun melezleşme (hibritleşme) türü bulundu ve molekül orbitallerin oluşumunda bu orbitallerin etkin girişimleri dikkate alındı. Elde edilen molekül orbital diyagramları hesapsal bir kuantum kimya paket programı olan ADF (Amsterdam Density Functional) ile çizilen molekül orbital diyagramları ile karşılaştırılarak doğruluğu ispatlandı.

2009, 66 sayfa

Anahtar Kelimeler: Moleküler Orbital Teorisi, Molekül Orbital Diyagramları, Melez Orbitalleri, Organik Bileşikler.

ABSTRACT

Master Thesis

THE APPLICATION OF MOLECULAR ORBITAL THEORY TO SIMPLE ORGANIC COMPOUNDS

Nesrin OKUMUŞ

Gaziosmanpaşa University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ahmet KARADAĞ

In this study, the drawing of molecular orbital diagrams of the compounds ethylene (C_2H_4), ethyne (C_2H_2), formaldehyde ($HCOH$), formic acid ($HCOOH$), acetone (CH_3COCH_3), methanol (CH_3OH), ethanol (CH_3CH_2OH), dimethylether (CH_3OCH_3), glycine (H_2NCH_2COOH), acetonitrile (CH_3CN) and methylisocyanate (CH_3NCO) were described by determining hybridization type of each atom from the Lewis structure. The effective contribution of molecular orbitals has been considered in drawing molecular orbital diagrams. Molecular orbital diagrams have been found consistent with the diagrams theoretically obtained used ADF (Amsterdam Density Functional) which is a quantum chemistry software package.

2009, 66 pages

Key words: Molecular Orbital Theory, Molecule Orbital Diagrams, Hybrid Orbitals, Organic Compounds.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim süresince bilgi ve deneyimlerini benden esirgemeyen, her konuda ilgi ve anlayış gösteren danışman hocam Sayın Doç. Dr. Ahmet KARADAĞ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmamızın hesapsal kısmında çalışmayı kabul eden ve bu konuda bize çok büyük yardımlarda bulunan Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölüm Öğretim Üyesi sayın Yrd. Doç. Dr. Hatice CAN'a çok teşekkür ederim.

Çalışmalarında ve her konuda yardımlarını benden esirgemeyen Öğr. Gör. Ayşegül ŞENOCAK'a ve doktora öğrencisi Şengül ASLAN'a teşekkür ederim.

Yüksek Lisans eğitimim boyunca, maddi ve manevi her konuda yanımda olan Cumhuriyet Üniversitesi Kimya Bölümü Araş. Gör. Ebru ŞAHİN'e çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca bana sürekli sevgi ve destek veren aileme sonsuz teşekkür ediyorum.

Nesrin OKUMUŞ

05.01.2009

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler
eV

Açıklama
elektrovolt

Kısaltmalar

ADF

Açıklama
Amsterdam Density Functional

BMO

Bağ moleküler orbital

BYMO

Bağ yapmayan moleküler orbital

DBT

Değerlik bağ teorisi

DTEÇİK

Değerlik tabakası elektron çifti itmesi kuramı

KAT

Kristal alan teorisi

KBMO

Karşı bağ moleküler orbital

LAT

Ligand alan teorisi

MO

Molekül orbital

MOED

Moleküler orbital enerji diyagramları

MOT

Moleküler orbital teorisi

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
TABLOLAR DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1 Moleküler Orbital Teorisinin Tarihçesi	4
2.2.Moleküler Orbital Teorisi	4
2.2.1. Atomik Orbitallerin Etkileşimi	5
2.2.2. İki Atomlu Moleküllerde Orbital Örtüşmeleri ve Moleküler Orbitaller	7
2.2.3. Moleküler Orbital Enerji Diyagramları (MOED)	10
2.2.4 AX _n Tipi ve Çok Atomlu Karmaşık Moleküllerde Molekül Orbital Enerji Diyagramları	13
3. MATERYAL ve YÖNTEM	15
3.1. Materyal	15
3.2. Yöntem	15
3.2.1. Hesapsal Yöntemler	16
3.2.2. Geometrik Optimizasyonlar	16
3.2.3. Enerji Hesaplamaları	16
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	17
4.1. MO Diyagramları	17
4.1.1. Formaldehit	17
4.1.2. Etilen	21
4.1.3. Etin	25
4.1.4. Formik Asit	29
4.1.5. Aseton	34
4.1.6. Metanol	38
4.1.7. Etanol	41
4.1.8. Dimetileter	45
4.1.9. Glisin	50
4.1.10. Asetonitril	55
4.1.11. Metilzosiyanat	59
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	63
KAYNAKLAR	65
ÖZGEÇMİŞ	66

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 2.2.1.	Atomik orbitaller arasındaki örtüşmeler.....	7
Şekil 2.2.2.1.	A ₂ ve AB tipi moleküllerde s-s örtüşmelerinden oluşan Molekül orbitalleri. (B daha elektronegatif sayılmıştır.).....	8
Şekil 2.2.2.2.	A ₂ ve AB tipi moleküllerde s-p örtüşmelerinden oluşan molekül orbitalleri.....	8
Şekil 2.2.2.3.	A ₂ ve AB tipi moleküllerde p-p örtüşmelerinden oluşan molekül orbitalleri.....	9
Şekil 2.2.3.1.	H ₂ molekülünün MO diyagramı	11
Şekil 2.2.3.2.	Karbonil molekülünün (a) Lewis yapısı (b) MO diyagramı.....	12
Şekil 4.1.1.1.	H ₂ CO'nun bağ oluşumu.....	17
Şekil 4.1.1.2.	Formaldehit'in MO diyagramı.....	17
Şekil 4.1.1.3.	Formaldehit'in birleştirilmiş MO diyagramı.....	18
Şekil 4.1.1.4.	Formaldehit'in ADF programında çizilmiş MO diyagramı.....	19
Şekil 4.1.2.1.	C ₂ H ₄ 'ün bağ oluşumu.....	21
Şekil 4.1.2.2.	Etilen'in MO diyagramı.....	21
Şekil 4.1.2.3.	Etilen'in birleştirilmiş MO diyagramı.....	22
Şekil 4.1.2.4.	Etilen'in ADF programında çizilmiş MO diyagramı.....	23
Şekil 4.1.3.1.	C ₂ H ₂ 'ün bağ oluşumu.....	25
Şekil 4.1.3.2.	Etin'in MO diyagramı.....	25
Şekil 4.1.3.3.	Etin'in birleştirilmiş MO diyagramı.....	26
Şekil 4.1.3.4.	Etin'in ADF programında çizilmiş MO diyagramı.....	28
Şekil 4.1.4.1.	HCOOH'ün bağ oluşumu.....	29
Şekil 4.1.4.2.	Formik asit'in MO diyagramı.....	29
Şekil 4.1.4.3.	Formik asit'in birleştirilmiş MO diyagramı.....	31
Şekil 4.1.4.4.	Formik asit'in ADF programında çizilmiş MO diyagramı.....	32
Şekil 4.1.5.1.	CH ₃ COCH ₃ 'ün bağ oluşumu.....	34
Şekil 4.1.5.2.	Aseton'un MO diyagramı.....	34
Şekil 4.1.5.3.	Aseton'un birleştirilmiş MO diyagramı.....	36
Şekil 4.1.5.4.	Aseton'un ADF programında çizilmiş MO diyagramı.....	37
Şekil 4.1.6.1.	CH ₃ OH 'ın bağ oluşumu.....	38
Şekil 4.1.6.2.	Metanol'ün MO diyagramı.....	38
Şekil 4.1.6.3.	Metanol'ün birleştirilmiş MO diyagramı.....	40
Şekil 4.1.7.1.	Etanol'ün bağ oluşumu.....	41
Şekil 4.1.7.2.	Etanol'ün MO diyagramı.....	41
Şekil 4.1.7.3.	Etanol'ün birleştirilmiş MO diyagramı.....	43
Şekil 4.1.7.4.	Etanol'ün ADF programında çizilmiş MO diyagramı.....	44
Şekil 4.1.8.1.	CH ₃ OCH ₃ 'ün bağ oluşumu.....	45
Şekil 4.1.8.2.a.	Dimetileter'in MO diyagramı.....	45
Şekil 4.1.8.2.b.	Dimetileter'in MO diyagramı.....	46
Şekil 4.1.8.3.	Dimetileter'in birleştirilmiş MO diyagramı.....	47
Şekil 4.1.8.4.	Dimetileter'in ADF programında çizilmiş MO diyagramı.....	48
Şekil 4.1.9.1.	H ₂ NCH ₂ COOH'in bağ oluşumu.....	50
Şekil 4.1.9.2.	Glisin'in MO diyagramı.....	51

Şekil 4.1.9.3.	Glisin'in birleştirilmiş MO diyagramı.....	52
Şekil 4.1.9.4.	Glisin'in ADF programı tarafından çizilmiş MO diyagramı.....	54
Şekil 4.1.10.1.	CH_3CN 'nin bağ oluşumu.....	55
Şekil 4.1.10.2.	Asetonitril'in MO diyagramı.....	55
Şekil 4.1.10.3.	Asetonitril'in birleştirilmiş MO diyagramı.....	57
Şekil 4.1.10.4.	Asetonitril'in ADF programı tarafından çizilmiş MO diyagramı.....	58
Şekil 4.1.11.1.	CH_3NCO 'nun bağ oluşumu.....	59
Şekil 4.1.11.2.	Metilzosiyanat'ın MO diyagramı.....	59
Şekil 4.1.11.3.	Metilzosiyanat'ın birleştirilmiş MO diyagramı.....	61
Şekil 4.1.11.4.	Metilzosiyanat'ın ADF programı tarafından çizilmiş MO diyagramı.....	62

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo		<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1.	Bazı elementlerin değerlik orbital enerjileri (ev)	7
Tablo 4.1.1.1.	Formaldehit'in girişim yapan orbitalleri.....	20
Tablo 4.1.1.2.	Formaldehit'in atomlar arası bağ uzunlukları.....	20
Tablo 4.1.2.1.	Etilen'in girişim yapan orbitalleri.....	24
Tablo 4.1.2.2.	Etilen'in atomlar arası bağ uzunlukları.....	24
Tablo 4.1.3.1.	Etin'in girişim yapan orbitalleri.....	27
Tablo 4.1.3.2.	Etin'in atomlar arası bağ uzunlukları.....	27
Tablo 4.1.4.1.	Formik asit'in girişim yapan orbitalleri.....	33
Tablo 4.1.4.2.	Formik asit'in atomlar arası bağ uzunlukları.....	33
Tablo 4.1.5.1.	Aseton'un girişim yapan orbitalleri.....	35
Tablo 4.1.5.2.	Aseton'un atomlar arası bağ uzunlukları.....	35
Tablo 4.1.6.1.	Metanol'ün girişim yapan orbitalleri.....	39
Tablo 4.1.6.2.	Metanol'ün atomlar arası bağ uzunlukları.....	39
Tablo 4.1.7.1.	Etanol'ün girişim yapan orbitalleri.....	42
Tablo 4.1.7.2.	Etanol'ün atomlar arası bağ uzunlukları.....	43
Tablo 4.1.8.1.	Dimetileter'in girişim yapan orbitalleri.....	49
Tablo 4.1.8.2.	Dimetileter'in atomlar arası bağ uzunlukları.....	49
Tablo 4.1.9.1.	Glisin'in girişim yapan orbitalleri.....	53
Tablo 4.1.9.2.	Glisin'in atomlar arası bağ uzunlukları.....	53
Tablo 4.1.10.1.	Asetonitril'in girişim yapan orbitalleri.....	56
Tablo 4.1.10.2.	Asetonitril'in atomlar arası bağ uzunlukları.....	56
Tablo 4.1.11.1.	Metilzosiyanat'ın girişim yapan orbitalleri.....	60
Tablo 4.1.11.2.	Metilzosiyanat'ın atomlar arası bağ uzunlukları.....	60

1.GİRİŞ

1962'den önce Anorganik Kimya terimi genel kimya ile eşanlamlı olarak kabul ediliyordu, sonrasında Amerika Kimya Birliği (American Chemical Society) tarafından anorganik kimya dergisinin çıkarılmasıyla anorganik kimya alanı resmi bir kimya dalı olarak kabul edilmiştir. Organik ve anorganik dalları bir araya getiren ve anorganik kimya disiplini içerisinde yer bulan organometal bileşikler de göz önünde bulundurulursa; anorganik kimya, karbon da dahil bütün elementlerin kimyası olarak tanımlanabilir ve bileşiklerin yapılarını, kimyasal-fiziksel özelliklerini, tepkime verme eğilimlerini inceleyen bir bilim dalı olarak görülebilir.

Başlangıçta kimyacılar bilmedikleri bileşikleri çalışmışlar, çeşitli bileşikleri elde etmeyi öğrenmişler ve bunları o zamanki bilgileriyle açıklamışlardır. Werner, Jorgensen ve diğer bilim insanları tarafından yapılmış sentezlerle bileşiklerin yapıları incelenmiş ve bu yapıların aydınlanması için çeşitli teoriler geliştirilmiştir.

Anorganik kimya, bileşik ve komplekslerin yapılarını açıklamak amacıyla ortaya atılan bağlanma teorilerine büyük oranda yer vermektedir. Bunlardan ilki olan Lewis kuramı ile kimyasal bağın niteliğinin anlaşılmasında belirli bir yol kat edilmesine karşın, bazı eksiklikleri de vardır. Örneğin, Lewis kuramıyla metallerin elektrik iletkenliği ve yarı iletkenlerin özellikleri açıklanamaz. Ayrıca bu kuram, tek elektronlu taneciklerin yapılarını ve tek bir molekül yapısıyla gösterilemeyen (rezonans) yapıları açıklamada yetersiz kalmıştır. Lewis kuramı, molekül yapılarının belirlenmesinde büyük bir kolaylık sağlar. Bir Lewis yapısı hızlı bir şekilde yazılabilir (Petrucci ve ark., 2002). Lewis kuramının tek başına başarılı olamadığı durumlarda diğer kimyasal bağ teorilerinden yararlanılır. Kimyasal bağlanmayı daha iyi açıklamak için ortaya atılan iki önemli teori daha vardır: Değerlik Tabakası Elektron Çifti İtmesi Kuralı (DTEÇİK) ve Değerlik Bağ Teorisi (DBT).

DTEÇİK, elektron çiftleri arasındaki elektrostatik itmeye dayanarak molekül geometrisini önermede kullanılan çok basit bir yöntem olup, molekül geometrisini açıklamada oldukça başarılı olmuştur. Yöntem, esas olarak bir merkezi atom ve

çevresindeki elektron çiftlerinin birbirini en az etkiledikleri konumlara yerleştiğini var saymıştır. Yöntemde, moleküller değerlik tabakası elektron çifti sayısına göre sınıflandırılır. Bağa katılmayan elektron çiftleri ve çoklu bağ etkisi göz önüne alınarak molekül geometrisi belirlenmekte ve bunlar fazla yer kapladığından bağ açılarının küçülmelerine neden olmaktadır. Ancak, bu yöntem bağ enerjileri ve bağ uzunlukları hakkında nicel bilgi vermemektedir.

Diğer teori olan DBT’de ise *s*, *p* ve *d* atom orbitalleri ve bu orbitallerin bir karışımı olan melez orbitaller temel alınmaktadır. Bu yöntemde, orbitallerin örtüşmesi sonucu kimyasal bağ oluşur. Örtüşme sonucunda yapı, daha kararlı olmaktadır. Bunun nedeni girişim yapan iki çekirdek arasındaki elektron yoğunluğunun artmasıdır. Artan elektron yoğunluğu negatif bir yük yoğunluğu olup, pozitif yüklü çekirdekler tarafından kuvvetli olarak çekilir ve oluşan molekül orbitallerin enerjilerinin azalmasına neden olmaktadır. Yani bağ yapmış atomların enerjisi, bağ yapmamış atomlarınkine oranla daha düşüktür. Sonuç olarak, çekirdekler arasındaki elektron yoğunluğunun artmasıyla kimyasal bağ oluşur. DBT, bağ oluşumu için lokalize bir elektron modeli öngörür. Yani, içteki elektronlar ve ortaklanmamış değerlik elektron çiftleri, tıpkı bağ yapmadan önce de olduğu gibi orbital konumlarını korur, bağ yapan elektronların yük yoğunluğu orbital örtüşmesinin meydana geldiği bölgede yoğunlaşır (Petrucci ve ark., 2002).

Pauling (1929)’in DBT’yi geliştirdiği dönemde H. Bethe tarafından Kristal Alan Teorisi (KAT) önerilmiştir. Bu teori, 1950 yılından itibaren Kimyacılar tarafından kullanılmaya başlanmıştır. KAT, metal katyonu ile noktasal negatif yükler olarak düşünülen ligantlar arasındaki elektrostatik çekim etkisine dayanmakta ve bağlar tamamen iyonik olarak kabul etmektedir. Bu yaklaşımla, koordinasyon bileşiklerin şekli, spektrumları ve manyetik özellikleri başarılı bir şekilde açıklanırken, ligantların dönör özelliklerine göre oluşturulan spektrokimyasal seri, orbital örtüşmelerine yer vermediğinden dolayı bulut genişlemesi (nefouløstetik etki) etkisi ve metal ile ligant arasındaki π -etkileşimi açıklanamamaktadır (Ölmez ve Yılmaz, 2004). KAT’tan daha kapsamlı olan ve orbital örtüşmelerini göz önünde bulundurarak kompleks bileşiklerde bağları kovalent kabul eden Moleküler Orbital Teorisi (MOT) bu sorunlara açıklık getirmiştir. Günümüzde hala geçerliliğini koruyan, koordinasyon bileşiklerde hem iyonik hem de kovalent

etkileşime yer vererek kristal alan ve moleküler orbital teorilerinin açıklayabildiklerini tek başına izah edebilen Ligand Alan Teorisi (LAT) Griffith ve Orgel tarafından nitel olarak geliştirilmiştir.

Bu çalışmada, C_2H_4 , C_2H_2 , $HCOH$, $HCOOH$, CH_3COCH_3 , CH_3OH , CH_3CH_2OH , CH_3OCH_3 , H_2NCH_2COOH , CH_3CN ve CH_3NCO bileşiklerinin uygun Lewis yapıları yazılıp moleküllerdeki her atomun melezleşme türü ve bu orbitallerin etkin girişimleri göz önüne alınarak molekül orbital diyagramlarının çizilmesi amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Moleküler Orbital Teorisinin Tarihçesi

Moleküler Orbital Teorisi, Friedrich Hund, Robert Mulliken, John C. Slater, ve John Lennard-Jones'ın (1927)'de birlikte yaptıkları çalışmalarla geliştirildi (Coulson, Charles, 1952). MOT, ilk olarak Hund-Mulliken teorisi olarak adlandırılmıştır (Robert Mulliken's 1966). Orbital kelimesi ilk kez 1932 de Mulliken tarafından kullanıldı. 1933 itibariyle, MOT geçerli ve kullanışlı bir teori olarak kabul edildi (Lennard-Jones, 1929). İlk nicel MOT kullanımı 1929'da Lennard-Jones'un makalesinde yer almıştır (Hückel, 1934). Moleküler orbital dalga fonksiyonunun ilk hesaplanması 1938'de Charles Coulson tarafından H_2 molekülü üzerinde yapılmıştır (Coulson, 1938).

1950 itibariyle, molekül orbitalleri dalga fonksiyonu olarak tanımlanmıştır (Hall, ve arkadaşları 1950). Moleküler hesaplamalarda, Roothaan denkleminin yol göstermesiyle atomik orbital temellerine göre molekül orbitalleri genişletilmiştir. Bu başlangıç gelişmelerin çoğu kuantum kimya metotlarının gelişmesine yol açmıştır. Şimdilerde bu gelişmelere paralel olarak, moleküler orbital teorisi, özellikle deneysel olarak türetilen parametrelerin kullanıldığı yarı-deneysel kuantum kimya metotlarına uygulanmıştır (Jensen, 1999).

2.2 Moleküler Orbital Teorisi

Kimyasal bağlanma ve bu bağlanma sonucunda oluşan kimyasal türlerin, gözlenen özelliklerini açıklamada kuantum mekaniğine dayalı iki temel yaklaşımdan biride moleküler orbital teoremidir. Moleküler orbital teorisi sadece atomlar arasındaki bağları değil aynı zamanda bütün moleküllerin çekirdekteki hareketlerini inceler (Daintith, 2004). Moleküler orbital teorisine göre, molekülü oluşturan atom orbitalleri etkileşerek kendi özelliklerini yitirir ve moleküle özgü orbitaller oluşturmaktadır. Moleküler orbitaller olarak adlandırılan bu orbitaller, atomik orbitallerin doğrusal birleşiminden

oluşurlar. Molekülün elektronları bu orbitallerde yer almaktadır ve molekülün tamamına ait olduğu kabul edilmektedir (Ölmez ve Yılmaz, 2004; Kaya, 2008).

MO teoreminde atom çekirdekleri denge konumlarında iken atom orbitallerinin olduğu varsayılır. Molekül orbitalleri, atom orbitallerine benzer şekilde dalga fonksiyonları ile tanımlanabilir ve farklı enerji değerlerine, farklı şekillere sahip olabilir. Molekül orbitallerin sayısı, kendilerini oluşturan atom orbitallerin sayısına eşittir. Atom orbitallerinin elektron dizilişinde kullanılan Pauli ilkesi ve Hund kuralı, elektronların molekül orbitallerine dağılımına da uygulanır. Bu ilkelere göre bir molekül orbitalinin en fazla zıt spinli iki elektron alabilir. Elektronlar önce en düşük enerjili molekül orbitaline yerleşir. Eş enerjili molekül orbitalleri varsa önce elektronlar bunlara paralel spinli olarak birer birer dolar. Açısal kuantum sayısına bağlı olarak atom orbitallerinin s , p , d ve f ile adlandırılmalarına benzer şekilde, molekül orbitalleri de σ , π , δ ,... ile gösterilir (Özkar Tunalı, 1999).

2.2.1 Atomik Orbitallerin Etkileşimi

Moleküler orbital teorisi, atomik orbitallerin etkileşmesinden iki tür orbitalin oluştuğunu öngörmektedir. Bunlar bağ molekül orbitali ve karşı bağ molekül orbitalleridir (Karacan, Gürkan, 2002). Orbitaller aralarında etkin bir etkileşim yapabilmeleri için üç temel koşulu sağlamaları gerekmektedir:

- a) Atomlar, orbitallerin etkileşmesini sağlayacak bir mesafede birbirine yaklaşmalıdır.
- b) Orbitallerin enerjileri eşit ya da birbirlerine yakın olmalıdır. Orbitallerin enerjileri birbirine ne kadar yakın ise etkileşme o kadar güçlü olur. Örneğin, HF molekülünün oluşumunda hidrojenin $1s$ atom orbitali ile florun $2p$ molekül orbitali etkileşir. Çünkü Tablo 2.1. de görüldüğü gibi, hidrojenin $1s$ atom orbitalinin enerjisi, florun $2p$ molekül orbitaline daha yakındır. Ayrıca çizelgedeki verilerden daha elektronegatif atomun değerlik orbitallerinin daha düşük enerjili olduğu görülmektedir. Bu, bir enerji diyagramında daha

elektronegatif atomun değerlik orbitallerinin daha düşük enerjili olarak çizilmesi gerektiğini göstermektedir.

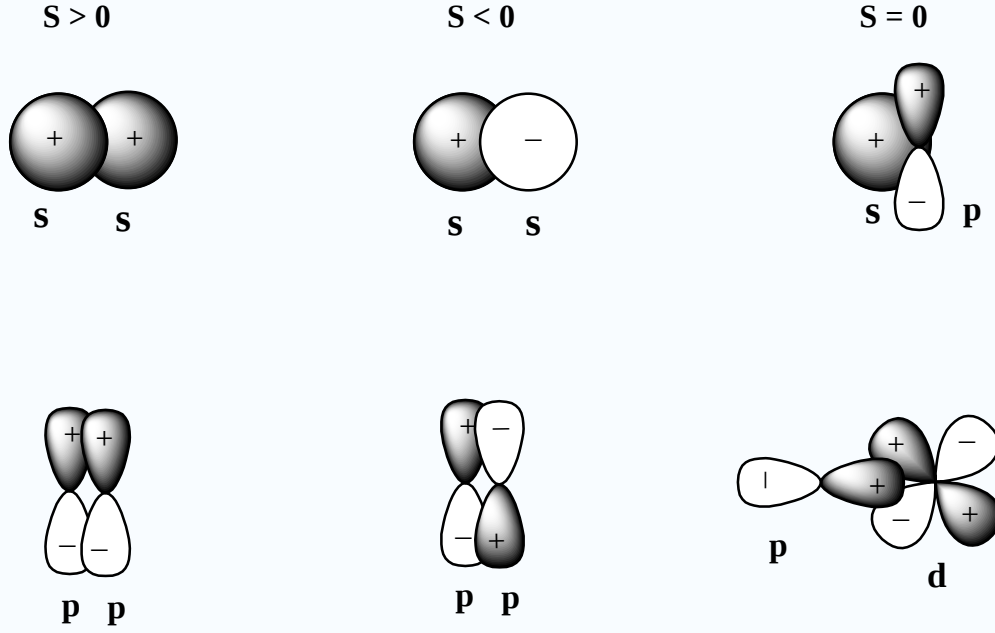
- c) Atomik orbitallerin örtüşme integrali sıfırdan farklı olmalıdır. Atomik orbitallerin dalga fonksiyonları ϕ_1 ve ϕ_2 olmak üzere, örtüşme integrali

$$S = \int \phi_1 \phi_2 d\tau \quad (2.1)$$

bağıntısı ile verilir. Örtüşme integralinin sıfırdan farklı olup olmadığı, integralin işaretinden öngörülebilir. Örtüşen orbitallerin loplari aynı işaretli ise integralin işareti pozitif, farklı işaretle ise negatiftir. Bunlarda pozitif örtüşme ve negatif örtüşme diye adlandırılır. İki durum içinde örtüşme integrali sıfırdan farklıdır. Eğer bir orbital, diğeri bir orbitalin zıt işaretli iki lobu ile eşit oranda örtüşüyor ise, örtüşme integrali sıfırdır. Bazı orbitaller arasındaki örtüşmeler Şekil 2.2.1.'de görölmektedir.

Tablo 2.1. Bazı elementlerin değeriik orbital enerjileri (eV).

Element	1s	2s	2p	3s	3p	4s
H	-13.6					
Li		-5.5				
Be		-9.3				
B		-14.0	-8.3			
C		-19.5	-10.7			
N		-25.5	-13.1			
O		-32.4	-15.9			
F		-46.4	-18.7			
Mg				-7.7		
Al				-11.3	-6.0	
Si				-15.0	-7.8	
P				-18.7	-10.0	
S				-20.7	-12.0	
Cl				-25.3	-13.7	
K						-4.3



Şekil 2.2.1. Atomik orbitaller arasındaki örtüşmeler

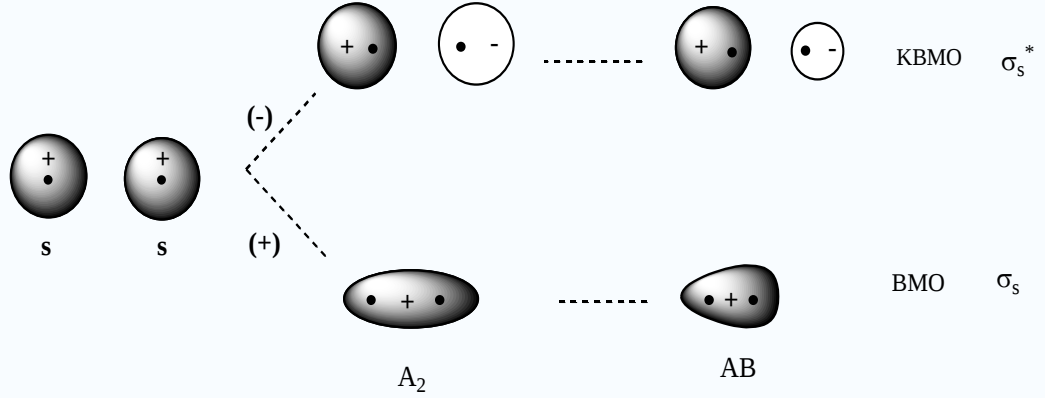
Pozitif örtüşmede çekirdekler arasındaki bölgede elektron bulunma olasılığı vardır. Bu durum çekirdekleri birbirine yaklaştıracı bir etki yaptığını gösterir. Bu nedenle pozitif örtüşmede oluşan moleküler orbitale “Bağ Moleküler Orbital” (BMO) denir. Negatif örtüşmede, çekirdekler arasındaki bölgede düğüm düzlemi oluşur. Bu çekirdekleri birbirinden uzaklaştıracı etki göstererek negatif örtüşmede oluşan molekül orbitallerine “Karşı Bağ Moleküler Orbital” (KBMO) denir. Örtüşmenin sıfır olduğu durumlarda atomik orbitaller etkileşmez ve olduğu gibi kalır. Bu moleküler orbitaller ise “Bağ Yapmayan moleküler orbital” (BYMO) olarak tanımlanır (Ölmez, Yılmaz, 2004; Kaya, 2008).

2.2.2 İki Atomlu Moleküllerde Orbital Örtüşmeleri ve Moleküler Orbitaller

A_2 ve AB tipi moleküllerde orbital örtüşmeleri;

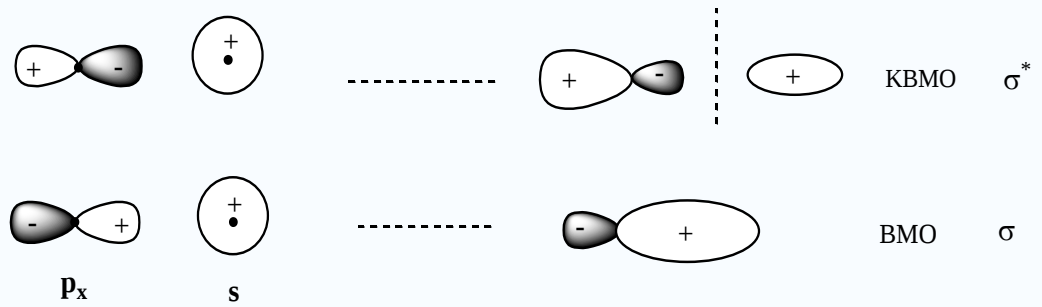
- a. s-s örtüşmeleri:** Bu örtüşmede, iki s orbitalinin etkileşmesiyle bir bağ ve karşı bağ olmak üzere iki moleküler orbital oluşur (Şekil 2.2.2.1). A_2 tipi moleküllerde moleküler orbitaller iki çekirdeğe göre simetrik iken, AB tipi moleküllerde ise bağ moleküler

orbitaller daha çok elektronegatif atom üzerinde, karşı bağ molekül orbitaller ise daha çok elektropozitif atom üzerinde yoğunlaşır. AB tipi moleküllerin bu özelliği, diğer tüm örtüşmelerde de aynıdır.



Şekil 2.2.2.1. A_2 ve AB tipi moleküllerde s-s örtüşmelerinden oluşan molekül orbitalleri (B daha elektronegatif kabul edilmiştir).

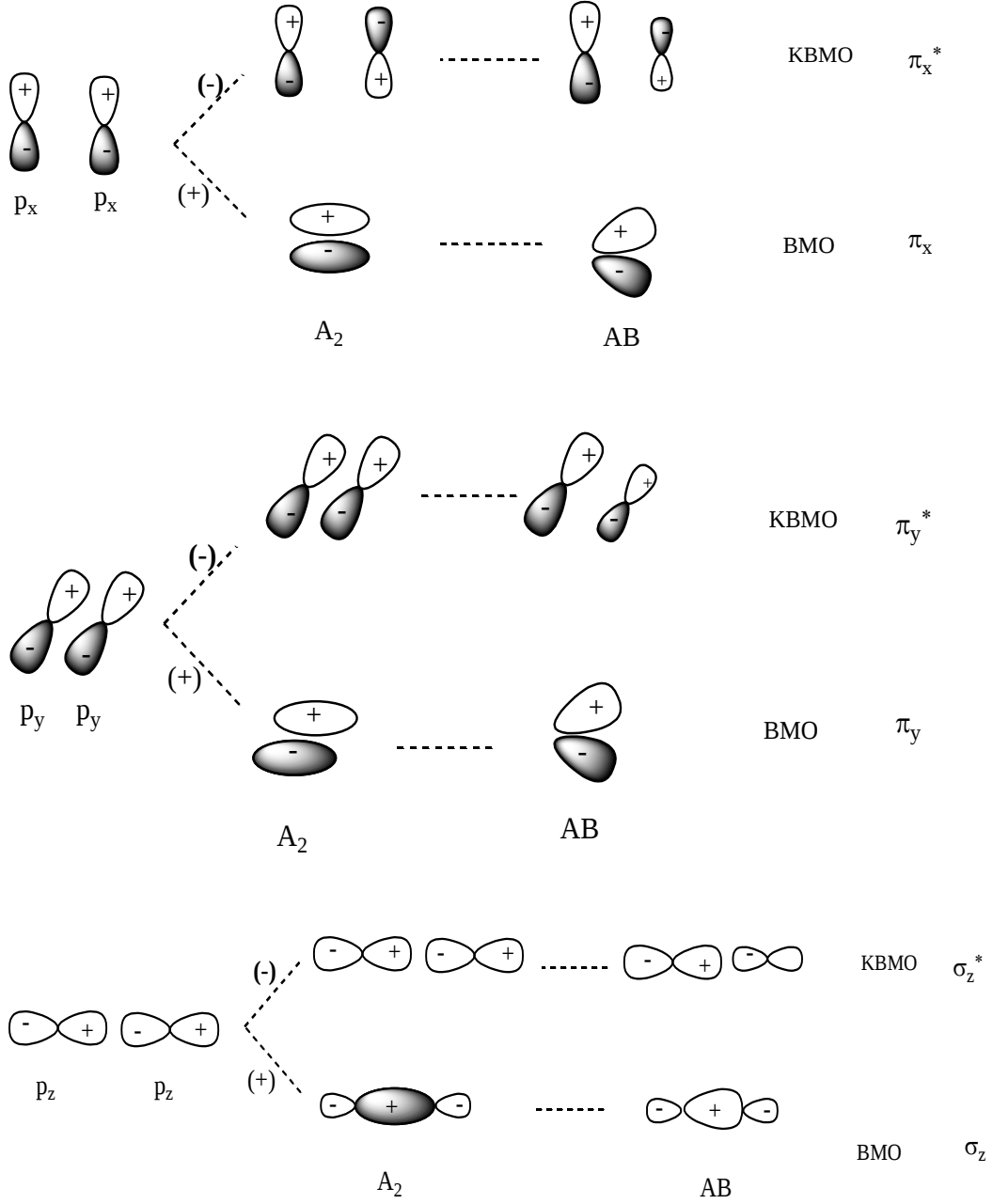
- b. s-p örtüşmesi:** s ve p orbitallerinin aynı düzlem doğrultusunda karşılaşmaları ve örtüşmeleri sonucunda, örtüşen çekirdekler aynı işaretli ise çekirdekler arasında elektron yoğunluğu artar ve BMO oluşur. Örtüşen çekirdekler ters işaretli ise çekirdekler arası elektron yoğunluğu azalır ve KBMO oluşur(Şekil 2.2.2.2).



Şekil 2.2.2.2. A_2 ve AB tipi moleküllerde s-p örtüşmelerinden oluşan molekül orbitalleri.

- c. p-p örtüşmesi:** p orbitalleri Kartezyen koordinatlarla tanımlandığından, p-p örtüşmeleri için Kartezyen koordinat sistemine gerek vardır. İki atomlu

moleküllerde bağ ekseninden geçen eksen ana simetri eksenidir. Bu eksen z eksenidir. Şekil 2.2.2.3.'deki p - p örtüşmeleri verilmiştir.



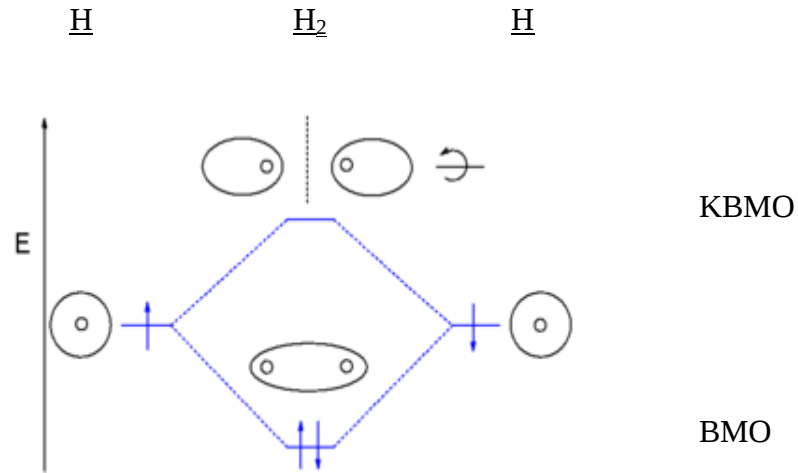
Şekil 2.2.2.3. A_2 ve AB tipi moleküllerde p - p örtüşmelerinden oluşan molekül orbitalleri.

2.2.3 Moleküler Orbital Enerji Diyagramları (MOED)

MOED, bir molekülün moleküler orbitallerinin artan enerjilerine göre sıralanmasıyla oluşturulan diyagramlardır. Molekül orbital enerji diyagramında genellikle merkezi atomun enerji düzeyleri genellikle molekül orbitallerin sağ tarafında, merkezi atoma bağlı diğer atomlar ise sol tarafta yer alır (birleştirilmiş MO diyagramları için). Moleküler orbitallere elektronlar, atomik orbitallerde olduğu gibi Aufbau ilkesi, Pauli ilkesi ve Hund kuralına göre yerleşir. Orbitaller birer çizgi ile elektronlar aşağı-yukarı yönlü oklarla gösterilir. Molekül orbitallerdeki elektron sayısı atom orbitallerindeki elektronların toplamı kadardır. Molekülün elektron dizilişini yazabilmek için önce molekül orbitallerin enerji sıralamasını bilmek gerekir. Bu enerjilerin sıralamasında genel kurallar şöyledir;

- a. Belirli bir örtüşmeden oluşan bağ moleküler orbitalleri, karşı bağ molekül orbitallerinden daha düşüktür.
- b. Molekül orbitallerinin enerjisi onu oluşturan atom orbitallerin enerjisine bağlıdır. Burada ana etken molekül orbitalleri oluşturan atom orbitallerin bulunduğu alt kabuğun enerji düzeyidir. Örneğin; $2s$ - $2s$ örtüşmesinden oluşan σ_{2s} ve σ_{2s}^* , $2p$ - $2p$ örtüşmesinden oluşan σ_z , π_x , π_y , σ_z^* , π_x^* , π_y^* dan daha düşüktür. Yani σ_{ss} , orbitallerinin enerjisi σ_{pp} molekül orbitallerin enerjisinden daha düşüktür.
- c. σ etkileşimi, π etkileşiminden daha kuvvetlidir. Bu nedenle aynı atom orbitallerinden türetilen σ molekül orbitallerinin enerjisi, π molekül orbitallerinin enerjisinden daha düşüktür. Yani aynı alt kabuktaki orbitallerden oluşan moleküler orbitallerin enerji sıralaması genellikle $\sigma < \pi < \pi^* < \sigma^*$ şeklindedir.
- d. Bağ yapmayan molekül orbitallerin enerjisi, atom orbitallerinin enerjisi ile hemen hemen aynıdır. Sadece elektronegatif atomlarda s ve p orbitallerinin arasındaki enerji farkı arttığı için, elektronegatif atomlarda bağ yapmayan s orbitalinin enerjisi en düşük enerjili molekül orbital olarak bulunmaktadır. Aynı atom için varsa diğer bağ yapmayan molekül orbitallerin enerji atom orbital enerjisiyle aynıdır.

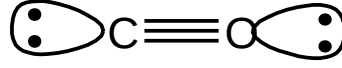
H₂ ve CO Moleküllerinin Enerji Diyagramları: H₂ molekülünde iki tane H atomunun 1s atom orbitallerinin örtüşür ve örtüşme sonucunda iki çekirdek arasında elektron bulunma olasılığı artar. Sonuçta iki çekirdek arasında bir çekim oluşarak birbirlerini bağlayıcı etki göstererek BMO oluşur. Yine bu çekirdeklerin bir düğüm düzlemi etrafında birbirlerini itmeleriyle KBMO oluşur. Bu MO diyagramı A₂ tipi moleküllere örnek verilebilir.



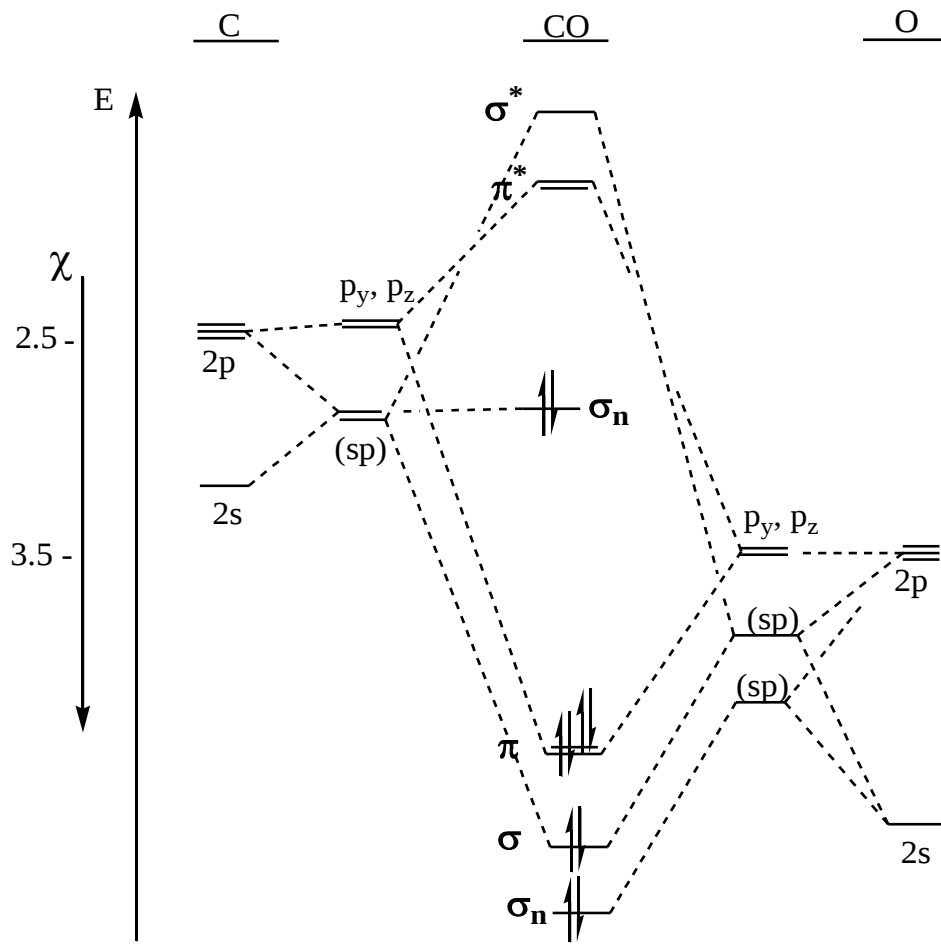
Şekil 2.2.3.1. H₂ molekülünün MO diyagramı

CO molekülünde C ve O atomunu elektronegatiflikleri birbirinden farklıdır. Bu molekülde C ve O atomlarının s, p_x, p_y, p_z orbitallerinden, karbonun 2s orbitalinin enerji düzeyi oksijenin 2p orbitallerinin enerji düzeyine daha yakın (Tablo 2.1.) ve 2s orbitalinin 2p ile örtüşmesi sıfırdan farklı olduğundan, CO molekülünde karbonun 2s orbitali ile oksijenin 2p_z orbitali etkileşerek bir bağ ve bir karşıbağ molekül orbital oluşur. Karbonun 2p_x, 2p_y orbitali ile oksijenin 2p_x, 2p_y orbitalleri etkileşerek π bağlarına ait bağ ve karşıbağ molekül orbital oluşur. Karbonun 2p_z ve oksijenin 2s orbitalleri etkileşmeye girmediğinden bağ yapmayan molekül orbital olarak davranır. Burada oksijen atomunun elektronegatifliği karbon atomunun elektronegatifliğinden büyüktür ve oksijen atomunun 2s ve 2p orbitalleri arasında enerji farkı büyüktür (Tablo 2.1.). Oksijenin 2s orbitalinin enerji değeri 2p orbitalinkine göre çok düşük olduğundan Şekil 2.2.3.2. (b) MO diyagramında bağ yapmayan en düşük enerjili molekül orbital oksijen atomun 2s atom orbitaline aittir. Karbon atomunun bağ

yapmayan molekül orbitallerin enerjisi atom orbital enerjisiyle aynıdır. Bu MO diyagramı AB tipi moleküllere örnek verilebilir.



(a)



(b)

Şekil 2.2.3.2. Karbonil molekülünün (a) Lewis yapısı (b) MO diyagramı

Yine MO enerji diyagramından karbon monoksitin bağ derecesinin üç olduğu bulunur.

$$\text{Bag Derecesi} = \frac{(\text{BMO} - \text{KBMO})}{2}$$

Bunun biri σ , diğeri ikisi π bağlarına karşı gelir. MO enerji diyagramında elde edilen bu bilgiler karbon monoksitin Lewis nokta yapısı (Şekil 2.2.3.2. (a) ile uyum içerisinde.

Bir molekülün MO enerji diyagramından molekülün kimyasal davranışı hakkında bazı bilgiler elde etmek mümkündür. Kimyasal tepkimelerin büyük bir kısmı moleküller arasında elektron alış-verişi şeklindedir (asit/baz tepkimeleri). Bu gibi tepkimelerde bir baz molekülü elektronunu dolu en yüksek enerjili molekül orbitalinden (DEYMO veya HOMO) verecektir. Yine bir asit molekülü aldığı elektronu boş en düşük enerjili molekül orbitaline (BEDMO veya LUMO) yerleştirecektir. MO enerji diyagramında CO'nun en yüksek dolu molekül orbitali (DEYMO) karbon üzerindeki bağ yapmayan σ_n olduğu, en düşük boş molekül orbitalinin (BEDMO) yine karbon üzerinde yoğunlaşmış olan π^* molekül orbitalidir. Buna dayanarak CO'nun hem lewis asit hem de lewis baz olarak karbon atomu üzerinden tepkimeye girebileceği söylenebilir. Deneysel gözlemlerde CO'nun karbon ucundan tepkimelere girdiğini göstermiştir (Özkar, Tunalı, 1999).

2.2.4 AX_n Tipi ve Çok Atomlu Karmaşık Moleküllerde Molekül Orbital Enerji Diyagramları

AX_n tipi çok atomlu moleküllerde, önce X atom orbitallerinden simetri uyumlu grup orbitalleri oluşturulur. Merkezi atomun değerlik orbitallerinin simetri türleri, karakter tablolarından bulunur. Aynı simetrik ve enerjileri birbirine yakın grup orbitali ile merkezi atomun orbitali etkileşerek bağ ve karşıbağ molekül orbitalleri elde edilir. Simetri uyumlu doğrusal bileşimlerin elde edilmesinde şu aşamalar takip edilir;

- a. Molekülün simetri nokta grubu bulunur.

- b.** AX_n tipi moleküllerde X atom orbitalleri için indirgenebilir gösterim elde edilir. Bu gösterimler gerekli bağıntılarda yerine konularak indirgenemez gösterimlere indirgenir. Burada elde edilen simetri türleri, grup orbitallerinin simetrileridir.
- c.** X atomlarının orbitalleri için orbital değişim çizelgesi oluşturulur. Simetri işlemi ile hangi orbitale dönüştüğü belirtilir.
- d.** (b) de elde edilen indirgenemez gösterimlerin her biri orbital değişim çizelgesinin her satırı ile çarpılır, satırdaki çarpımlar toplanır. Bu toplam, simetri uyumlu doğrusal bileşimdir.
- e.** (d) de elde edilen simetri uyumlu doğrusal bileşimlerine normalizasyon ve ortagonallik koşulu uygulanır.

Bu maddelerin hepsi sırayla uygulandıktan sonra AX_n tipi ve çok atomlu karmaşık yapıların MO diyagramları çizilebilir (Ölmez, Yılmaz, 2004; Kaya, 2008).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Etilen, etin, formaldehit, formik asit, aseton, metanol, etanol, dimetileter, glisin, asetonitril ve metil izosiyonat bileşikleri ve ChemDraw Ultra 8.0 programı kullanıldı.

3.2. Yöntem

Bu çalışmada kapalı formülü bilinen bazı karmaşık yapıları organik bileşiklerin MO diyagramları, AX_n tipi ve çok atomlu karmaşık moleküllerde molekül orbital enerji diyagramlarında kullanılan simetri kuralları kullanılmadan MO diyagramları çizilmeye çalışıldı. Bu yöntemde önce kapalı formülü bilinen moleküllerin uygun Lewis yapıları çizdikten sonra moleküldeki her bir atomun hibritleşme türleri ve etkin girişimleri göz önüne alınarak MO diyagramları çizildi. İzlenen yolda;

1. Molekülün uygun Lewis yapısı çizildi.
2. Moleküldeki her bir atomun hibritleşme türü bulundu.
3. Moleküldeki her atomun elektronegatiflik değerlerine göre atom orbitalleri enerji diyagramına yerleştirildi.
4. Etkin girişimlerde $s-s > s-p > p-p$ etkileşimleri dikkate alındı
5. Etkin girişimler sonucunda oluşan moleküler orbitallerin, orbital enerji sırası $\sigma < \pi < \pi^* < \sigma^*$ şeklinde olacak biçimde enerji diyagramına yerleştirildi.
6. Bağ yapmayan hibrit orbitali varsa bunun enerji diyagramındaki yeri, bulunduğu atomun elektronegatifliği göz önüne alınarak tespit edildi.

3.2.1. Hesapsal Yöntemler

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölüm'ünde ADF programı kullanılarak hesapsal olarak yapılan çalışma ile çizilen MO diyagramları, tez kapsamında çizilen MO diyagramları ile uyum içinde olduğu gözlemlendi.

3.2.2. Geometrik Optimizasyonlar

Hesaplamaları yapılan moleküllerin öncelikle minimum enerjili en kararlı haldeki geometrik yapılarının elde edilmesi gerekir. Bu amaçla, moleküllerin gaz fazında (vakumda) geometri optimizasyonları yapıldı. İlk olarak HyperChem’de başlangıç yapıları çizilmiş moleküllerin sırasıyla moleküler mekanik MM+, yarı-deneyssel PM3 metodları kullanılarak geometrik optimizasyonları gerçekleştirildi.

Elde edilen başlangıç yapıları son olarak gaz fazında (vakumda) ADF paket programı içerisinde yer alan ve bir DFT fonksiyoneli olan LDA (Local Density Approximation) yerel yoğunluk yaklaşımı yöntemi kullanılarak tekrar geometrik optimizasyonları yapıldı. Temel set olarak TZP (Triple- ζ Polarisation) fonksiyoneli kullanıldı. Hesaplamalar esnasında bütün elektronlar hesaplamalara dahil edildi.

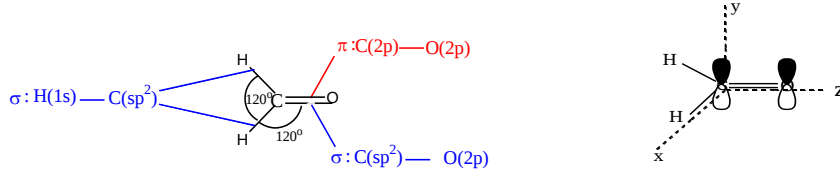
3.2.3. Enerji Hesaplamaları

Tek nokta enerji hesaplamaları yapılarak bileşiği oluşturan bağlara ait enerji seviyeleri ve orbital simetrileri ortaya çıkartıldı. Bu işlemler için yine geometrik optimizasyonda olduğu gibi LDA fonksiyoneli ile TZP temel seti kullanıldı.

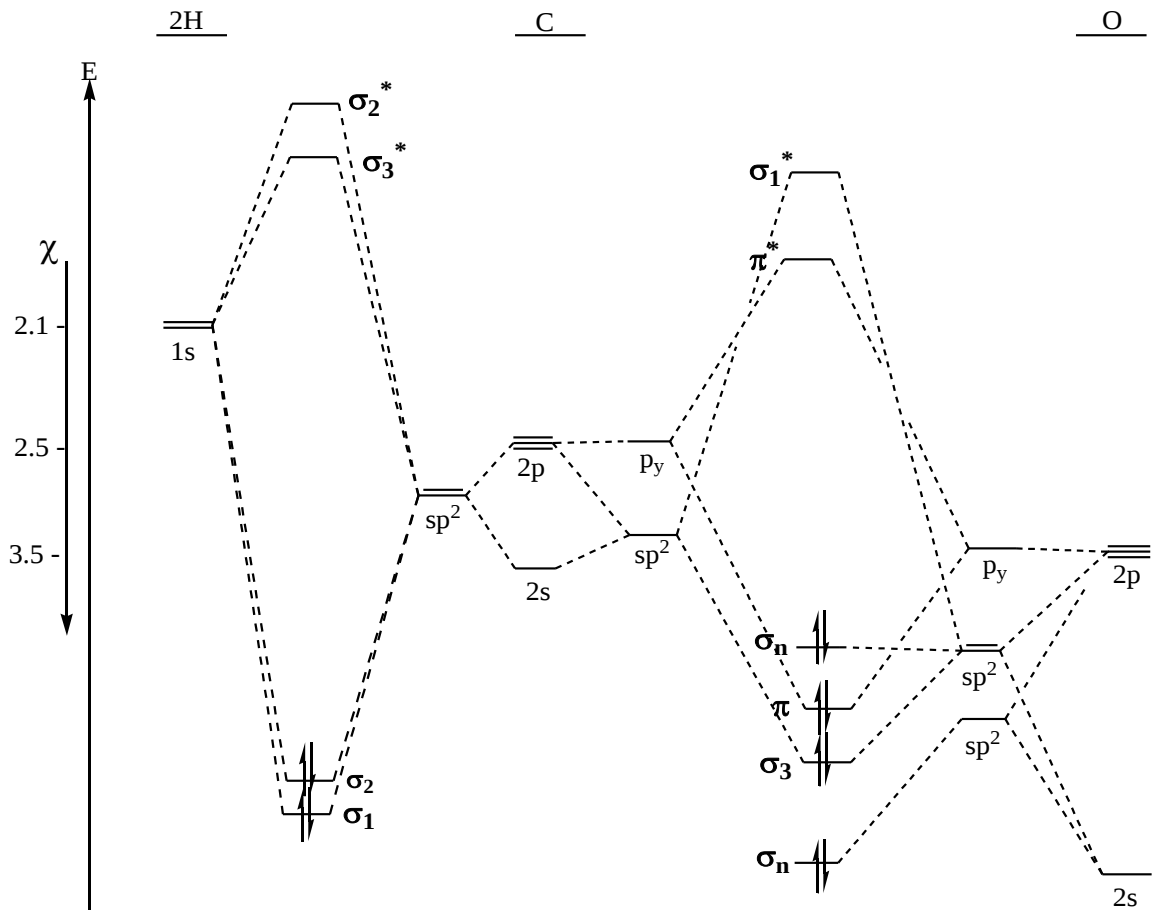
4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. MOLEKÜLER ORBİTAL DİYAGRAMLARI

4.1.1 Formaldehit

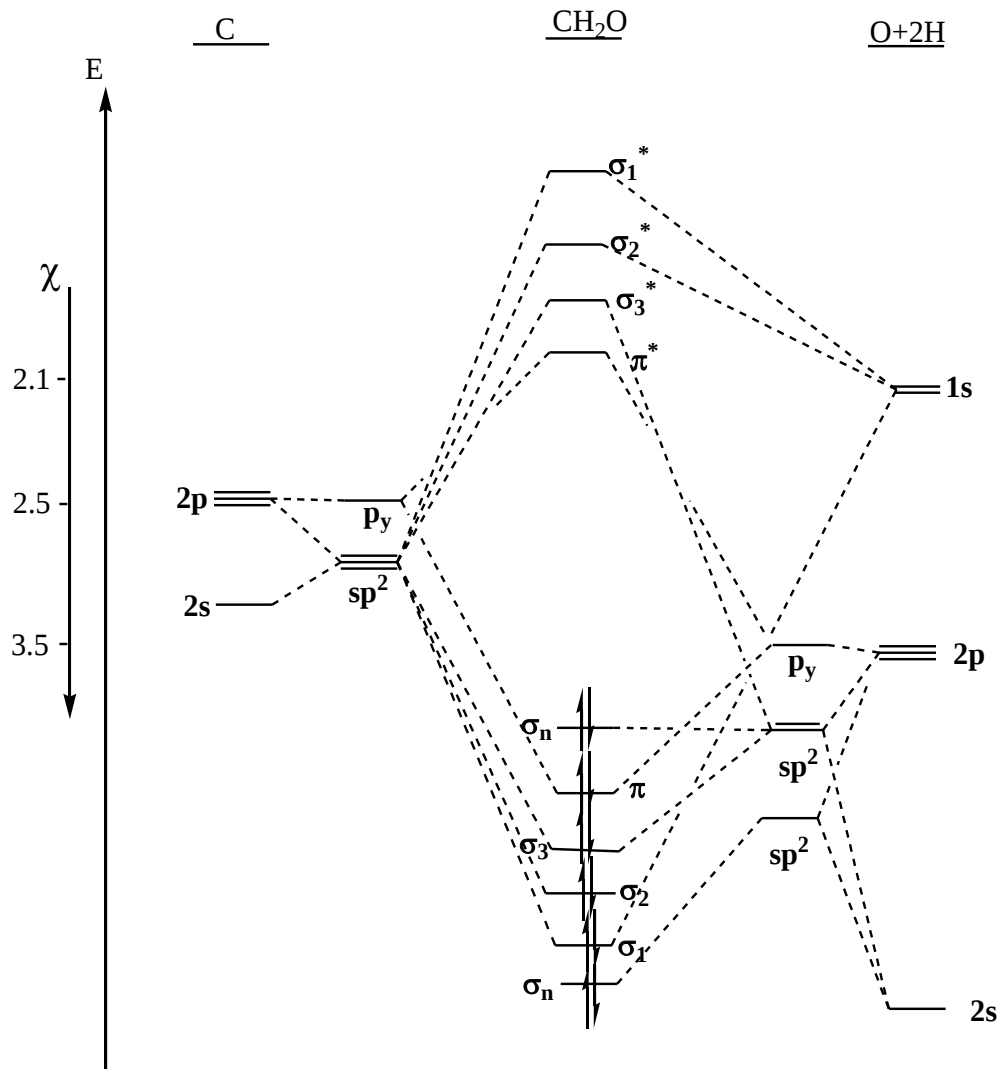


Şekil 4.1.1.1. H_2CO 'da bağ oluşumu

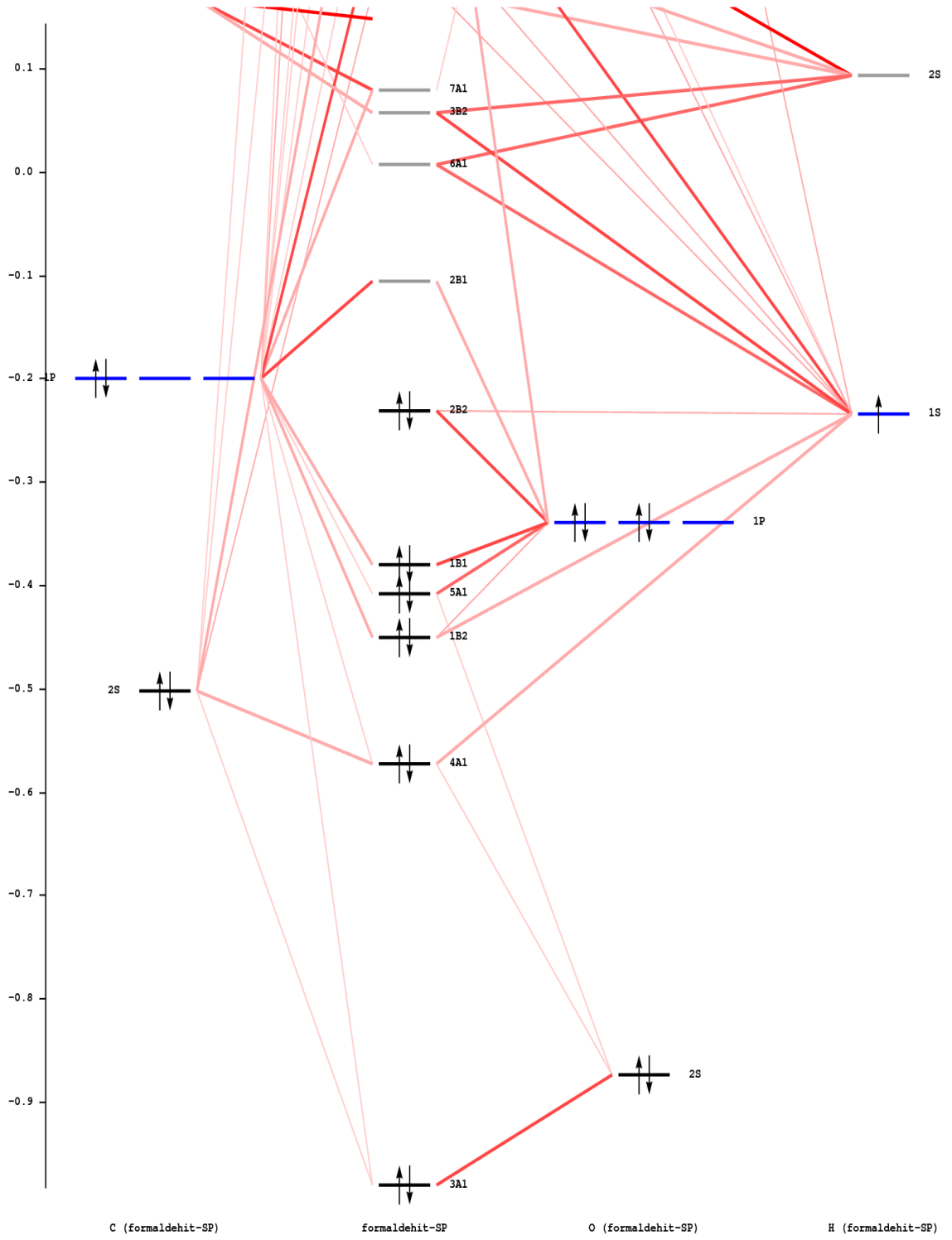


Şekil 4.1.1.2. Formaldehit'in MO diyagramı

Formaldehit'in MO diyagramında $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \pi_1$ -BMO'ları, σ_n -BYMO'ları, $\sigma_1^*, \sigma_2^*, \sigma_3^*, \pi_1^*$ -KBMO'lerini göstermektedir. Formaldehit'in MO diyagramında; H'nin $1s$ atom orbitali ile C'nun uygun simetrideki sp^2 hibrit orbitalleri örtüşerek σ bağlarını oluşturur. C'nun diğer sp^2 hibrit orbitali ile O'nin uygun simetrideki sp^2 orbitalleri örtüşerek C-O arası σ bağını meydana getirir. C atomunun hibritleşmeye katılmayan p orbitali ile O'nin hibritleşmeye katılmayan uygun simetrikli p orbitali örtüşerek π bağını oluşturur.



Şekil 4.1.1.3. Formaldehit'in birleştirilmiş MO diyagramı



Şekil 4.1.1.4. Formaldehit'in ADF (Amsterdam Density Functional) programında çizilmiş detaylı MO diyagramı

Tablo 4.1.1.1. Formaldehit'in girişim yapan orbitalleri

	C	O	H ₍₁₎	H ₍₂₎
σ_1	sp^2		$1s$	
σ_2	sp^2			$1s$
σ_3	sp^2	sp^2		
π	p_y	p_y		

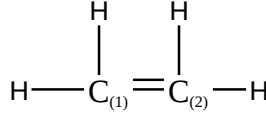
Tablo 4.1.1.2. Formaldehit'in atomlar arası bağ uzunlukları

C-O	1.2085 - 2.000
C-H	1.1135

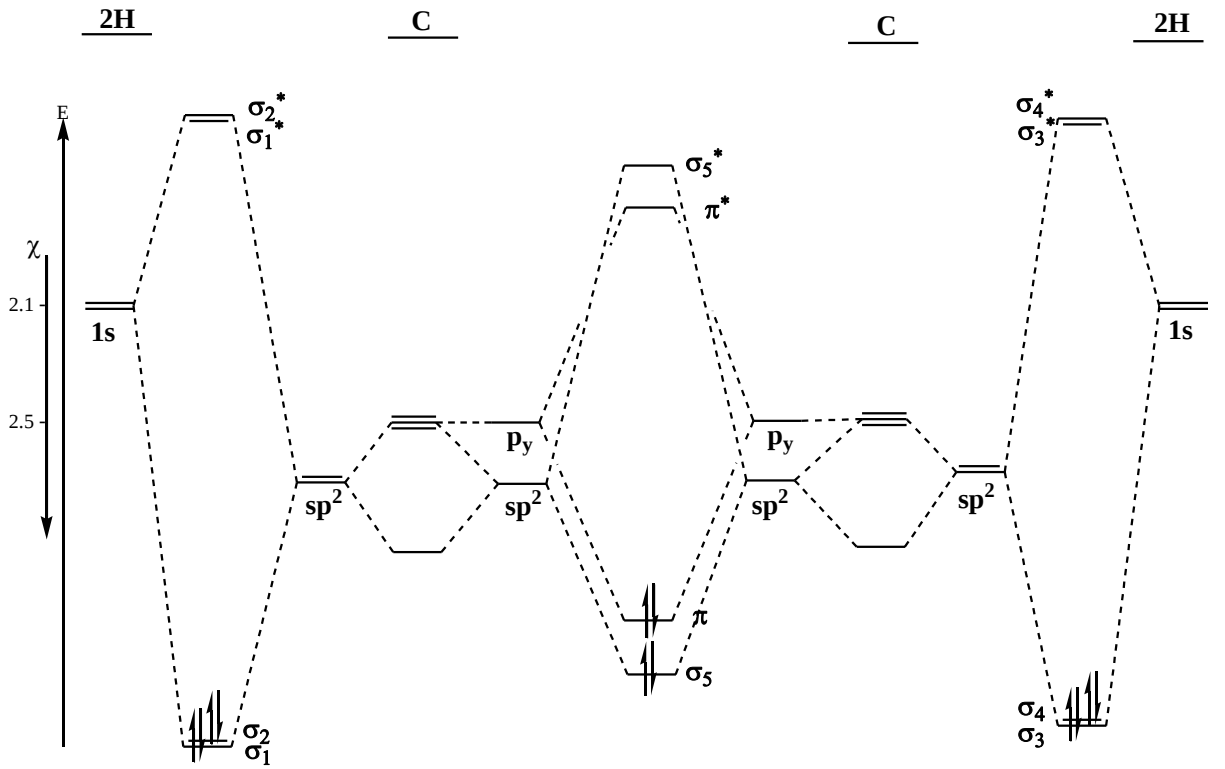
Çizilen MO diyagramları, Tablo 4.1.1.2. Formaldehit'in atomlar arası bağ uzunlukları ile uyum içerisinde. Bağ uzadıkça bağı kırmak için verilmesi gereken enerji azalır ve MO diyagramında oluşan molekül orbitalin enerjisi diğer molekül orbitallerin enerjisinden daha yüksektir. Bağ kısaltıkça bağı kırmak için verilmesi gereken enerji artacağı için bu molekül orbitalin enerjisi diğer atomların molekül orbital enerjilerine göre MO diyagramında enerjisi daha düşüktür.

Formaldehit'in atomlar arası bağ uzunlukları Tablo 4.1.1.2.'deki gibidir. Burada C-H arası bağ uzunluğu, C-O arasındaki bağdan daha kısadır ve bu C-H arasındaki bağı kırmak için gerekli olan enerji C-O arasındaki bağı kırmak için gerekli olan enerjiden daha fazladır. Sonuç olarak C-H bağı kırma için daha fazla enerji gerektirdiğinden daha karardır ve molekül orbital diyagramında C-O'nun molekül orbital diyagramından daha aşağıda yer almaktadır.

4.1.2 Etilen

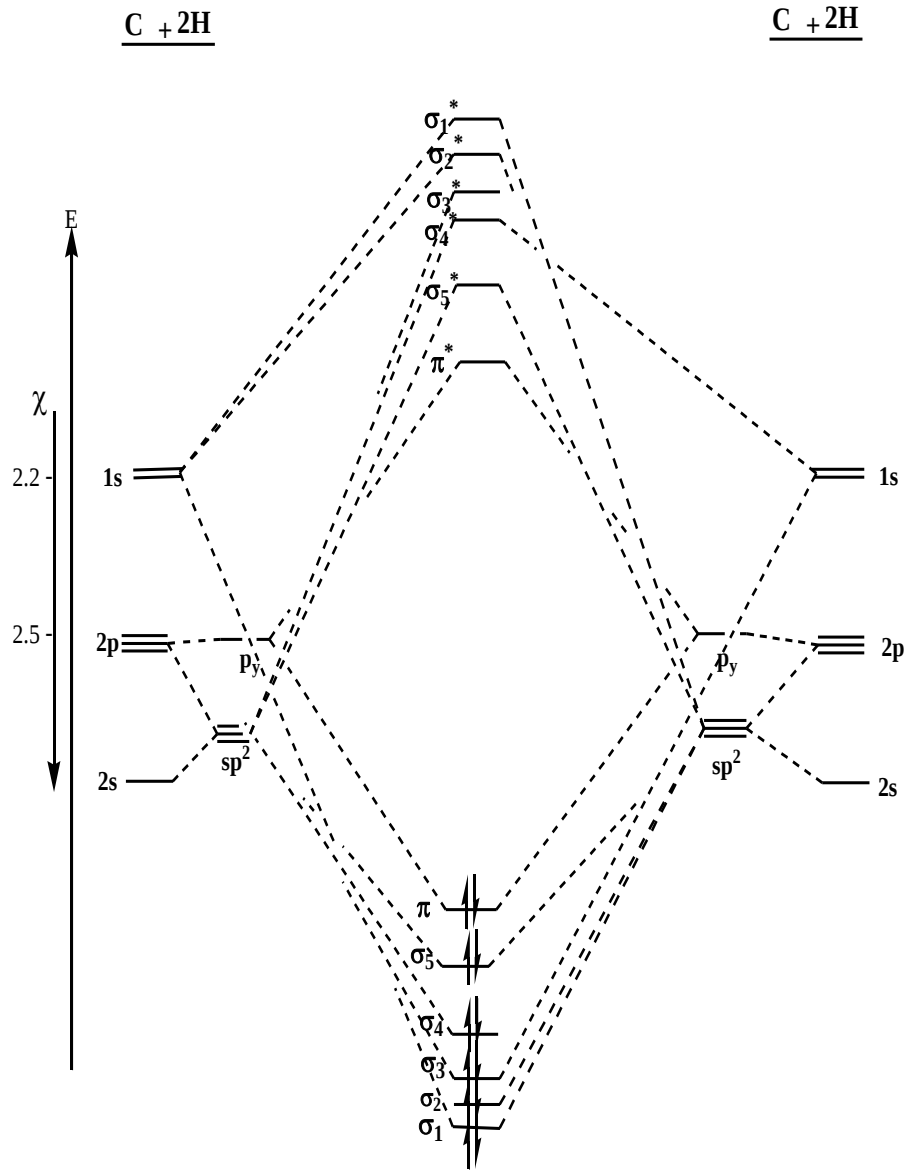


Şekil 4.1.2.1. C₂H₄'ün bağ oluşumu

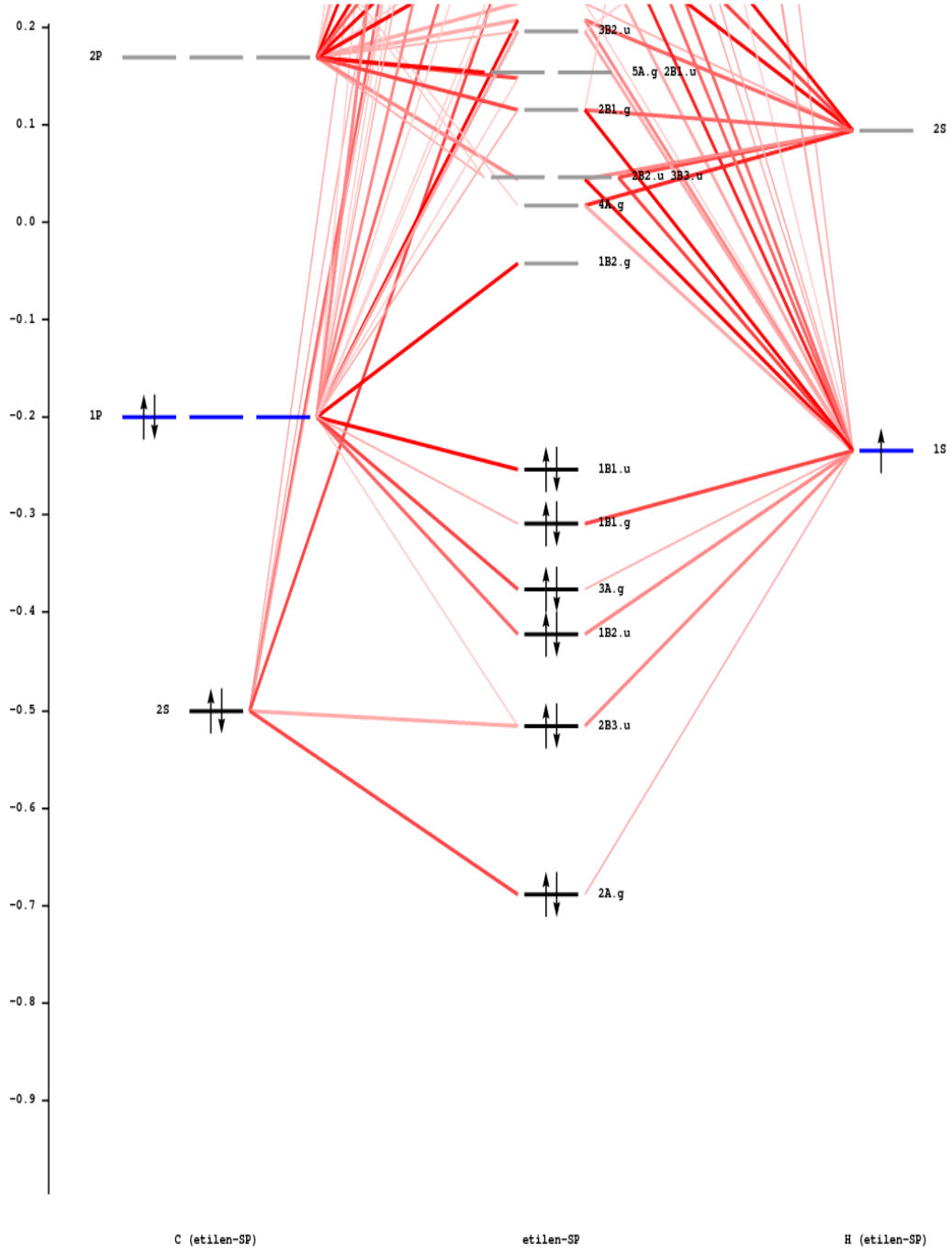


Şekil 4.1.2.2. Etilen'in MO diyagramı

Etilen'in MO diyagramında $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4, \sigma_5, \pi_1$ -BMO'ları, $\sigma_1^*, \sigma_2^*, \sigma_3^*, \sigma_4^*, \sigma_5^*, \pi_1^*$ -KBMO'ları ifade etmektedir. Etilen'nin MO diyagramındaki dört H atomunun $1s$ atom orbitali ile iki C atomunun uygun simetrideki sp^2 hibrit orbitalleri örtüşerek dört (C-H) σ bağlarını, C atomlarının diğer uygun simetrideki sp^2 hibrit orbitalleri örtüşerek C-C arası σ bağını meydana getirir. İki karbon atomunun hibritleşmeye katılmayan uygun simetrideki bir p orbitalleri de örtüşerek C-C bağı arasındaki π bağı oluştururlar.



Şekil 4.1.2.3. Etilen'in birleştirilmiş MO diyagramı



Şekil 4.1.2.4. Etilen'in ADF programında çizilmiş detaylı MO diyagramı

Tablo 4.1.2.1. Etilen'in girişim yapan orbitalleri

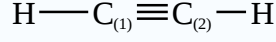
	C ₍₁₎	C ₍₂₎	H ₍₁₎	H ₍₂₎	H ₍₃₎	H ₍₄₎
σ_1	sp^2		$1s$			
σ_2	sp^2			$1s$		
σ_3		sp^2			$1s$	
σ_4		sp^2				$1s$
σ_5	sp^2	sp^2				
π	P_y	P_y				

Tablo 4.1.2.2. Etilen'in atomlar arası bağ uzunlukları

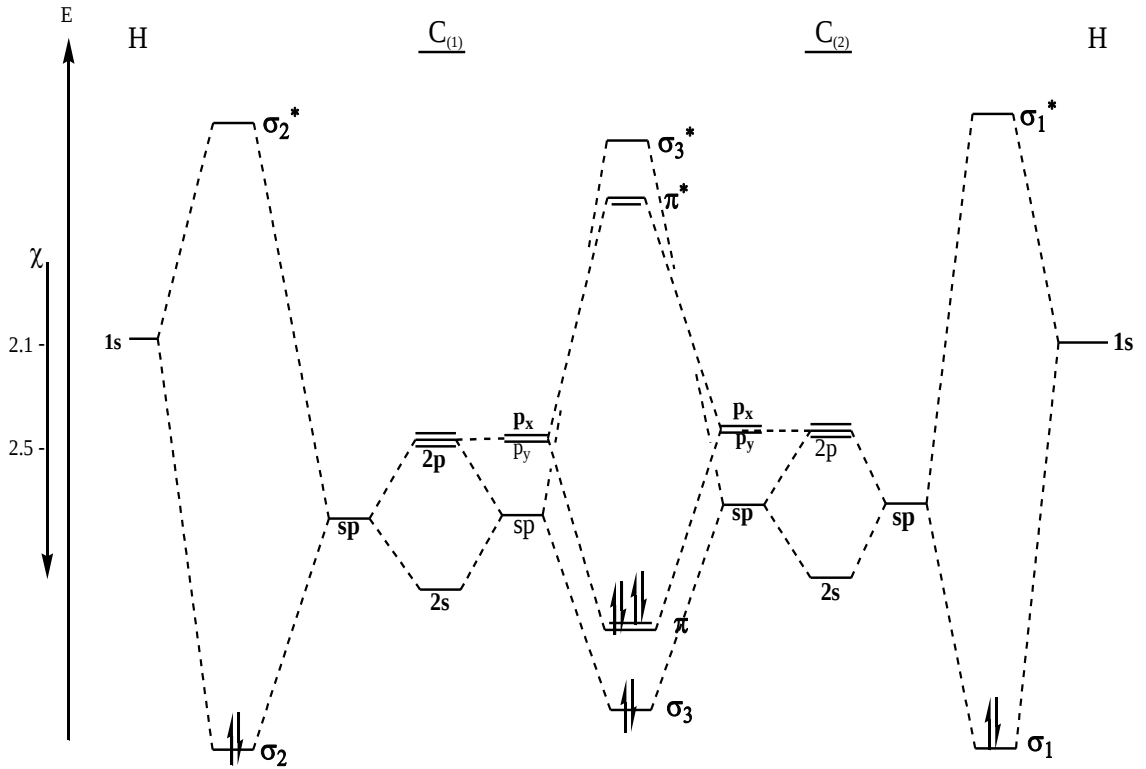
C-C, C=C	1.3375 - 2.00
H-C	1.1005

Etilen'de H-C arası bağ uzunluğu, C-C ve C=C arası bağ uzunluğundan daha kısa olduğu için bu bağı kırmak için verilmesi gereken enerji diğerlerine göre daha fazla olduğundan H-C arasında oluşan molekül orbitallerin enerjisi daha aşağıdadır. Karbonlar arasındaki bağ, H-C arasındaki bağ uzunluğundan daha uzun olduğu için bu bağı kırmak daha kolaydır ve daha az enerji gerektirir. MO enerji diyagramında enerji düzeyi daha yüksektir.

4.1.3 Etin

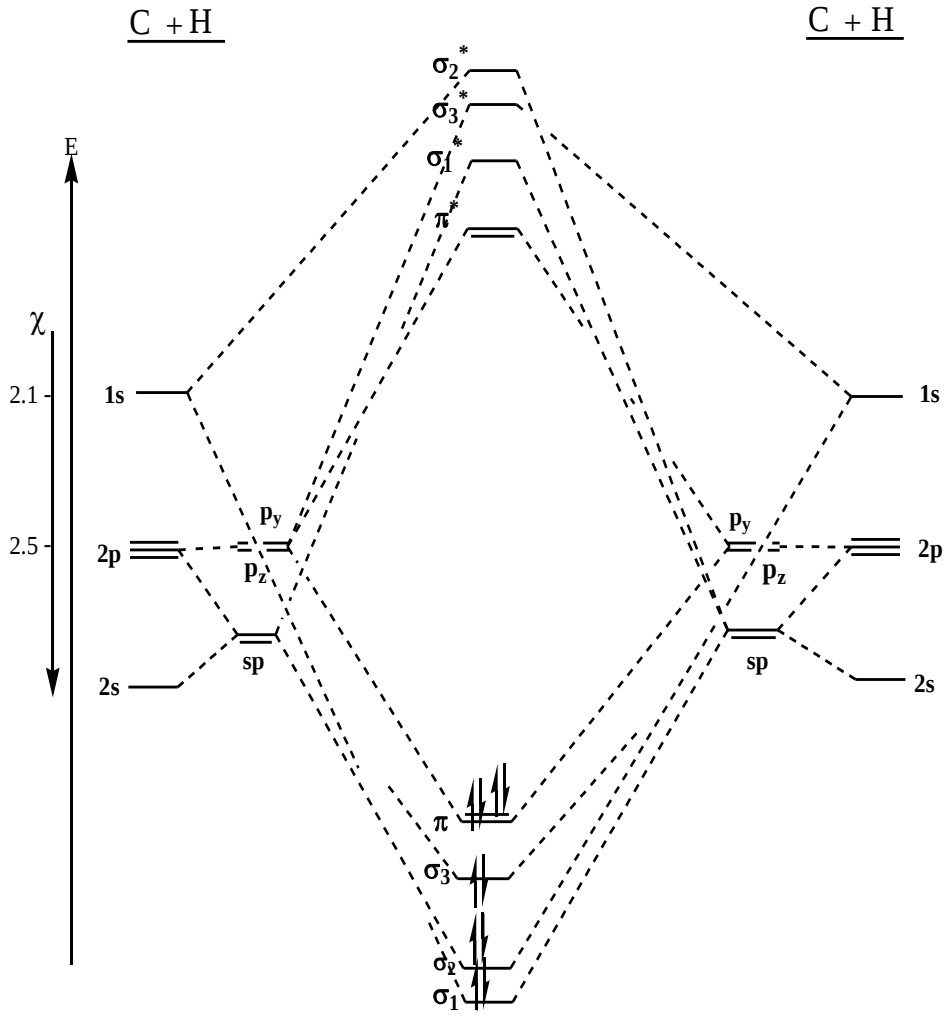


Şekil 4.1.3.1. C_2H_2 'ün bağ oluşumu



Şekil 4.1.3.2. Etin'in MO diyagramı

Etin'in MO diyagramında $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \pi_1, \pi_2$ -BMO'ları, $\sigma_1^*, \sigma_2^*, \sigma_3^*, \pi_1^*, \pi_2^*$ -KBMO'ları sembolize etmektedir. Etin'nin MO diyagramındaki iki H atomunun 1s atom orbitali ile iki C'nun uygun simetrideki sp hibrit orbitalleri örtüşerek 2 (C-H) σ bağlarını, karbonların diğer uygun simetrideki sp hibrit orbitalleri örtüşerek C-C arası σ bağı meydana getirir. İki karbon atomunun hibritleşmeye katılmayan uygun simetrideki iki p orbitalleri de örtüşerek C-C bağı arasındaki 2 tane π bağı oluştururlar.



Şekil 4.1.3.3. Etin'in birleştirilmiş MO diyagramı

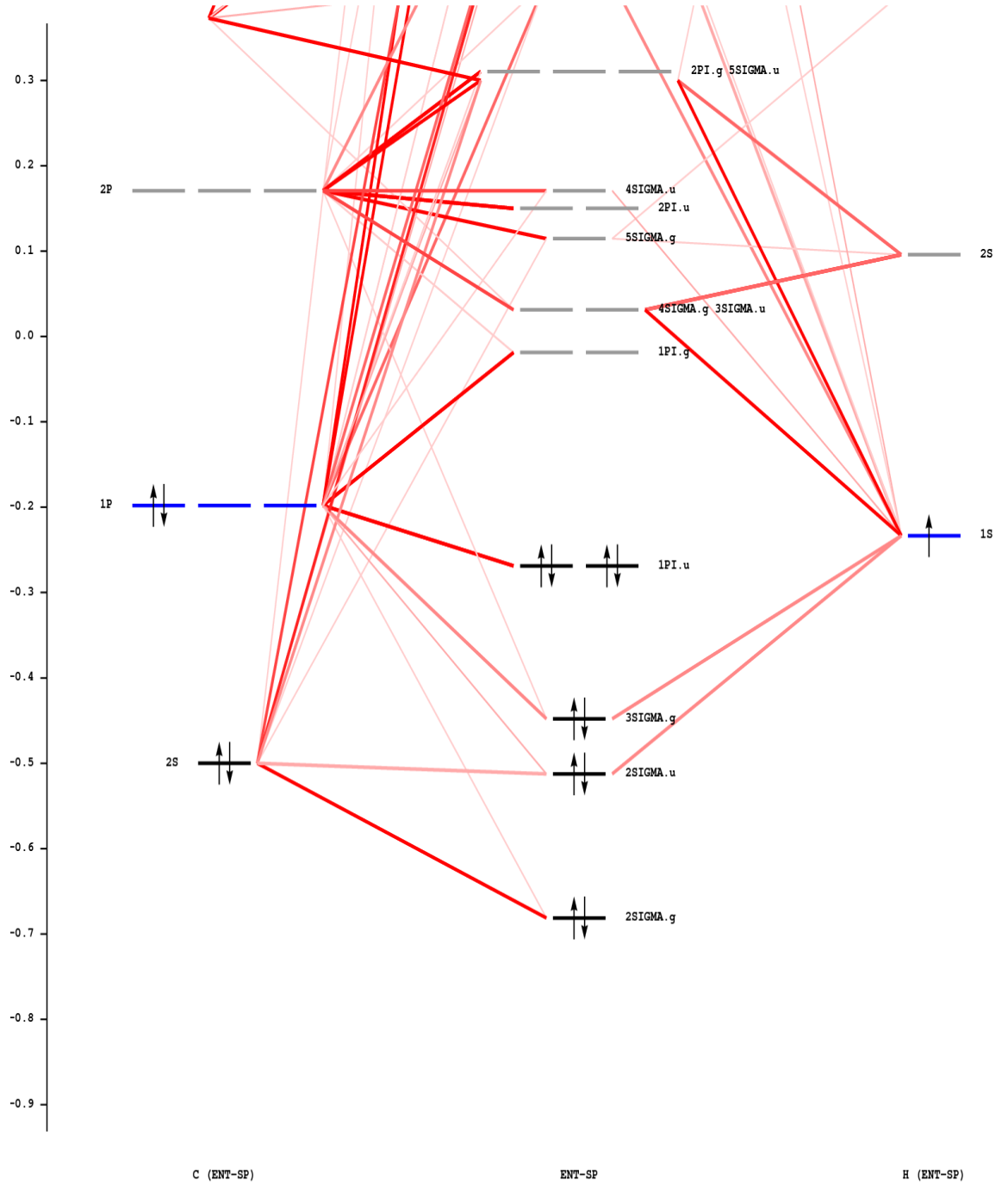
Tablo 4.1.3.1. Etin'in girişim yapan orbitalleri

	C ₍₁₎	C ₍₂₎	H ₍₁₎	H ₍₂₎
σ_1	sp		$1s$	
σ_2		sp		$1s$
σ_3	sp	sp		
π_1	P_y	P_y		
π_2	P_z	P_z		

Tablo 4.1.3.2. Etin'in atomlar arası bağ uzunlukları

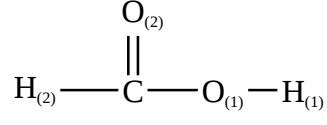
C—C , C≡C	1.2125 - 3.000
C-H	1.0905

Etin'de en kısa bağ C-H arasındaki bağdır. Bu bağı kırmak için gerekli olan enerji diğerlerine göre daha fazla olduğundan MO enerji diyagramında, oluşan diğer bağ molekül orbitallerine göre daha düşük enerji düzeyinde yer alır. Karbon atomları arasında oluşan σ bağ uzunluğu, karbon atomları arasında oluşan π bağından daha kısadır ve bu bağı kırmak için gerekli olan enerji daha fazla olduğundan MO diyagramında π bağını oluşturan molekül orbitalin enerjisinden daha düşük enerji seviyesinde yer alır.

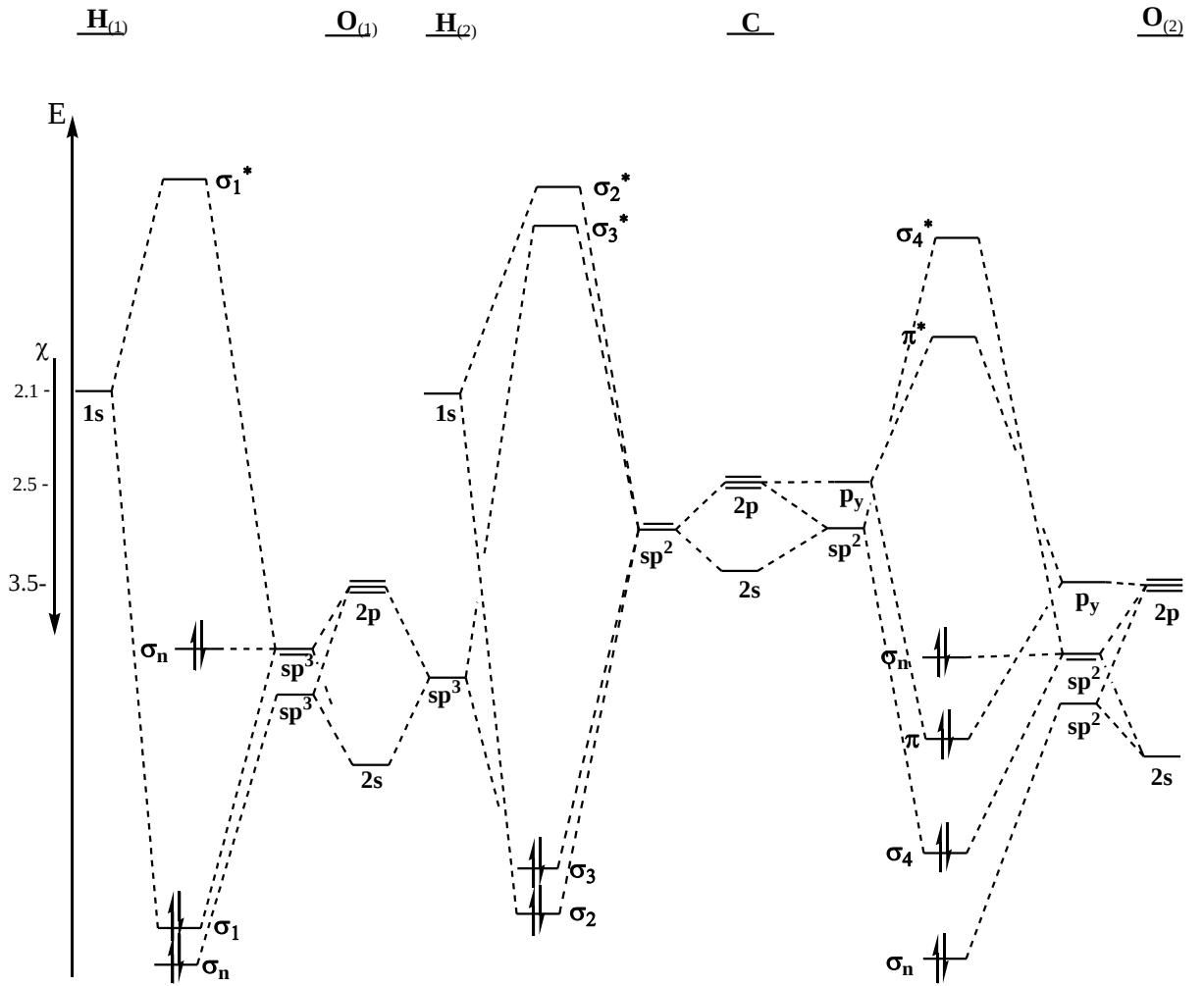


Şekil 4.1.3.4. Etin'in ADF programında çizilmiş detaylı MO diyagramı

4.1.4 Formik Asit

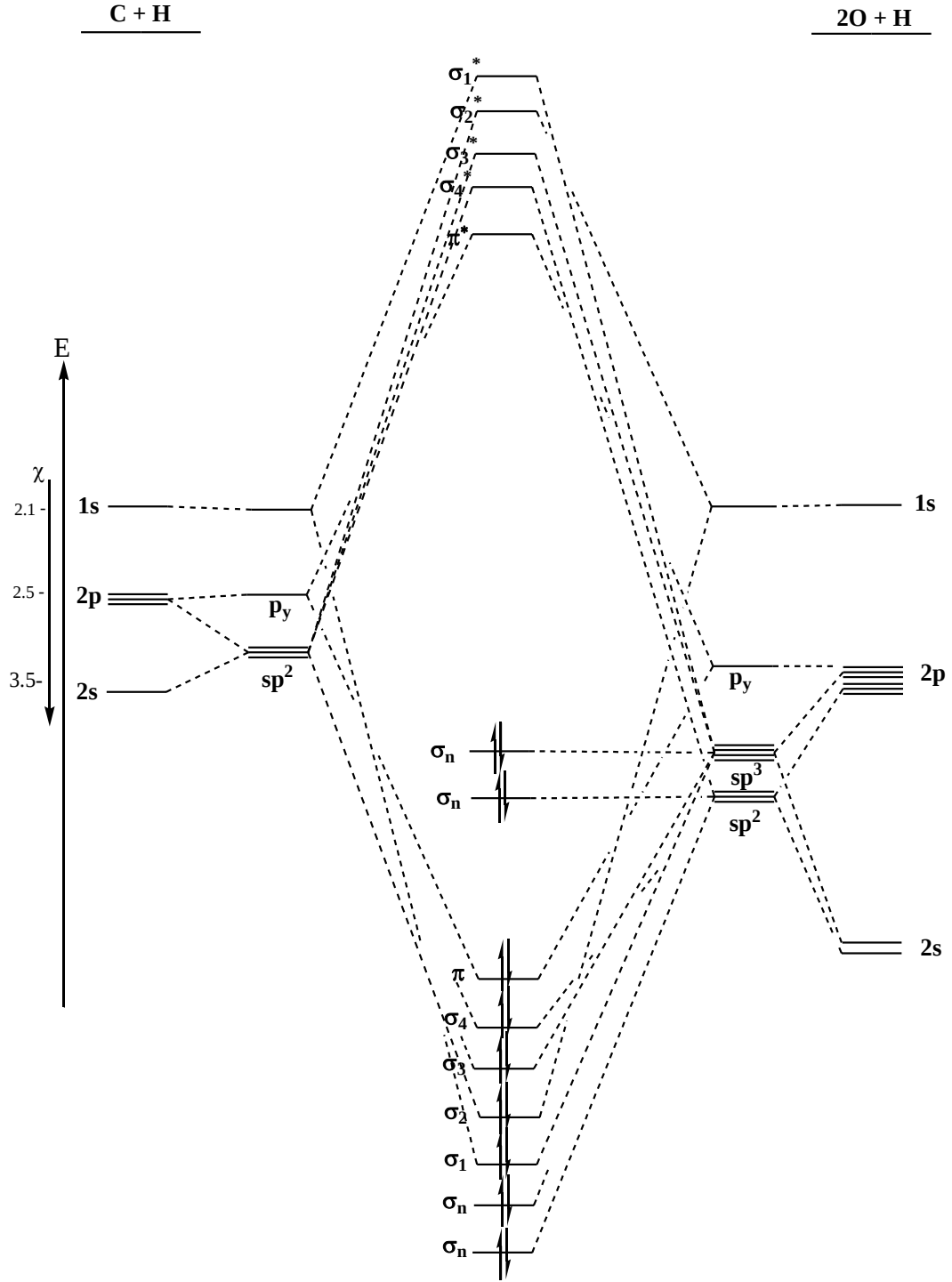


Şekil 4.1.4.1. HCOOH'ün bağ oluşumu

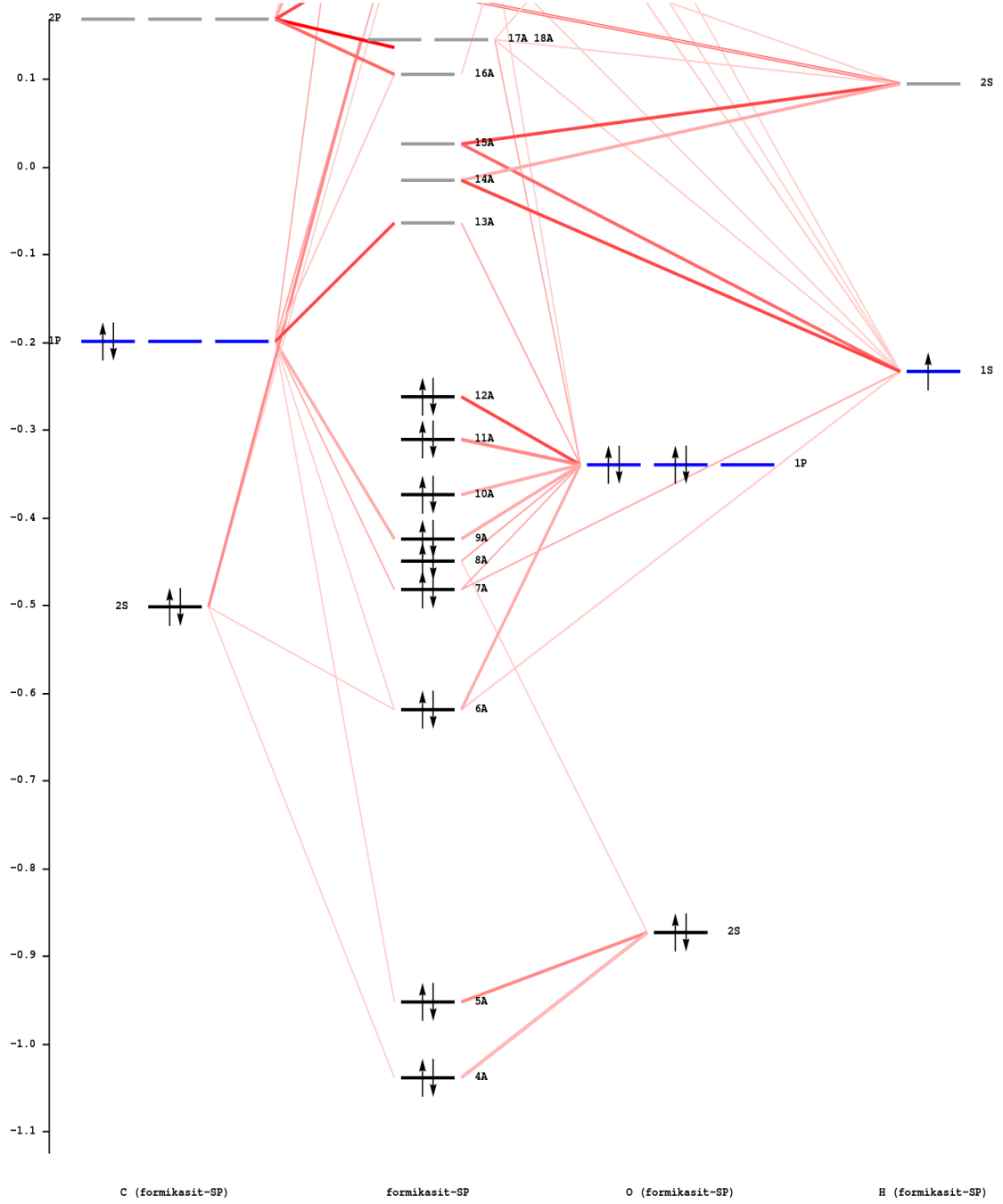


Şekil 4.1.4.2. Formik asit'in MO diyagramı

Formik asit'in MO diyagramında $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4, \pi$ -BMO'ları, σ_n 'ler -BYMO'ları, $\sigma_1^*, \sigma_2^*, \sigma_3^*, \sigma_4^*, \pi^*$ -KBMO'ları sembolleri ile tanımlanmaktadır. Formik asit'in MO diyagramındaki $O_{(1)}$ atomunun uygun simetrikli sp^3 hibrit orbitali ile H atomunun $1s$ atom orbitali örtüşerek $O_{(1)}$ -H arasındaki σ bağı, $O_{(1)}$ atomunun uygun simetrikli diğer sp^3 hibrit orbitali ile C atomunun uygun simetrideki sp^2 hibrit orbitalleri örtüşerek C- $O_{(1)}$ arasındaki σ bağı oluşmuştur. $O_{(1)}$ atomunun sp^3 hibrit orbitallerinden iki tanesi ortaklanmamış e^- çifti olarak oksijen atomunun etrafında bulunmaktadır. C atomunun uygun simetrideki diğer sp^2 hibrit orbitali ile $O_{(2)}$ atomunun uygun simetrikli diğer sp^2 hibrit orbitali örtüşerek C- $O_{(2)}$ arasında σ bağı, $O_{(2)}$ ve C atomlarının hibritleşmeye katılmayan uygun simetrideki p orbitallerinin örtüşmesi ile C- $O_{(2)}$ arasında π bağı oluşur. C atomunun uygun simetrideki diğer sp^2 hibrit orbitali ile H atomunun $1s$ atom orbitali örtüşerek C-H arasındaki σ bağı oluştururlar. $O_{(2)}$ atomunun sp^2 hibrit orbitallerinden iki tanesi ortaklanmamış e^- çifti olarak oksijen atomunun etrafında bulunmaktadır.



Şekil 4.1.4.3. Formik asit'in birleştirilmiş MO diyagramı



Şekil 4.1.4.4. Formik asit'in ADF programında çizilmiş detaylı MO diyagramı

Tablo 4.1.4.1. Formik asit'in girişim yapan orbitalleri

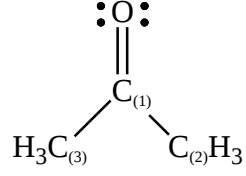
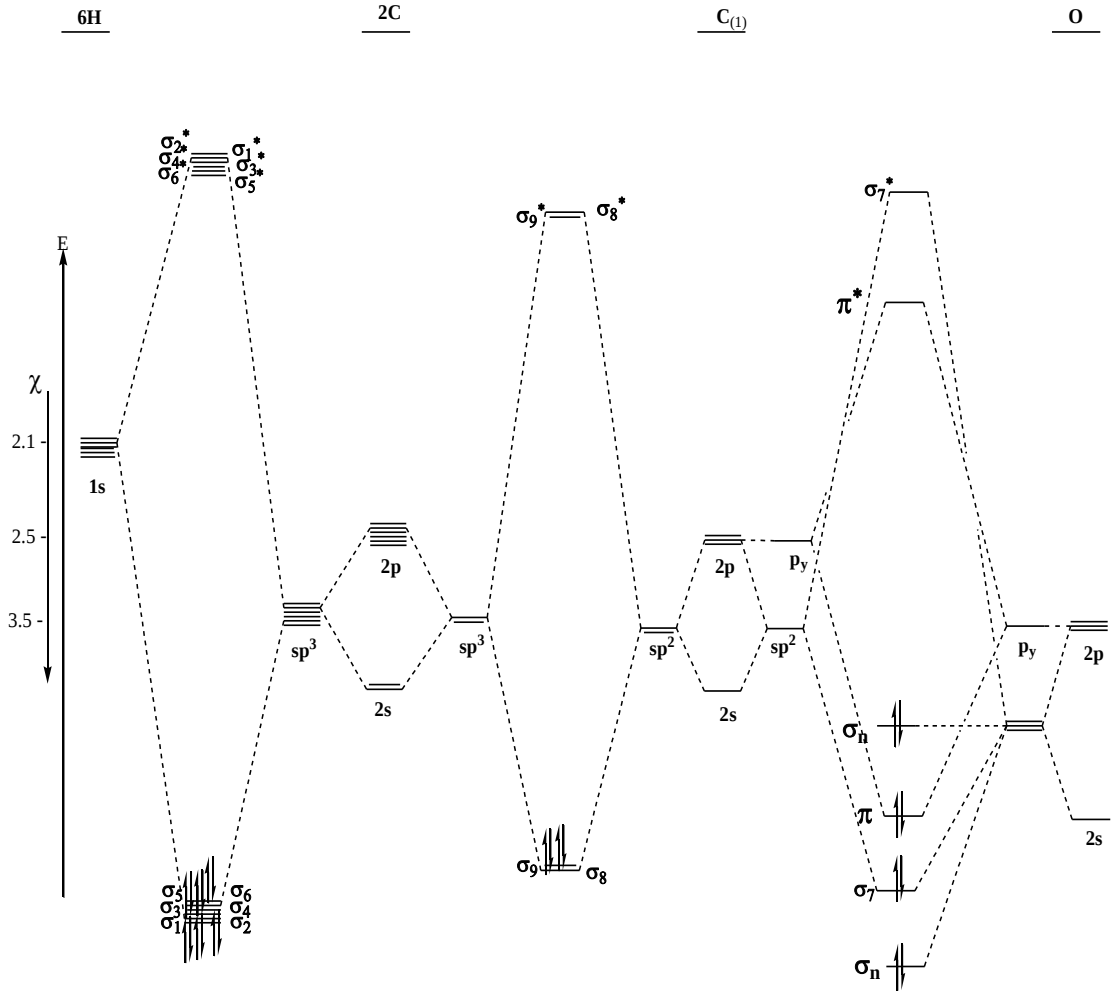
	O ₍₁₎	O ₍₂₎	C	H ₍₁₎	H ₍₂₎
σ_1	sp^3			$1s$	
σ_2			sp^2		$1s$
σ_3		sp^2	sp^2		
σ_4	sp^3		sp^2		
π		P_y	P_y		
σ_n	sp^3				
σ_n	sp^3				
σ_n		sp^2			
σ_n		sp^2			

Tablo 4.1.4.2. Formik asit'in atomlar arası bağ uzunlukları

C-H	1.1135
C-O, C=O	1.2105 - 2.000
C-O	1.3605
O-H	0.9725

Formik asit'de en kısa bağ O-H arasındaki bağıdır. Bu bağı kırmak için daha fazla enerji gerektiğinden yani bu bağın daha kararlı olması nedeniyle MO enerji diyagramında en düşük enerji düzeyinde yer alır. Daha sonra karbon hidrojen arasında oluşan molekül orbitalleri takip etmektedir.

4.1.5 Aseton

Şekil 4.1.5.1. CH₃COCH₃'ün bağ oluşumu

Şekil 4.1.5.2. Aseton'un MO diyagramı

Aseton'un MO diyagramında $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_5, \sigma_6, \sigma_7, \sigma_8, \sigma_9, \pi$ -BMO'ları, σ_n -BYMO'ları, $\sigma_1^*, \sigma_2^*, \sigma_3^*, \sigma_4^*, \sigma_5^*, \sigma_6^*, \sigma_7^*, \sigma_8^*, \sigma_9^*, \pi^*$ -KBMO'ları göstermektedir. Aseton'un MO diyagramında $C_{(2)}$ ve $C_{(3)}$ atomlarının uygun simetrideki sp^3 hibrit orbitalleri ile altı H atomunun $1s$ atom orbitallerinin örtüşmesiyle C-H arası altı tane σ bağı oluşur. $C_{(2)}$ ve $C_{(3)}$ atomlarının uygun simetrideki diğer sp^3 hibrit orbitalleri ile $C_{(1)}$ atomunun uygun simetrideki sp^2 hibrit orbitallerin örtüşmesiyle $C_{(3)}-C_{(1)}-C_{(2)}$ arası σ bağları oluşur. $C_{(1)}$ atomunun uygun simetrideki diğer sp^2 hibrit orbitali ile O atomunun uygun simetrideki sp^2 hibrit orbitali örtüşmesiyle $C_{(1)}-O$ arasında σ bağı, $C_{(1)}$ ve O atomlarının hibritleşmeye katılmayan uygun simetrideki p orbitallerinin örtüşmesiyle $C_{(1)}-O$ arasında π bağı oluşur.

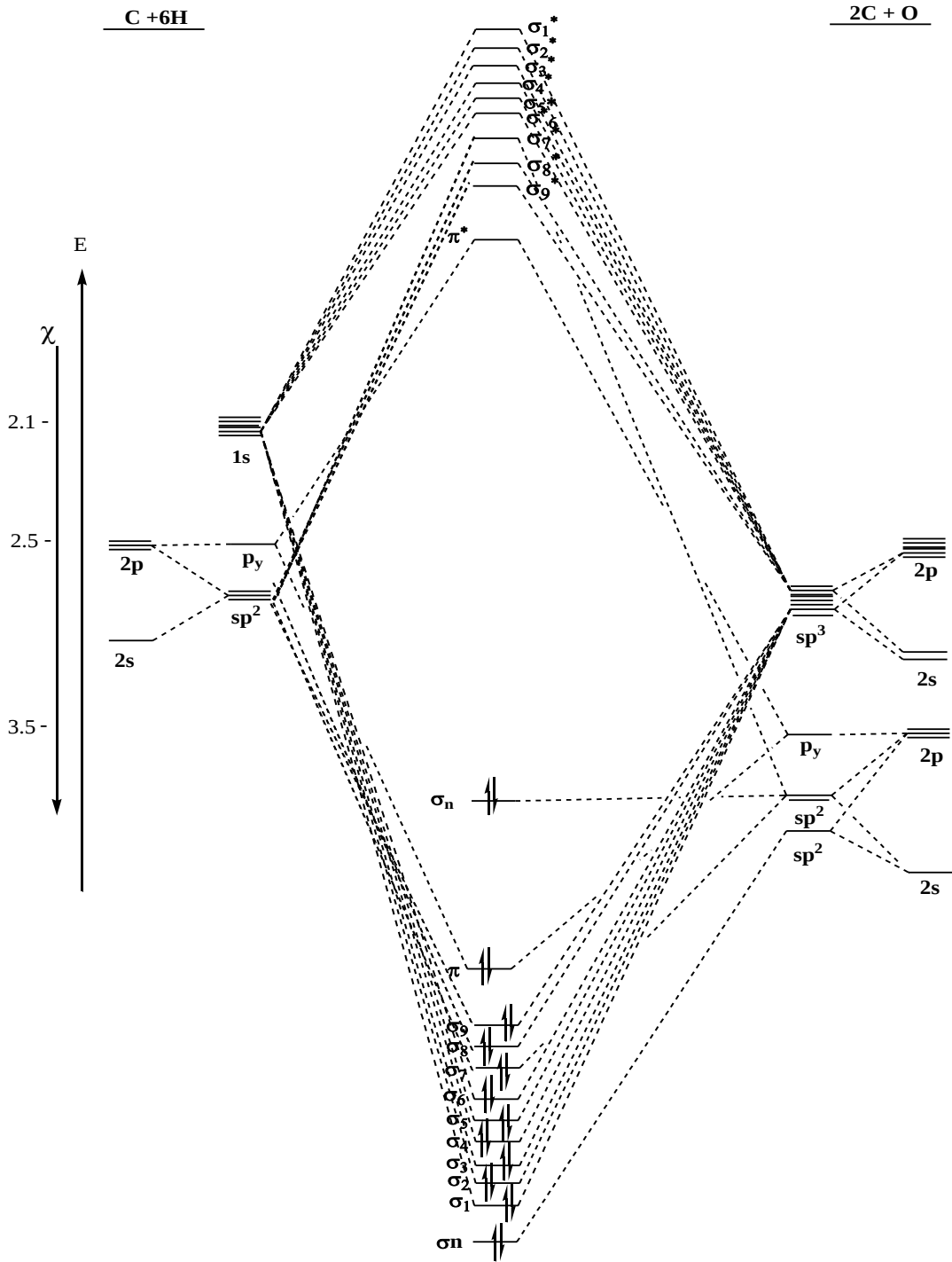
Tablo 4.1.5.1. Aseton'un girişim yapan orbitalleri

	O	$C_{(1)}$	$C_{(2)}$	$C_{(3)}$	$H_{(1)}$	$H_{(2)}$	$H_{(3)}$	$H_{(4)}$	$H_{(5)}$	$H_{(6)}$
σ_1			sp^3		$1s$					
σ_2			sp^3			$1s$				
σ_3			sp^3				$1s$			
σ_4				sp^3				$1s$		
σ_5				sp^3					$1s$	
σ_6				sp^3						$1s$
σ_7	sp^2	sp^2								
σ_8		sp^2	sp^3							
σ_9		sp^2		sp^3						
π	P_y	P_y								
σ_n	sp^2									
σ_n	sp^2									

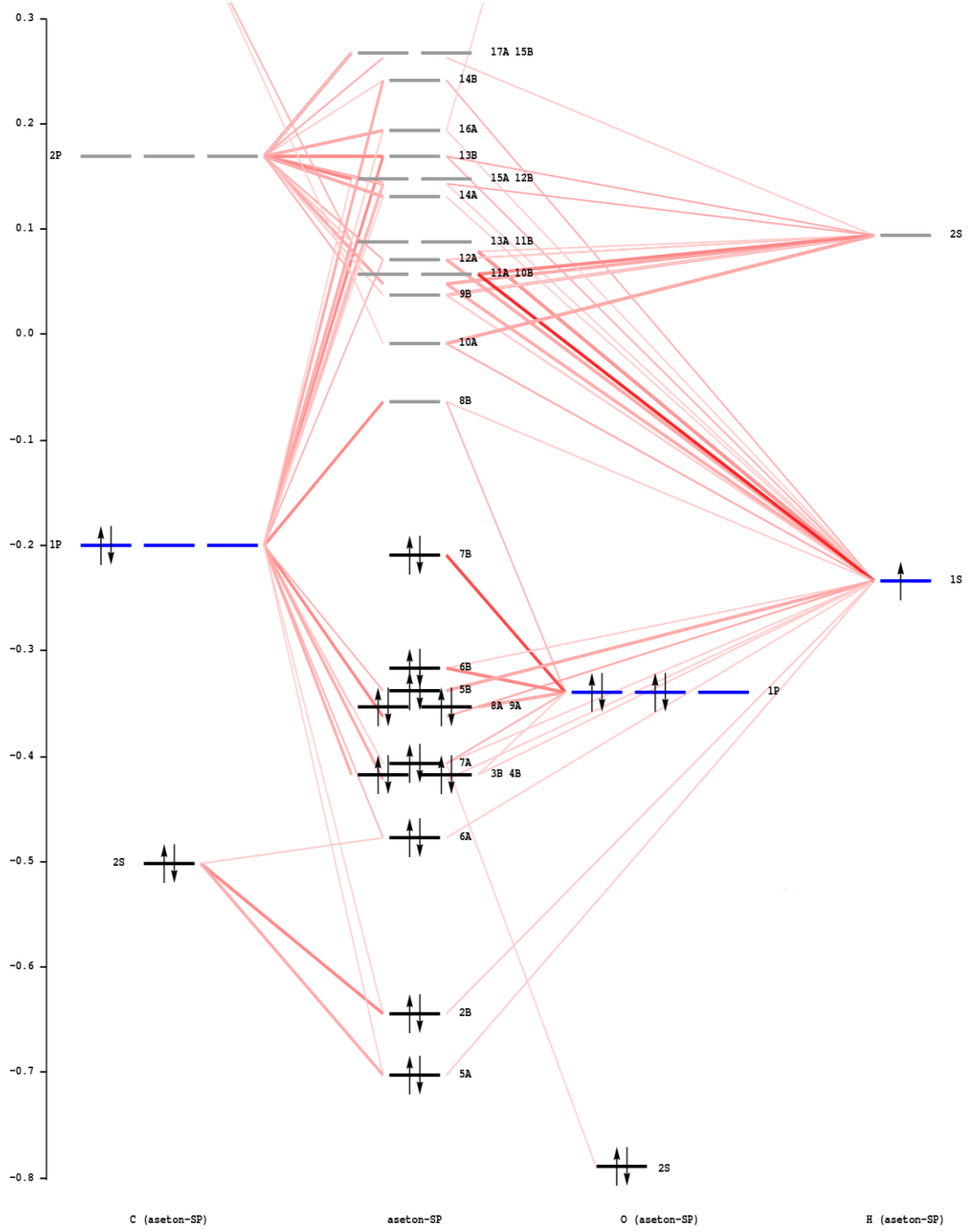
Tablo 4.1.5.2. Aseton'un atomlar arası bağ uzunlukları

C-H	1.1135
C-C-C	1.5095
C=O	1.2085

Asetonda C-H arası bağ uzunluğu en kısa bağ uzunluğu olduğu için karbon hidrojen arasında oluşan molekül orbitallerin enerji seviyesi daha aşağıdadır. C-C-C arası bağ uzunlukları en uzun bağlar olduğu için bu bağları kırmak için daha az enerji gerekeceğinden MO enerji diyagramında daha üst enerji seviyede yer alırlar.

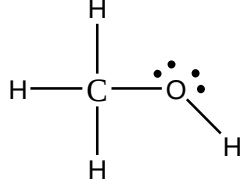


Şekil 4.1.5.3. Aseton'un birleştirilmiş MO diyagramı

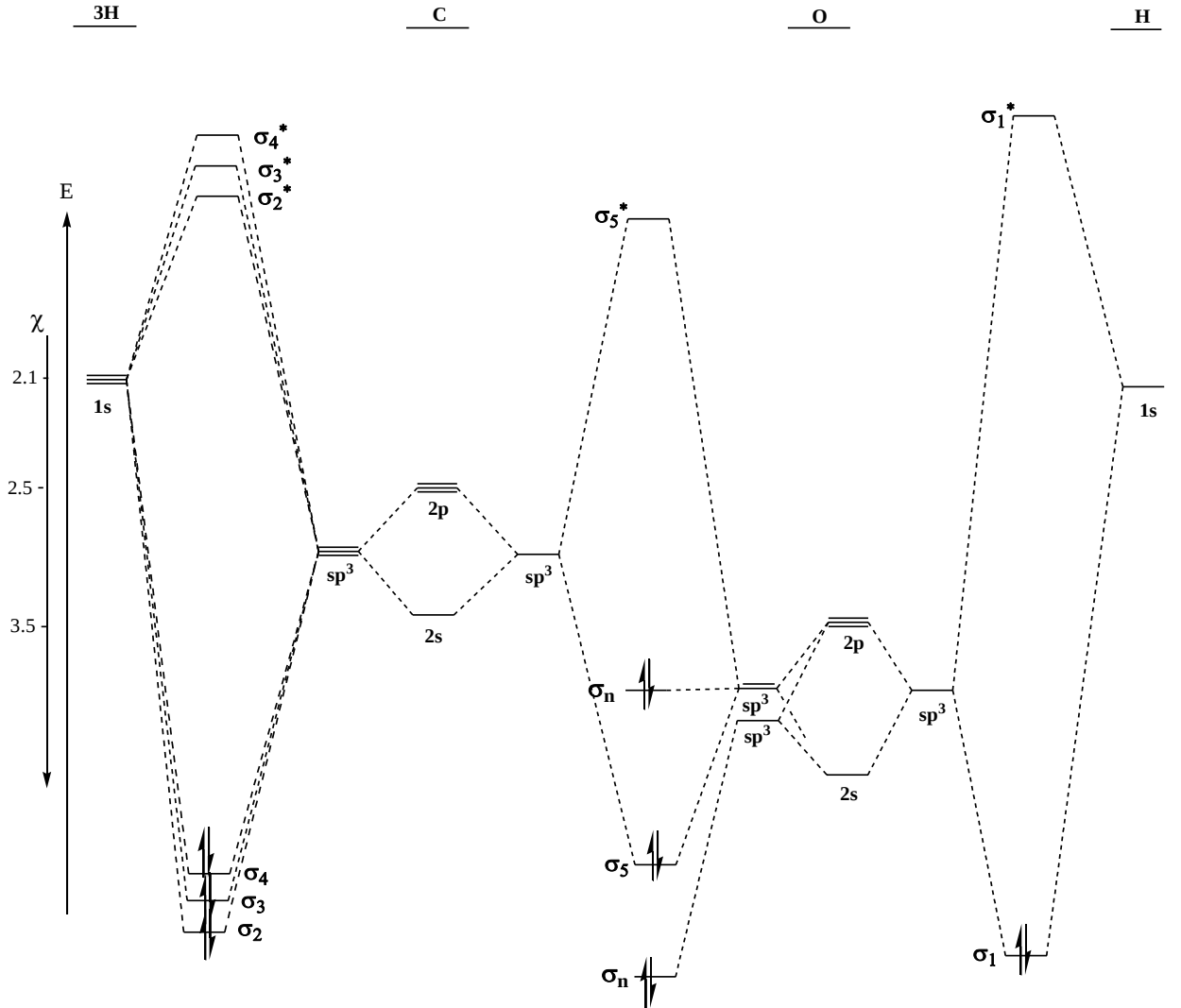


Şekil 4.1.5.4. Aseton'un ADF programında çizilmiş MO diyagramı

4.1.6 Metanol



Şekil 4.1.6.1 CH₃OH 'ın bağ oluşumu



Şekil 4.1.6.2 Metanol'ün MO diyagramı

Metanol'ün MO diyagramında $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4, \sigma_5$ -BMO'ları, σ_n 'ler-BYMO, $\sigma_1^*, \sigma_2^*, \sigma_3^*, \sigma_4^*, \sigma_5^*$ -KBMO'ları simgesel olarak ifade etmektedir. Metanol'ün MO diyagramındaki C atomunun sp^3 hibrit orbitali ile 1s atom orbitaline sahip üç H atomunun uygun simetrideki orbitalleri örtüşerek C etrafındaki üç C-H σ bağlarını oluştururlar. C atomunun uygun simetrideki diğer sp^3 hibrit orbitali ile O atomunun uygun simetrideki sp^3 hibrit orbitali örtüşerek C-O arasındaki σ bağı oluşur. O atomunun uygun simetrideki sp^3 hibrit orbitali ile H atomunun uygun simetrideki 1s atom orbitali örtüşerek O-H arası σ bağı oluşur. O atomunun sp^3 hibrit orbitallerinden iki tanesi ortaklanmamış e^- çifti olarak oksijen atomunun etrafında bulunmaktadır.

Tablo 4.1.6.1 Metanol'ün girişim yapan orbitalleri

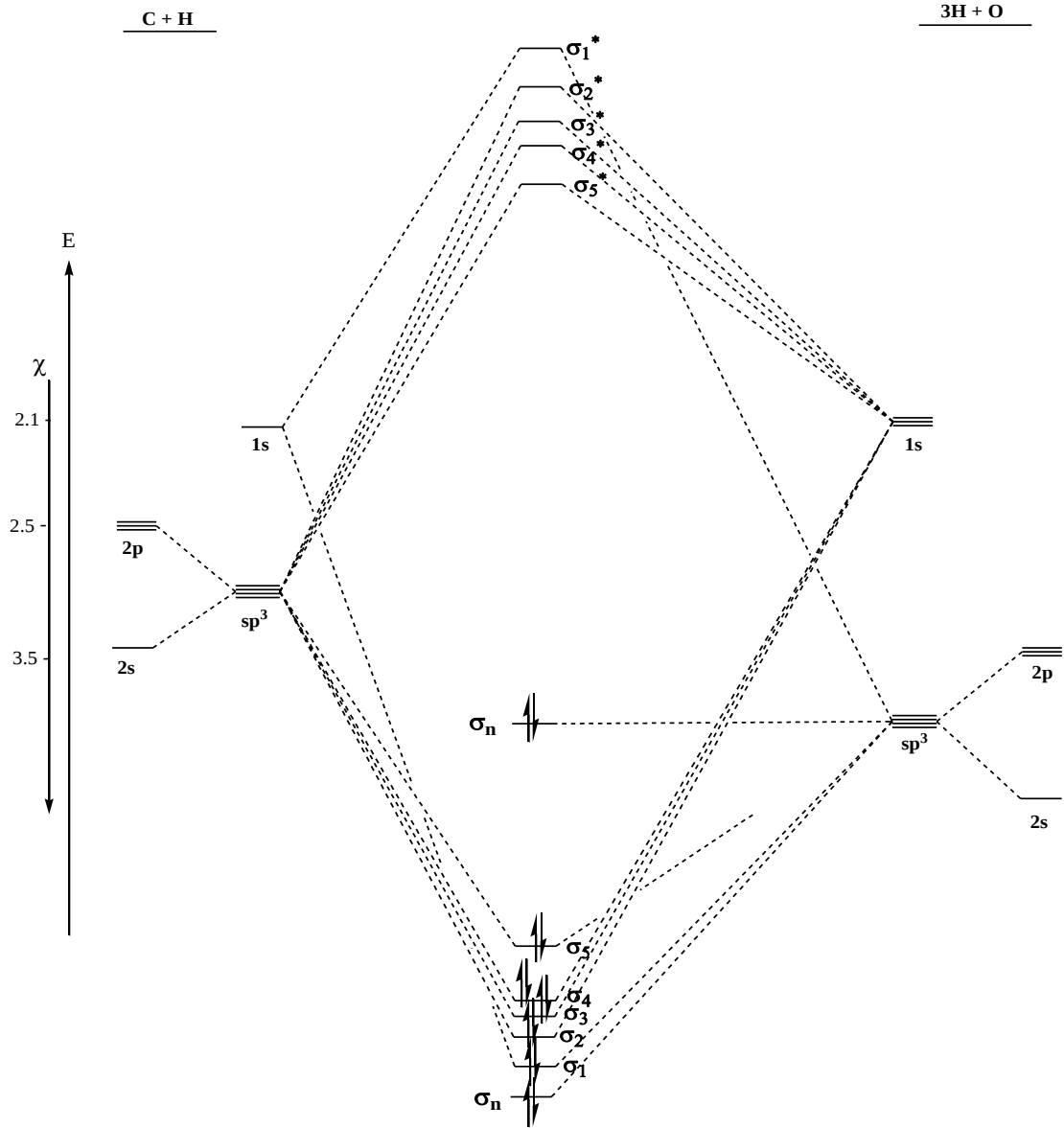
	O	C	H ₍₁₎	H ₍₂₎	H ₍₃₎	H ₍₄₎
σ_1	sp^3		1s			
σ_2		sp^3		1s		
σ_3		sp^3			1s	
σ_4		sp^3				1s
σ_5	sp^3	sp^3				
σ_n	sp^3					
σ_n	sp^3					

Tablo 4.1.6.2. Metanol'ün atomlar arası bağ uzunlukları

C-H	1.1115
C-O	1.4215
O-H	0.9425

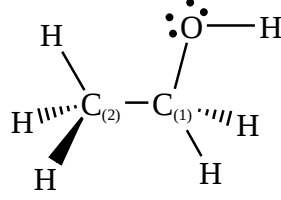
Metanol'de en kısa bağ O-H arasındaki bağ olduğundan bu bağı kırmak için gereken enerji molekülde bulunan bağlardan daha fazladır ve bu yüzden MO enerji diyagramında daha düşük enerji düzeyinde yer almaktadır. Metanol'de en uzun bağ C-O

arası bağ olduğu için bu bağı kırmak için daha az enerji gerekecektir ve MO enerji diyagramında daha üst enerji seviyesinde yer almaktadır.

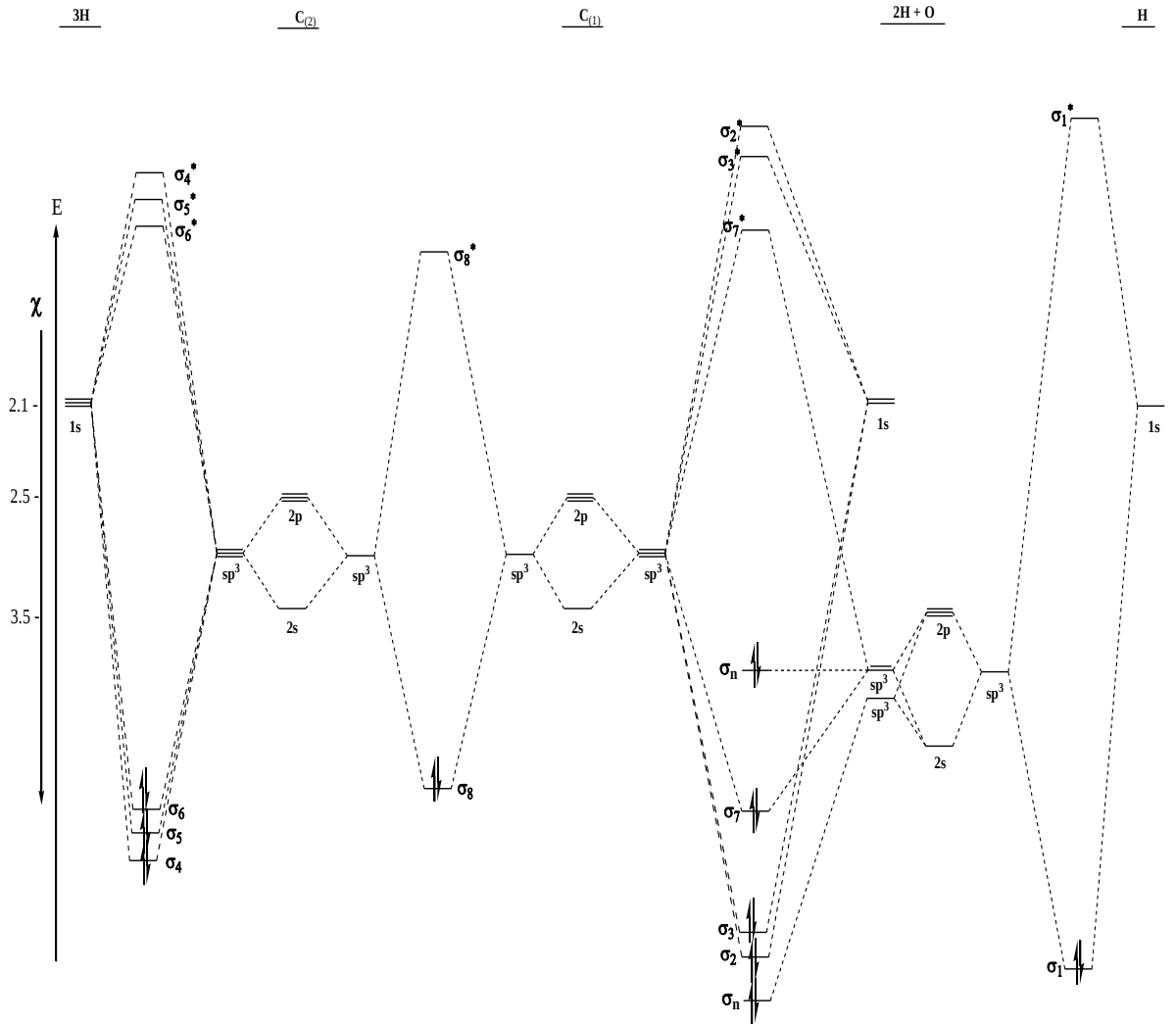


Şekil 4.1.6.3.Metanol'ün birleştirilmiş MO diyagramı

4.1.7 Etanol



Şekil 4.1.7.1. Etanol'ün bağ oluşumu



Şekil 4.1.7.2. Etanol'ün MO diyagramı

Etanol'ün MO diyagramında $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4, \sigma_5, \sigma_6, \sigma_7, \sigma_8$ -BMO'ları, σ_n -BYMO'ları, $\sigma_1^*, \sigma_2^*, \sigma_3^*, \sigma_4^*, \sigma_5^*, \sigma_6^*, \sigma_7^*, \sigma_8^*$ -KBMO'ları ifade etmektedir. Etanol'ün MO diyagramında $C_{(2)}$ atomunun sp^3 hibrit orbitali ile $1s$ atom orbitaline sahip üç H atomunun uygun simetrideki orbitalleri örtüşerek $C_{(2)}$ etrafındaki üç $C_{(2)}$ -H σ bağlarını oluştururlar. $C_{(2)}$ atomunun uygun simetrideki diğer sp^3 hibrit orbitali ile $C_{(1)}$ atomunun uygun simetrideki sp^3 hibrit orbitali örtüşerek $C_{(2)}$ - $C_{(1)}$ arasındaki σ bağı oluşur. $C_{(1)}$ atomunun diğer iki sp^3 hibrit orbitali ile iki H atomunun $1s$ atom orbitallerinin örtüşmesi sonucu iki $C_{(1)}$ -H σ bağlarını oluşur. $C_{(1)}$ 'nin uygun simetrideki son sp^3 hibrit orbitali ile O atomun uygun simetrideki sp^3 hibrit orbitalinin örtüşmesiyle $C_{(1)}$ -O arası σ bağı oluşur. O atomunun uygun simetrideki sp^3 hibrit orbitali ile H atomunun uygun simetrideki $1s$ atom orbitali örtüşerek O-H arası σ bağı oluşur. O atomunun sp^3 hibrit orbitallerinden iki tanesi ortaklanmamış e^- çifti olarak oksijen atomunun etrafında bulunmaktadır.

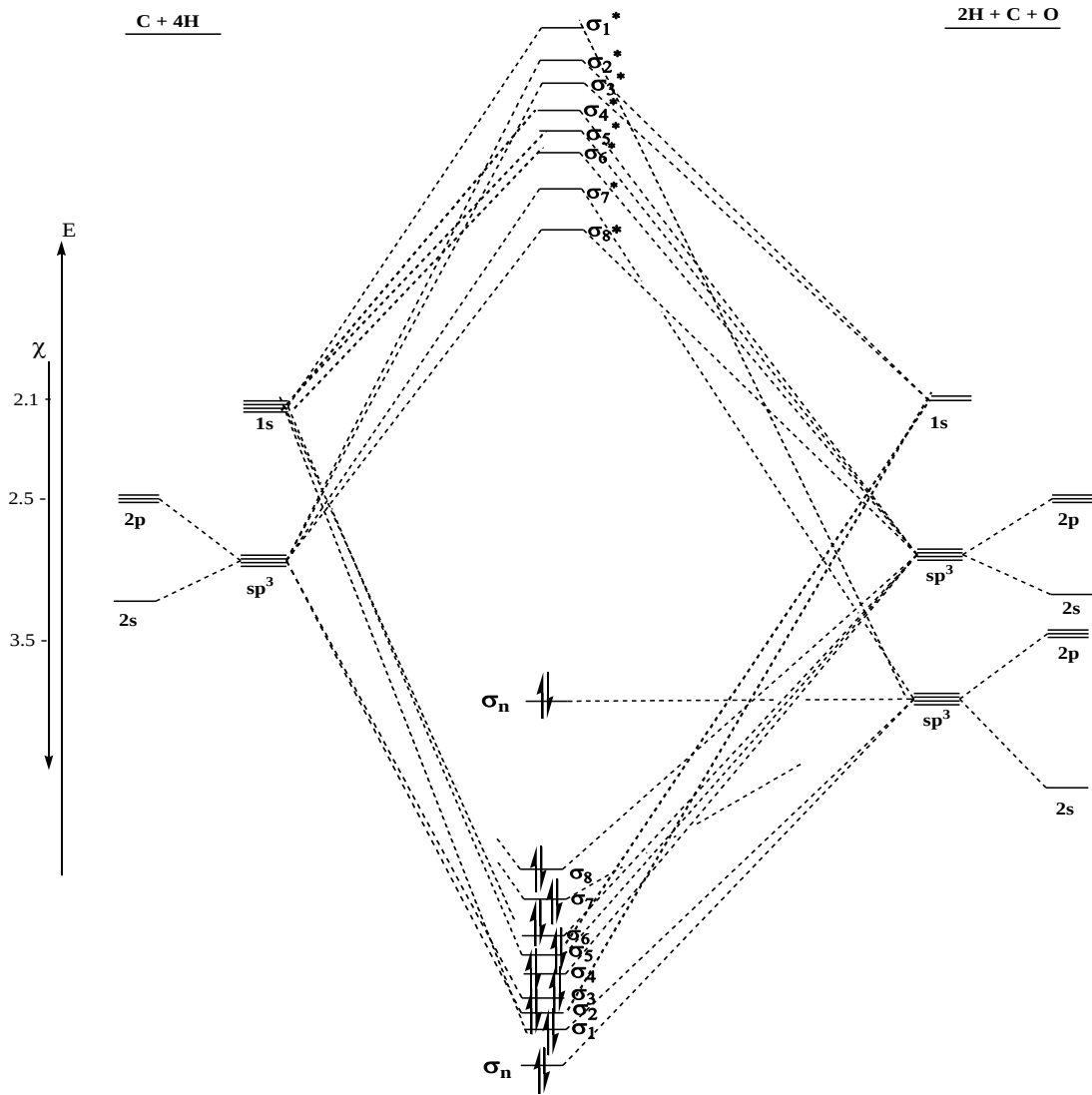
Tablo 4.1.7.1. Etanol'ün girişim yapan orbitalleri

	O	$C_{(1)}$	$C_{(2)}$	$H_{(1)}$	$H_{(2)}$	$H_{(3)}$	$H_{(4)}$	$H_{(5)}$	$H_{(6)}$
σ_1	sp^3			$1s$					
σ_2			sp^3		$1s$				
σ_3			sp^3			$1s$			
σ_4		sp^3					$1s$		
σ_5		sp^3						$1s$	
σ_6		sp^3							$1s$
σ_7	sp^3	sp^3							
σ_8		sp^3	sp^3						
σ_n	sp^3								
σ_n	sp^3								

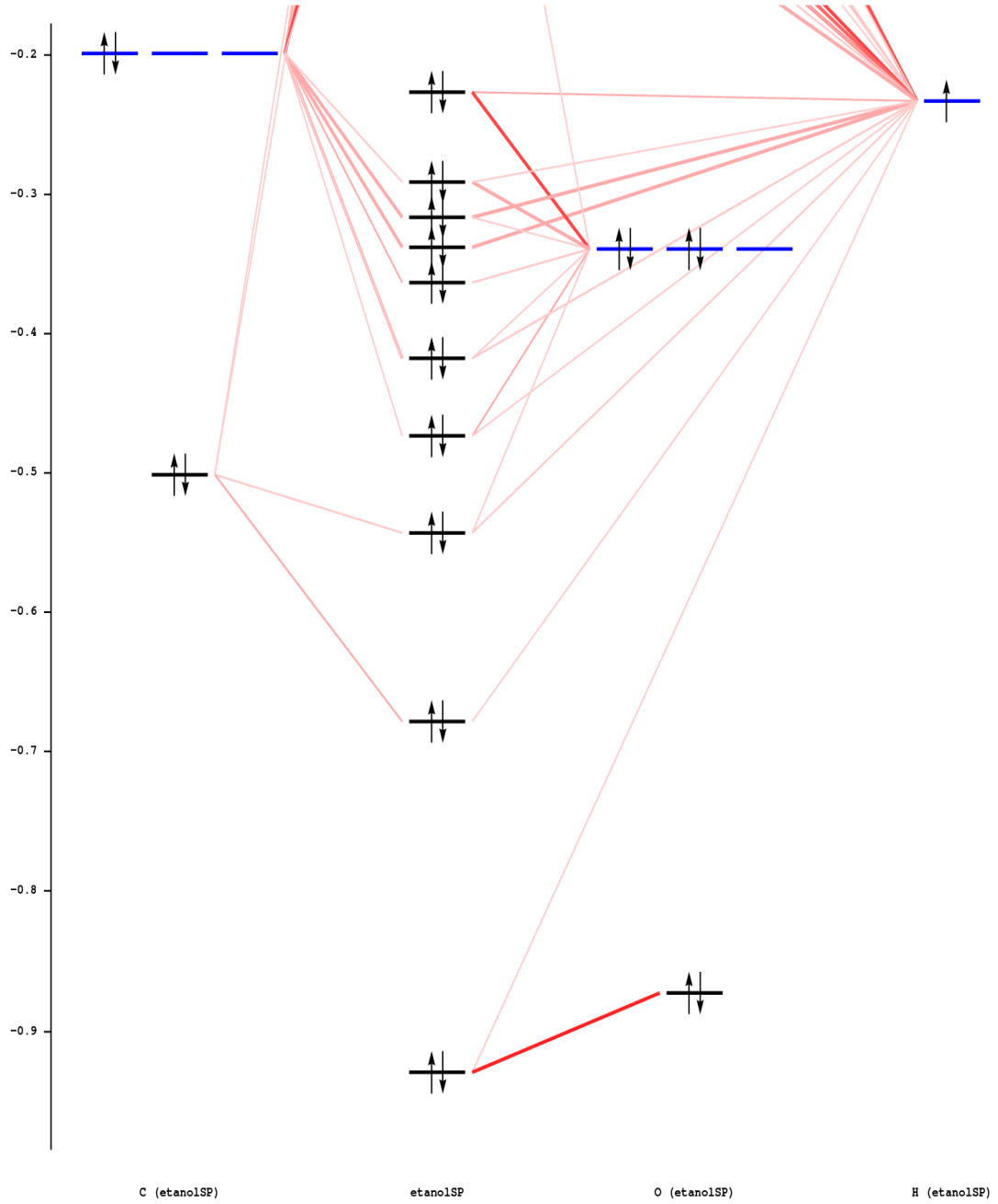
Tablo 4.1.7.2. Etanol'ün atomlar arası bağ uzunlukları

3C-H, 2C-H	1.1135, 1.1115
C-C	1.5145
C-O	1.4215
O-H	0.9425

Etanol'de en kısa bağ O-H arası bağdır. Bu bağı kırmak için daha fazla enerji gerektirdiğinden MO enerji diyagramında daha düşük enerji seviyesinde yer alır. En uzun bağ C-C arası bağ olduğu için MO enerji diyagramında daha yüksek seviyede yer alır.

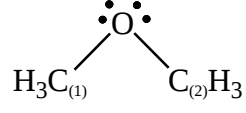
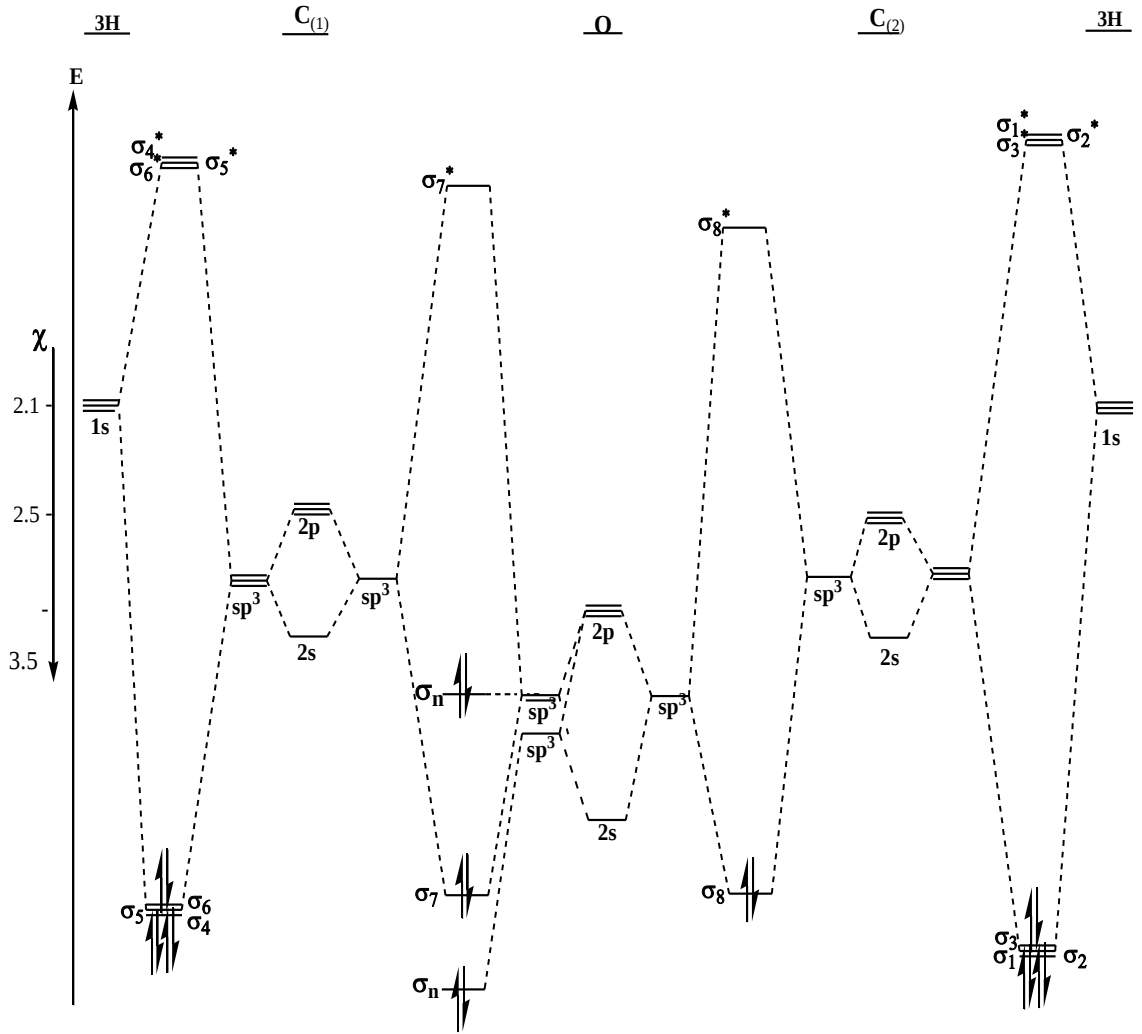


Şekil 4.1.7.3. Etanol'ün birleştirilmiş MO diyagramı

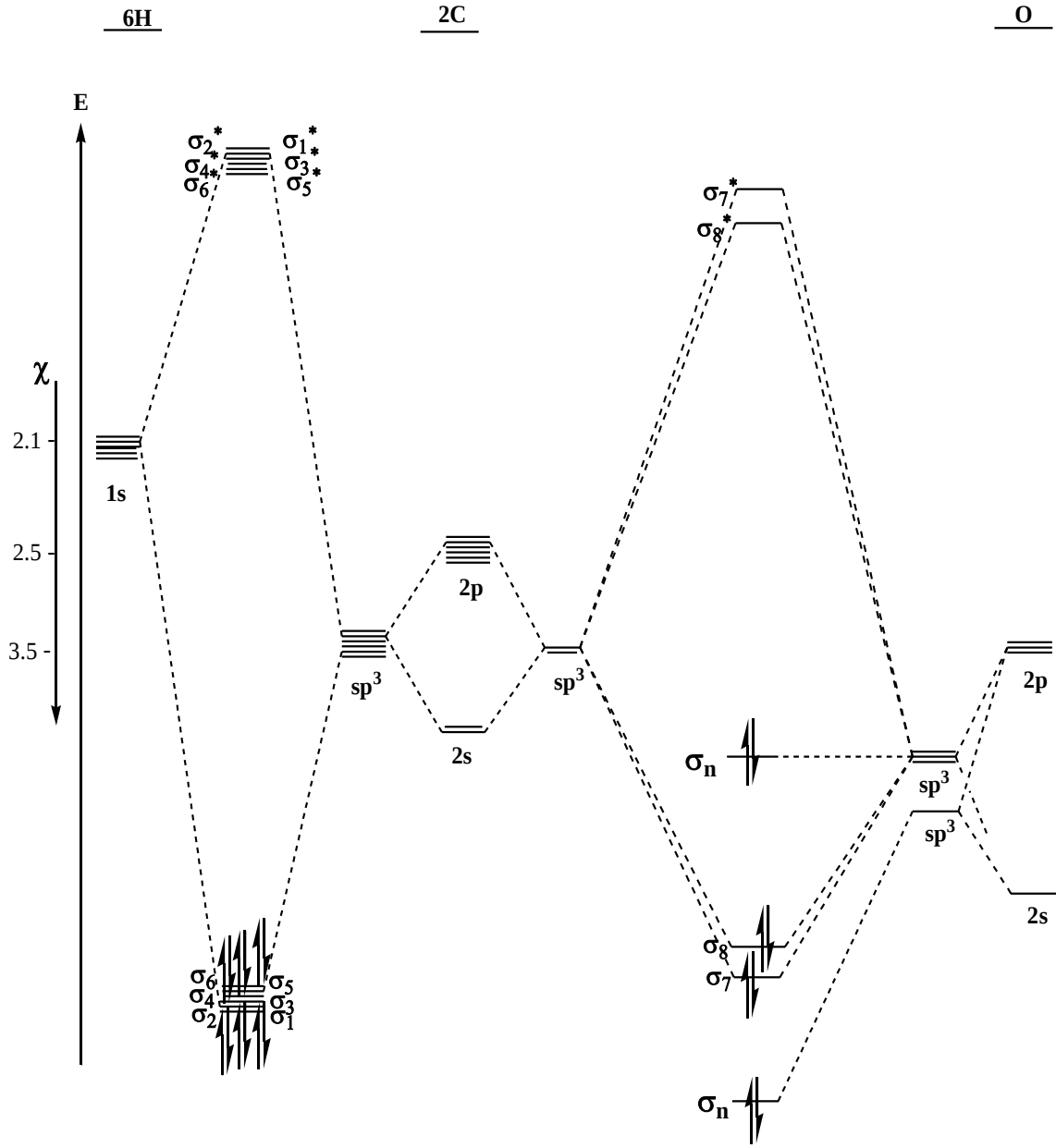


Şekil 4.1.7.4.Etanol'ün ADF programında çizilmiş detaylı MO diyagramı

4.1.8 Dimetileter

Şekil 4.1.8.1. CH_3OCH_3 'ün bağ oluşumu

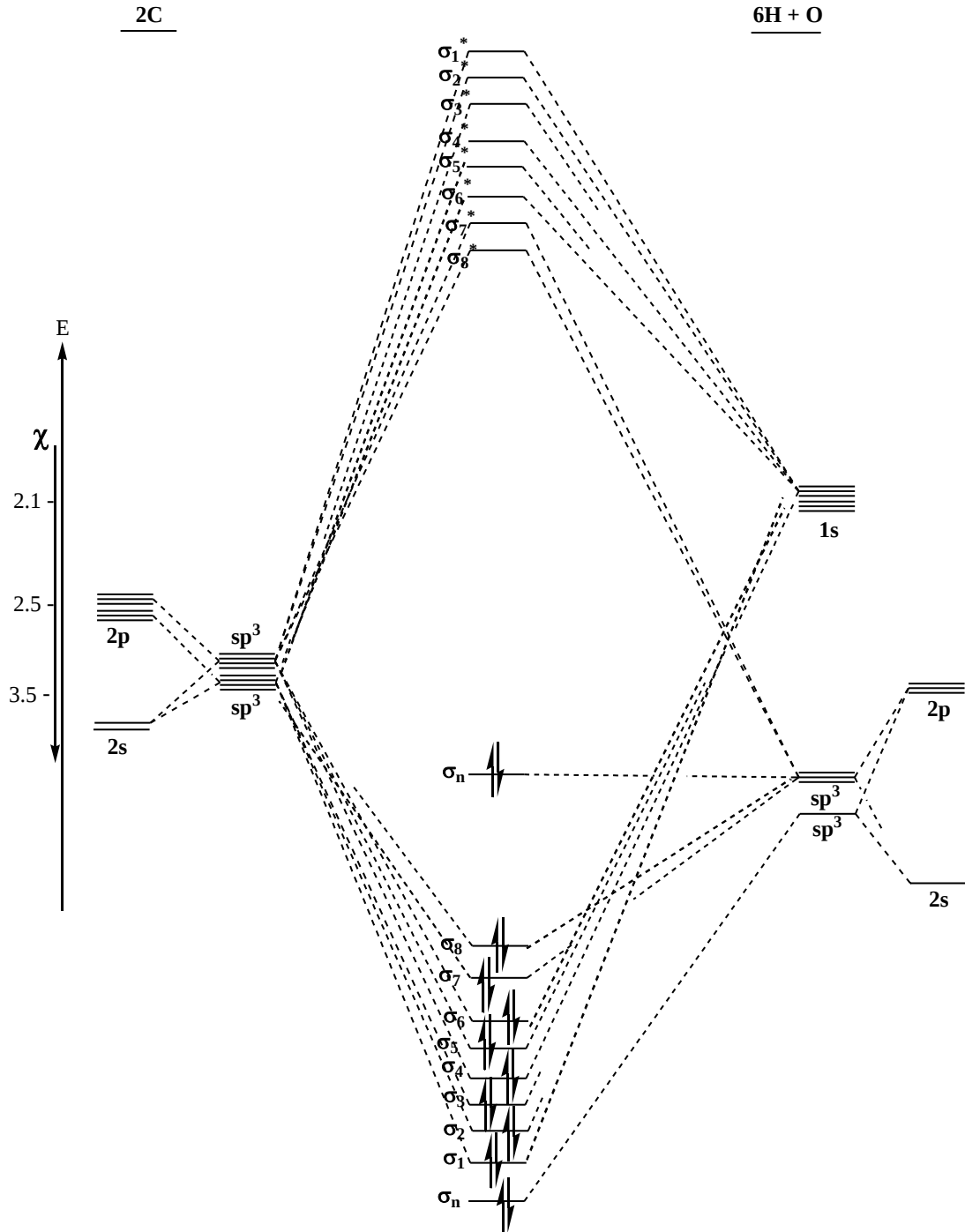
Şekil 4.1.8.2.a. Dimetileter'in MO diyagramı



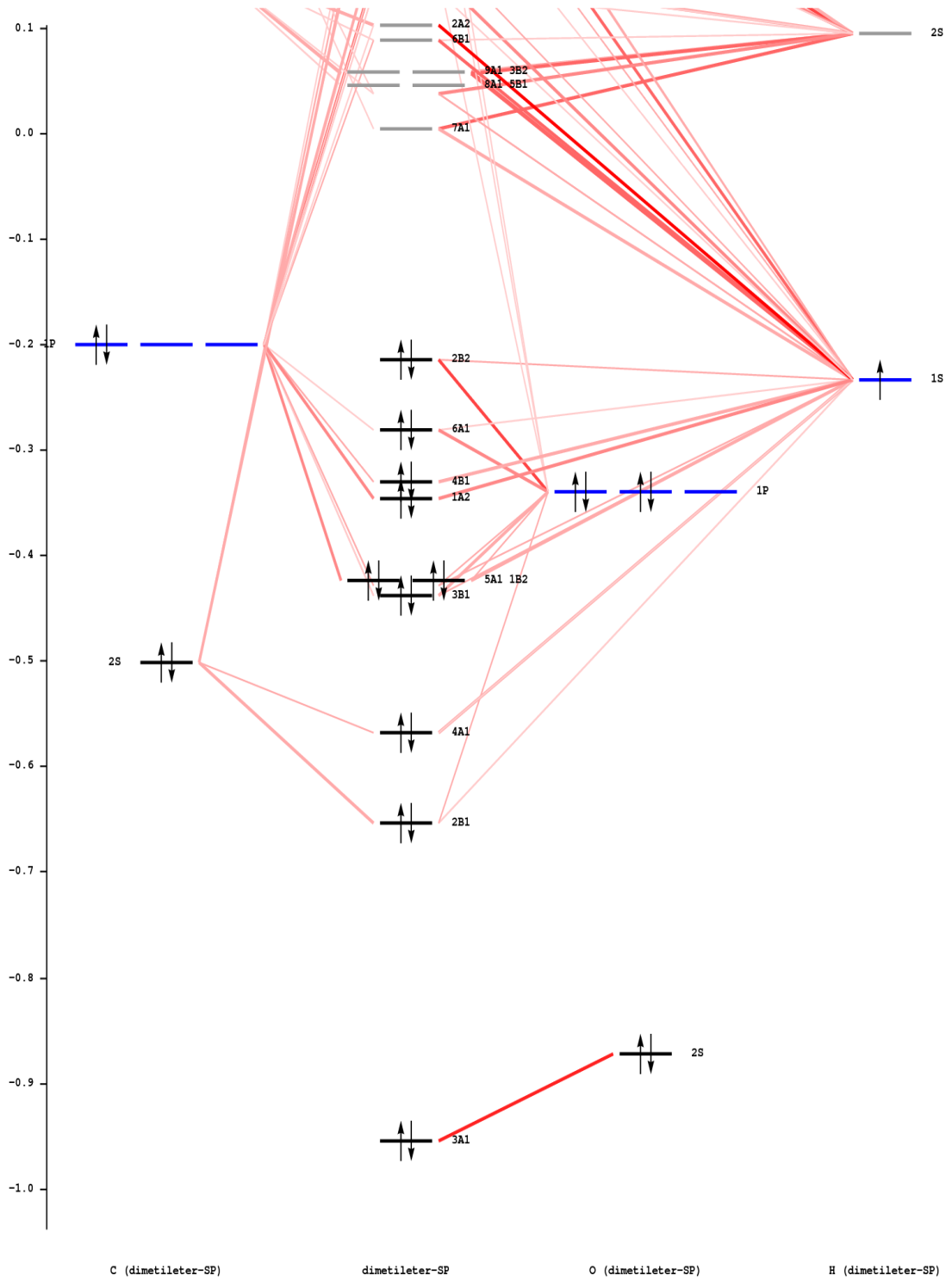
Şekil 4.1.8.2.b. Dimetileter'in MO diyagramı

Dimetileter'in MO diyagramında $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4, \sigma_5, \sigma_6, \sigma_7, \sigma_8$ -BMO'ları, σ_n -BYMO'ları, $\sigma_1^*, \sigma_2^*, \sigma_3^*, \sigma_4^*, \sigma_5^*, \sigma_6^*, \sigma_7^*, \sigma_8^*$ -KBMO'ları sembolize etmektedir. Dimetileter'in Şekil 1.a. ve Şekil 2.b.'deki iki ayrı MO diyagram gösterinde O atomunun uygun simetrideki sp^3 hibrit orbitalleri ile C atomlarının uygun simetrideki sp^3 hibrit orbitallerin örtüşmesiyle C₍₁₎-O-C₍₂₎ arası σ bağları oluşur. C atomlarının uygun

simetrideki diğer sp^3 hibrit orbitalleri ile altı H atomunun $1s$ atom orbitallerinin örtüşmesiyle C-H arası altı tane σ bağları oluşur.



Şekil 4.1.8.3 Dimetileter'in birleştirilmiş MO diyagramı



Şekil 4.1.8.4. Dimetileter'in ADF programında çizilmiş MO diyagramı

Tablo 4.1.8.1. Dimetileter'in girişim yapan orbitalleri

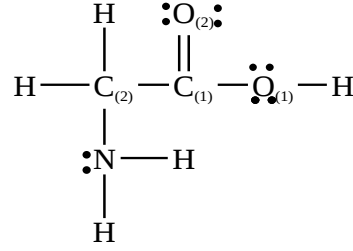
	O	C ₍₁₎	C ₍₂₎	H ₍₁₎	H ₍₂₎	H ₍₃₎	H ₍₄₎	H ₍₅₎	H ₍₆₎
σ_1		sp^3		$1s$					
σ_2		sp^3			$1s$				
σ_3		sp^3				$1s$			
σ_4			sp^3				$1s$		
σ_5			sp^3					$1s$	
σ_6			sp^3						$1s$
σ_7	sp^3	sp^3							
σ_8	sp^3		sp^3						
σ_n	sp^3								
σ_n	sp^3								

Tablo 4.1.8.2. Dimetileter'in atomlar arası bağ uzunlukları

3C-H,	3C-H	1.1115
C-O-C		1.4025

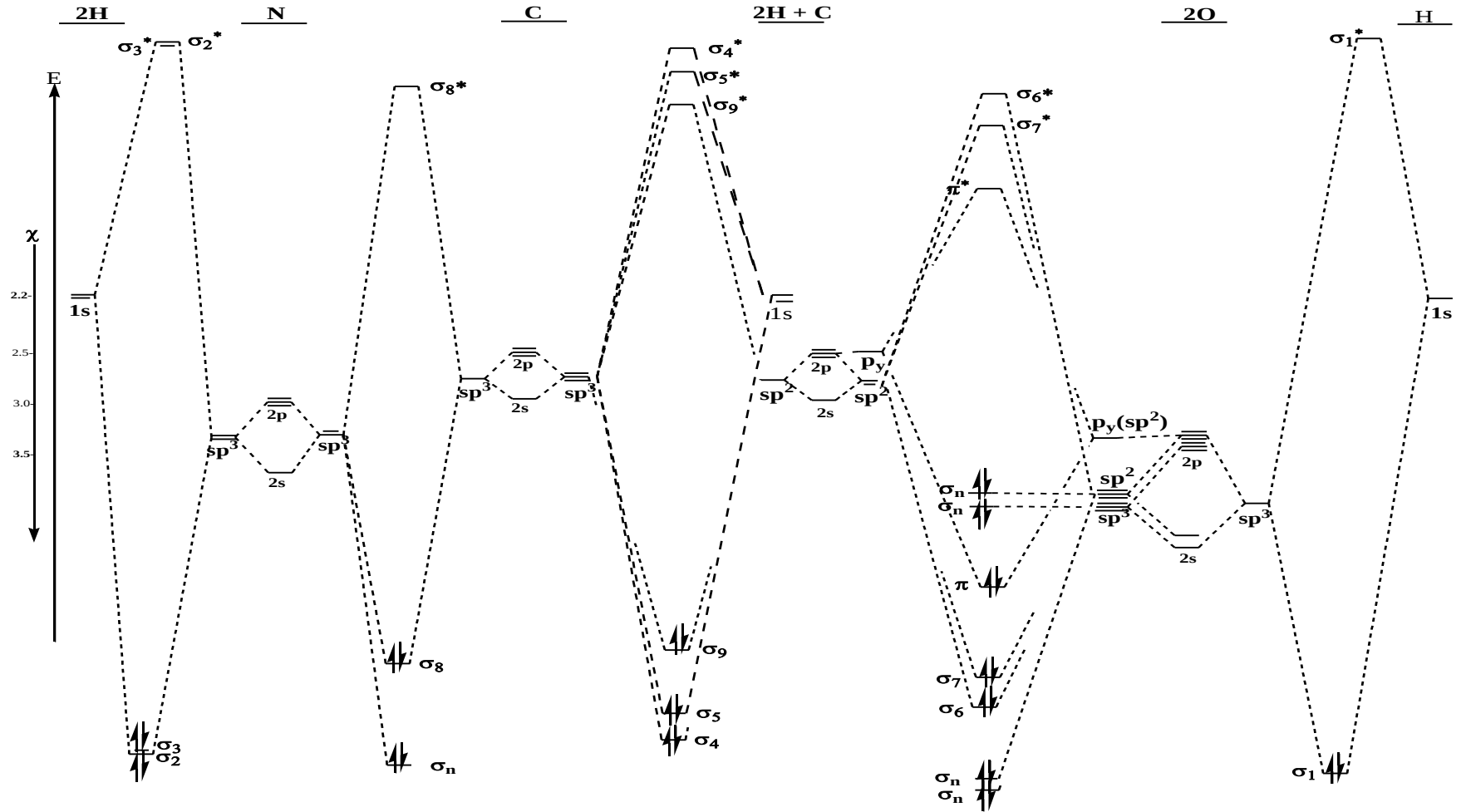
Dimetileter'de en kısa bağ C-H arası bağlardır ve bu bağları kırmak için daha fazla enerji gerekir bu nedenle MO enerji diyagramında daha düşük enerji düzeyinde yer alır. C-O-C arasındaki bağ uzunlukları daha uzun olduğu için bağ kırmak için daha az enerji gerektirir ve MO enerji diyagramında daha üst seviyede yer alır.

4.1.9. Glisin

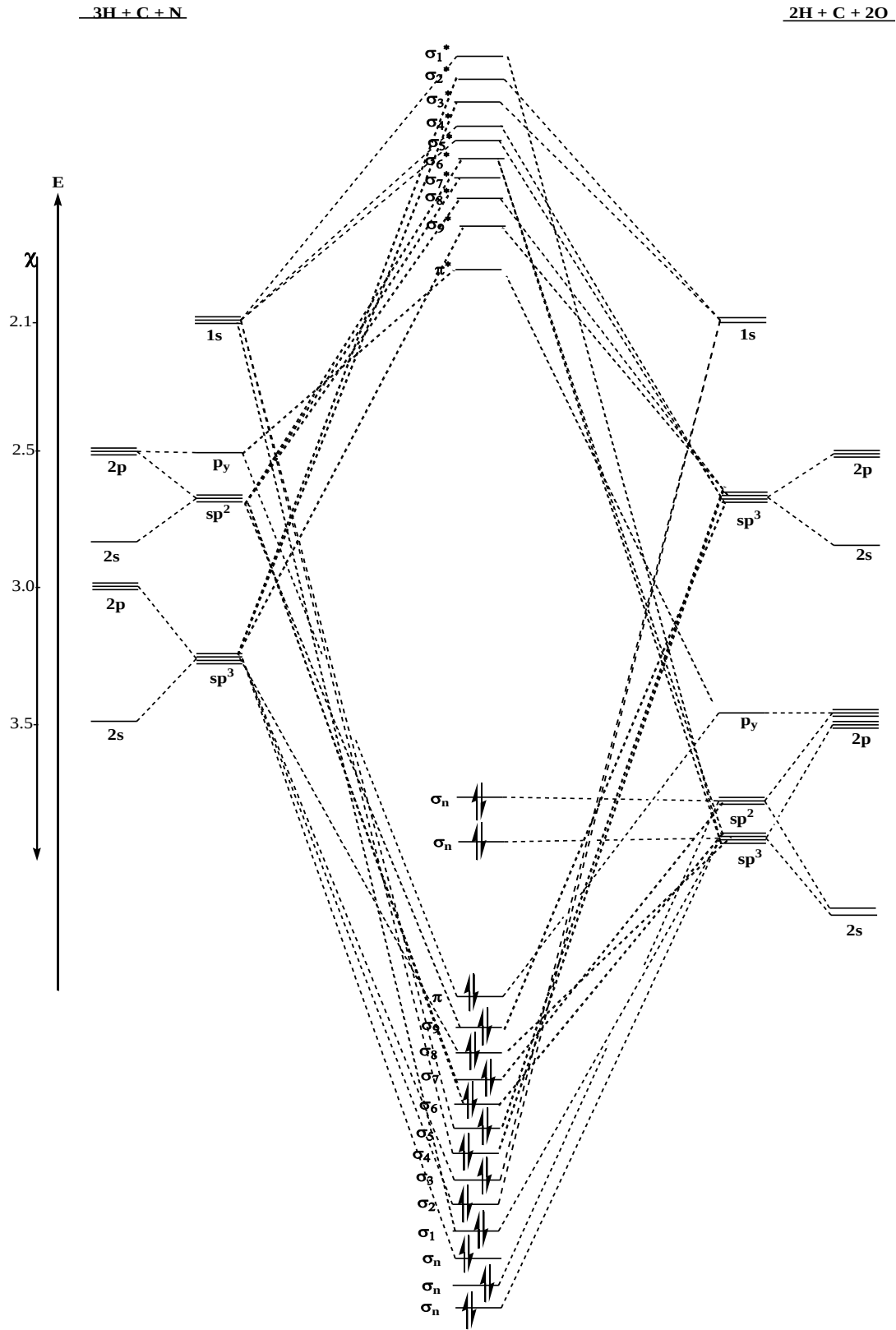


Şekil 4.1.9.1. H₂NCH₂COOH'in bağ oluşumu

Glisin'in MO diyagramlarında $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4, \sigma_5, \sigma_6, \sigma_7, \sigma_8, \sigma_9, \pi$ -BMO'ları, σ_n -BYMO'ları $\sigma_1^*, \sigma_2^*, \sigma_3^*, \sigma_4^*, \sigma_5^*, \sigma_6^*, \sigma_7^*, \sigma_8^*, \sigma_9^*, \pi^*$ -KBMO'ları göstermektedir. Glisin'in MO diyagramında O₍₁₎ atomunun uygun simetrikli sp^3 hibrit orbitali ile C₍₁₎ atomunun uygun simetrideki sp^2 hibrit orbitalinin örtüşmesi sonucu C₍₁₎ - O₍₁₎ σ bağı oluşur. O₍₁₎ atomunun uygun simetrideki sp^3 hibrit orbitali ile H'in 1s atom orbitalinin örtüşmesiyle O₍₁₎ -H σ bağı oluşur. C₍₁₎ atomunun uygun simetrikli sp^3 hibrit orbitali O₍₂₎ atomunun uygun simetrideki sp^2 hibrit orbitali ile örtüşerek C₍₁₎ -O₍₂₎ arası σ bağı, C₍₁₎ atomunun diğer sp^2 hibrit orbitali ile C₍₂₎'nin uygun simetrideki sp^3 hibrit orbitalinin örtüşmesiyle C₍₁₎ - C₍₂₎ σ bağı oluşur. C₍₂₎ atomunun uygun simetrikli sp^3 hibrit orbitalleri ile N atomunun uygun simetrideki sp^3 hibrit orbitalleri ile örtüşmesi sonucu C₍₂₎-N σ bağı, N atomunun diğer uygun simetrideki sp^3 hibrit orbitali ile iki H atomunun 1s atom orbitalinin örtüşmesi sonucu N-H iki tane σ bağı oluşur. C₍₂₎ atomunun uygun simetrideki sp^3 hibrit orbitalleri ile iki H atomunun 1s atom orbitalinin örtüşmesi sonucu C₍₂₎- H iki tane σ bağı oluşur.



Şekil 4.1.9.2. Glisin'in MO diyagramı



Şekil 4.1.9.3. Glisin'in birleştirilmiş MO diyagramı

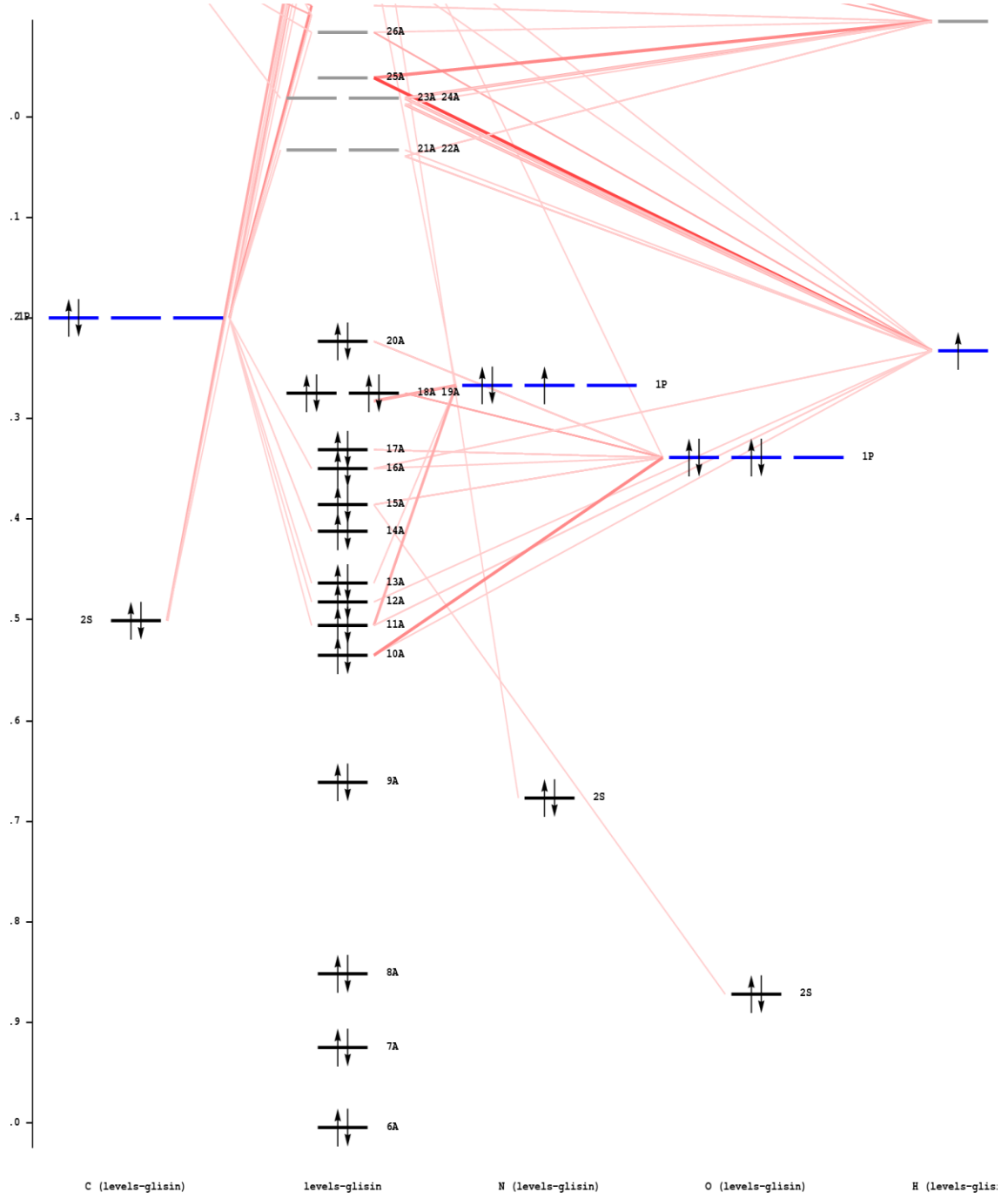
Tablo 4.1.9.1. Glisin'in girişim yapan orbitalleri

	O ₁	O ₂	N	C ₁	C ₂	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅
σ_1	sp^3					$1s$				
σ_2					sp^3				$1s$	
σ_3					sp^3					$1s$
σ_4			sp^3				$1s$			
σ_5			sp^3					$1s$		
σ_6	sp^3			sp^2						
σ_7		sp^2		sp^2						
σ_8			sp^3		sp^3					
σ_9				sp^2	sp^3					
π		P_y		P_y						
σ_n	sp^3									
σ_n	sp^3									
σ_n		sp^2								
σ_n		sp^2								
σ_n			sp^3							

Tablo 4.1.9.2. Glisin'in atomlar arası bağ uzunlukları

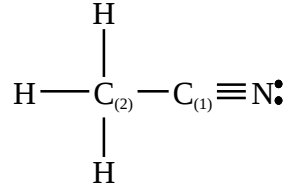
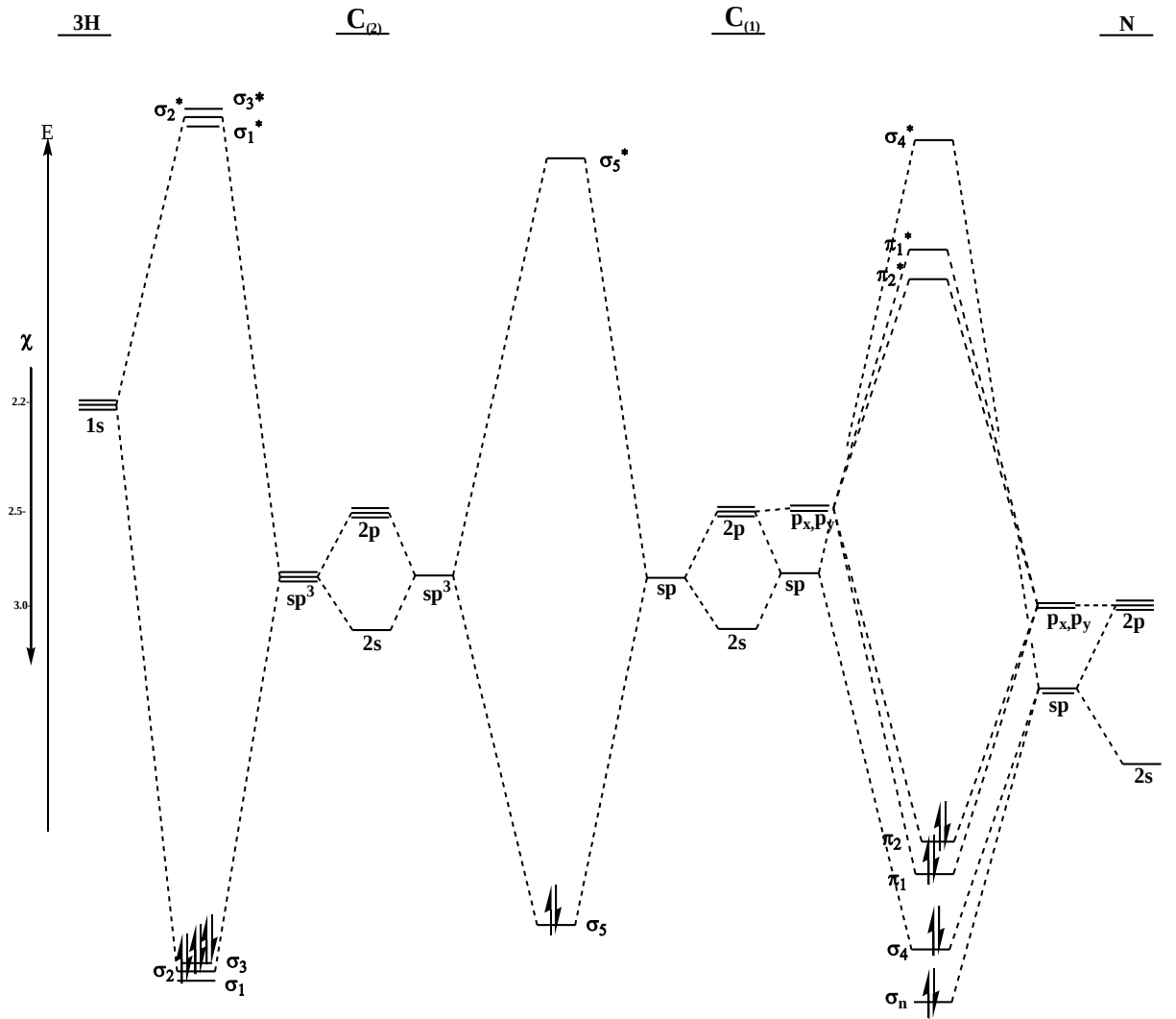
2N-H	1.0205
2C-H	1.1135
N-C, C-C	1.4685, 1.5095
C-O, C=O	1.2105, 2.00
O-H	0.9725
C-O	1.3605

Glisin'de en kısa bağ O-H arasında yer almaktadır. Bu bağı kırmak için daha fazla enerji gerekeceği için MO enerji diyagramında daha düşük enerji düzeyinde bulunmaktadır. En uzun bağ N-C arası bağıdır. Bu bağı kırmak için daha az enerji gerektiği için MO enerji diyagramında daha düşük enerji düzeyinde bulunmaktadır.



Şekil 4.1.9.4. Glisin'in ADF programında çizilmiş detaylı MO diyagramı

4.1.10 Asetonitril

Şekil 4.1.10.1. CH₃CN'nin bağ oluşumu

Şekil 4.1.10.2. Asetonitril'in MO diyagramı

Asetonitril'in MO diyagramında $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4, \sigma_5, \pi_1, \pi_2$ -BMO'ları, σ_n -BYMO'ları, $\sigma_1^*, \sigma_2^*, \sigma_3^*, \sigma_4^*, \sigma_5^*, \pi_1^*, \pi_2^*$ -KBMO'ları simgelemektedir. Asetonitril'in MO diyagramında N atomunun uygun simetrlili sp hibrit orbitali ile $C_{(1)}$ 'in uygun simetrlili sp hibrit orbitallerin örtüşmesi ile $C_{(1)}$ -N arasında σ bağı oluşur. N ve $C_{(1)}$ atomunun uygun simetrideki bağı katılmayan p orbitali örtüşerek π bağlarını oluşturur. $C_{(1)}$ 'in uygun simetrlili diğer sp hibrit orbitalinin $C_{(2)}$ 'nin uygun simetrideki sp^3 hibrit orbitali ile örtüşerek $C_{(1)}$ - $C_{(2)}$ arası σ bağı oluşur. $C_{(2)}$ 'nin uygun simetrlili diğer sp^3 hibrit orbitalleri ile $1s$ atom orbitaline sahip üç H atomunun uygun girişimlerle üç tane σ bağı oluşmuştur.

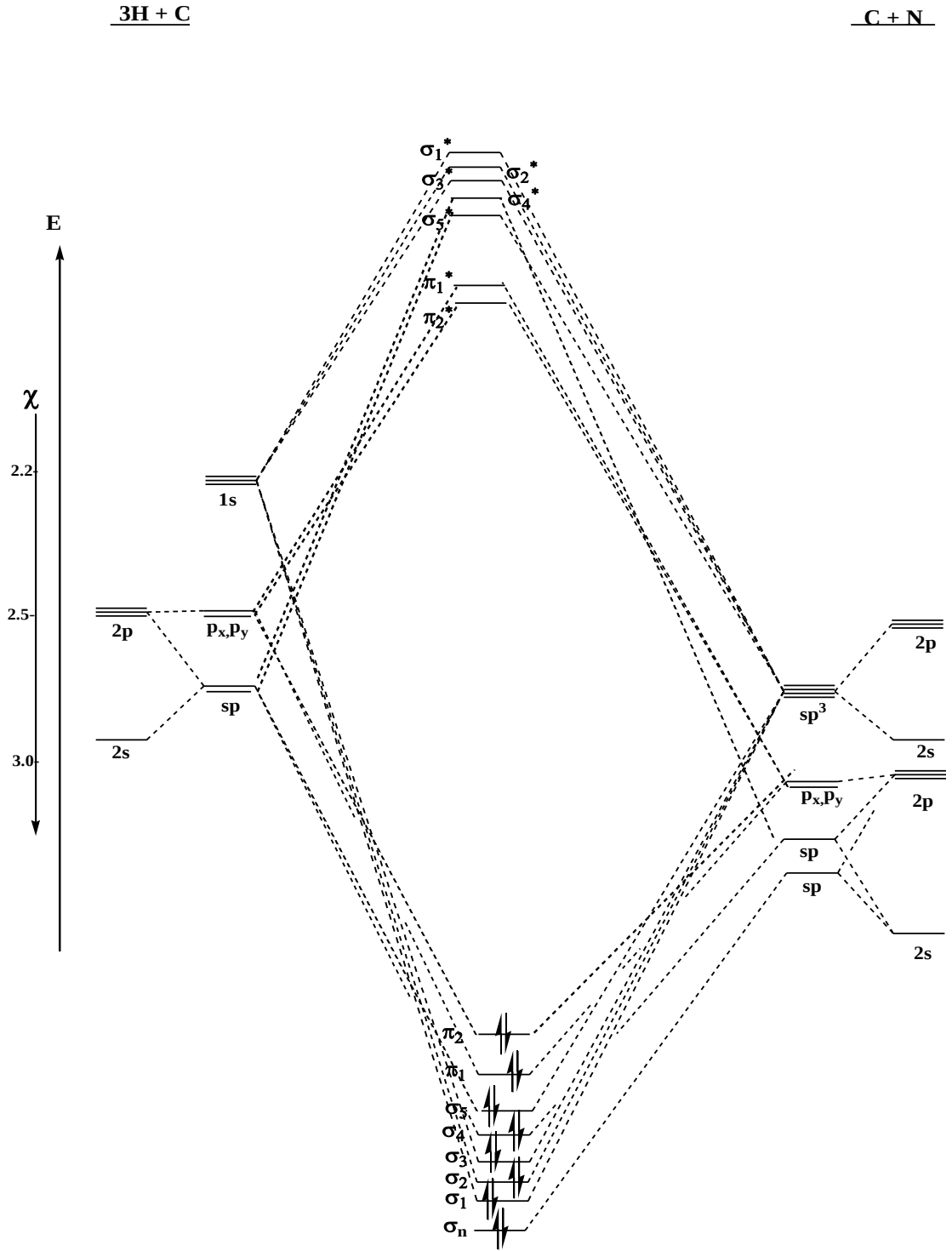
Tablo 4.1.10.1. Asetonitril'in girişim yapan orbitalleri

	N	$C_{(1)}$	$C_{(2)}$	$H_{(1)}$	$H_{(2)}$	$H_{(3)}$
σ_1			sp^3	$1s$		
σ_2			sp^3		$1s$	
σ_3			sp^3			$1s$
σ_4	sp	sp				
σ_5	sp		sp^3			
π_1	P_x	P_x				
π_2	P_y	P_y				
σ_n	sp					

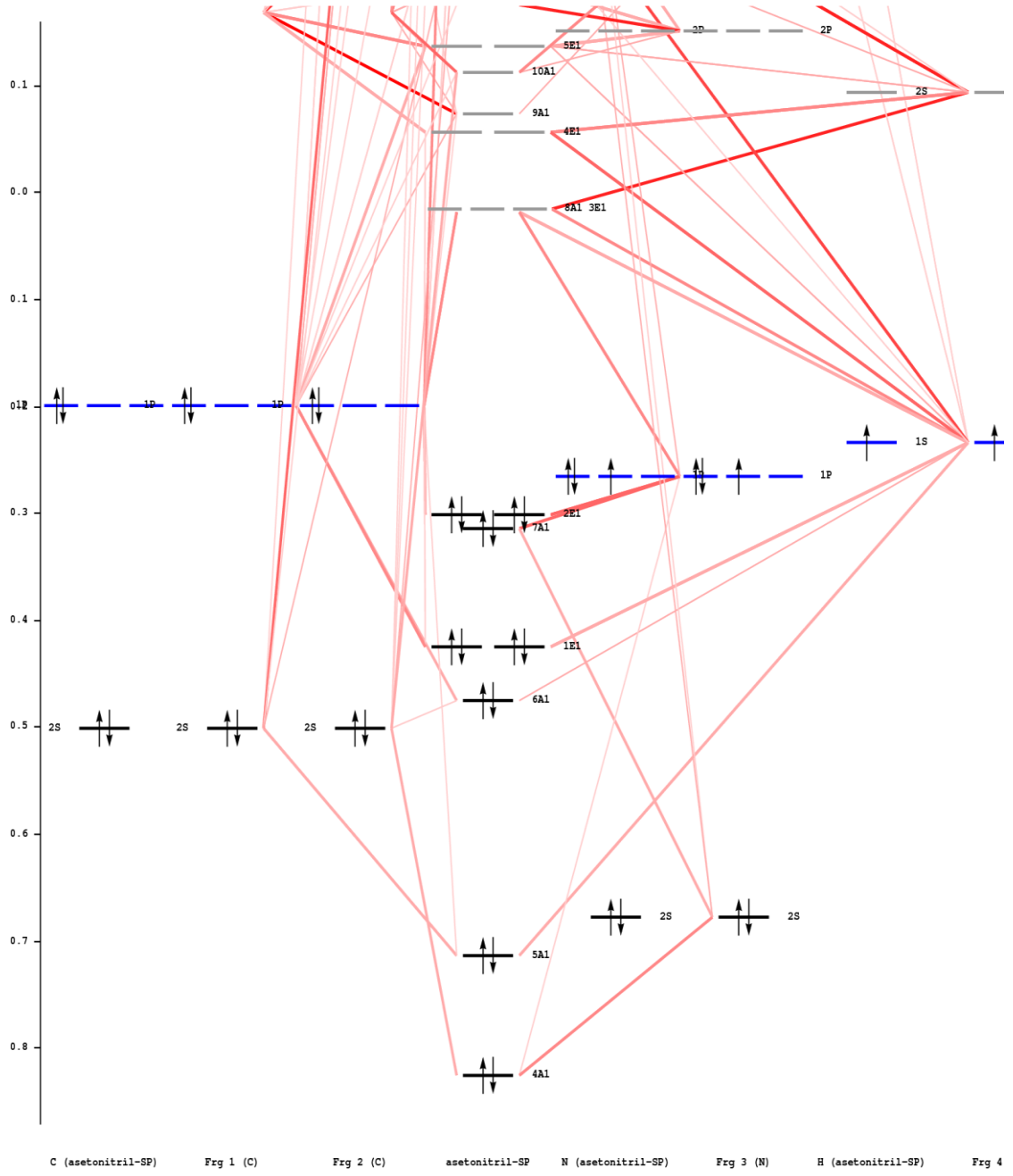
Tablo 4.1.10.2. Asetonitril'in atomlar arası bağ uzunlukları

3H-C	1.1135
C-C	1.4705
$C \equiv N$	1.1585

Asetonitril'de en kısa bağ C-H arasındaki bağıdır. Bu bağı kırmak daha fazla enerji gerektirir ve MO enerji diyagramında daha düşük enerji seviyesinde yer alır. Bu molekülde en uzun bağ C-N arasındaki bağıdır. Bu bağı kırmak için daha az enerji gerekir ve MO enerji düzeyinde daha üst düzeyde yer alır

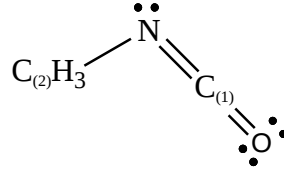


Şekil 4.1.10.3. Asetonitril'in birleştirilmiş MO diyagramı

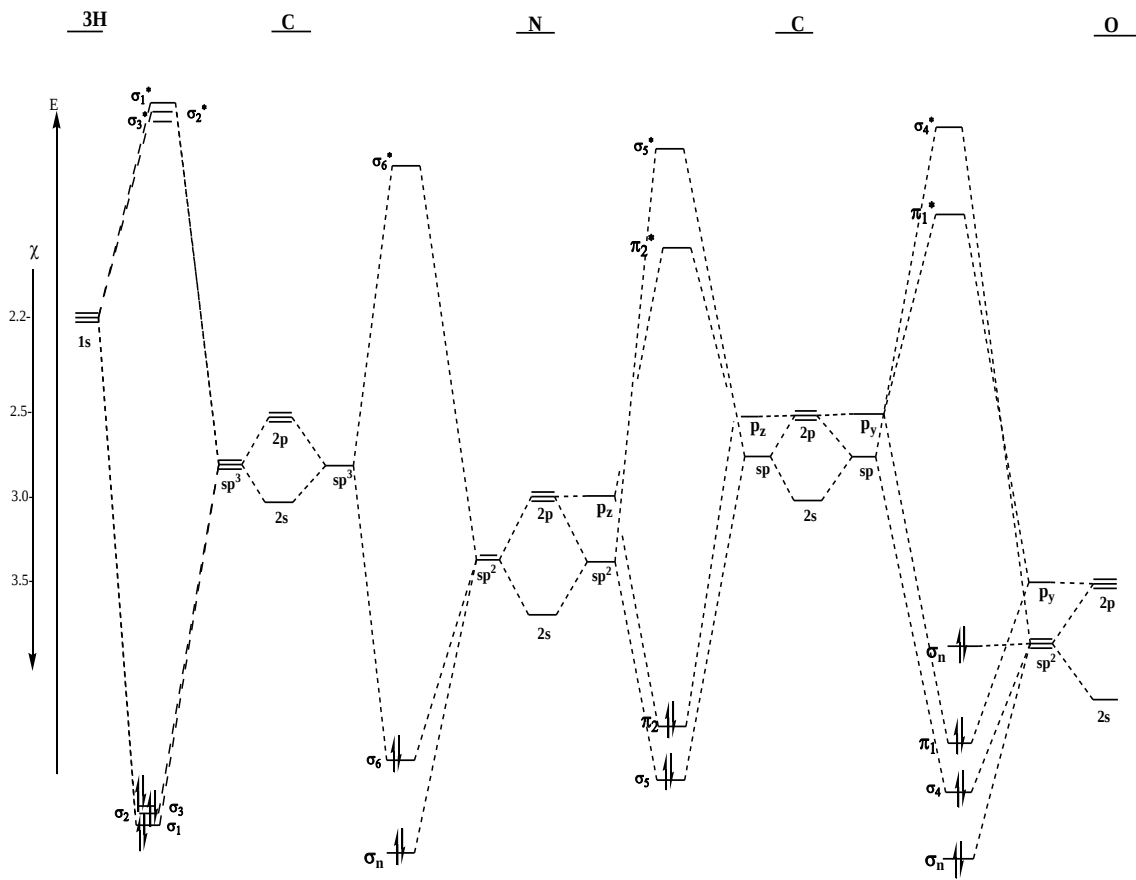


Şekil 4.1.10.4. Asetonitril'in ADF programında çizilmiş detaylı MO diyagramı

4.1.11 Metilizosiyanat



Şekil 4.1.11.1. CH₃NCO'nun bağ oluşumu



Şekil 4.1.11.2. Metilizosiyanat'ın MO diyagramı

Metilizosiyanat'ın MO diyagramında $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4, \sigma_5, \sigma_6, \pi_1, \pi_2$ -BMO'ları, σ_n -BYMO'ları, $\sigma_1^*, \sigma_2^*, \sigma_3^*, \sigma_4^*, \sigma_5^*, \sigma_6^*, \pi_1^*, \pi_2^*$ -KBMO'lar sembolleri ile ifade edilmiştir. Metilizosiyanat'ın MO diyagramında O atomunun uygun simetrikli sp^2 hibrit orbitali ile C₍₁₎'in uygun simetrideki sp hibrit orbitalinin örtüşmesi ile C₍₁₎-O σ bağı, C₍₁₎'in diğer sp hibrit orbitali ile N atomunun sp^2 hibrit orbitalinin örtüşmesiyle N- C₍₁₎ σ

bağı, N atomunun diğer sp^2 hibrit orbitali ile $C_{(2)}$ 'nin sp^3 hibrit orbitalinin örtüşmesiyle $C_{(2)}$ -N σ bağı, $C_{(2)}$ 'nin diğer sp^3 hibrit orbitalleri ile üç H'nin $1s$ atom orbitalinin örtüşmesi sonucu da üç tane $C_{(2)}$ -H σ bağı oluşur. Uygun simetrideki O'nin hibritleşmeye katılmayan p_y orbitali ile $C_{(1)}$ atomunun hibritleşmeye katılmayan p_y orbitalinin örtüşmesiyle π_1 , $C_{(1)}$ atomunun hibritleşmeye katılmayan p_z orbitali ile N atomunun hibritleşmeye katılmayan p_z orbitalleri örtüşerek π_2 bağını oluştururlar.

Tablo 4.1.11.1. Metilizosiyanat'ın girişim yapan orbitalleri

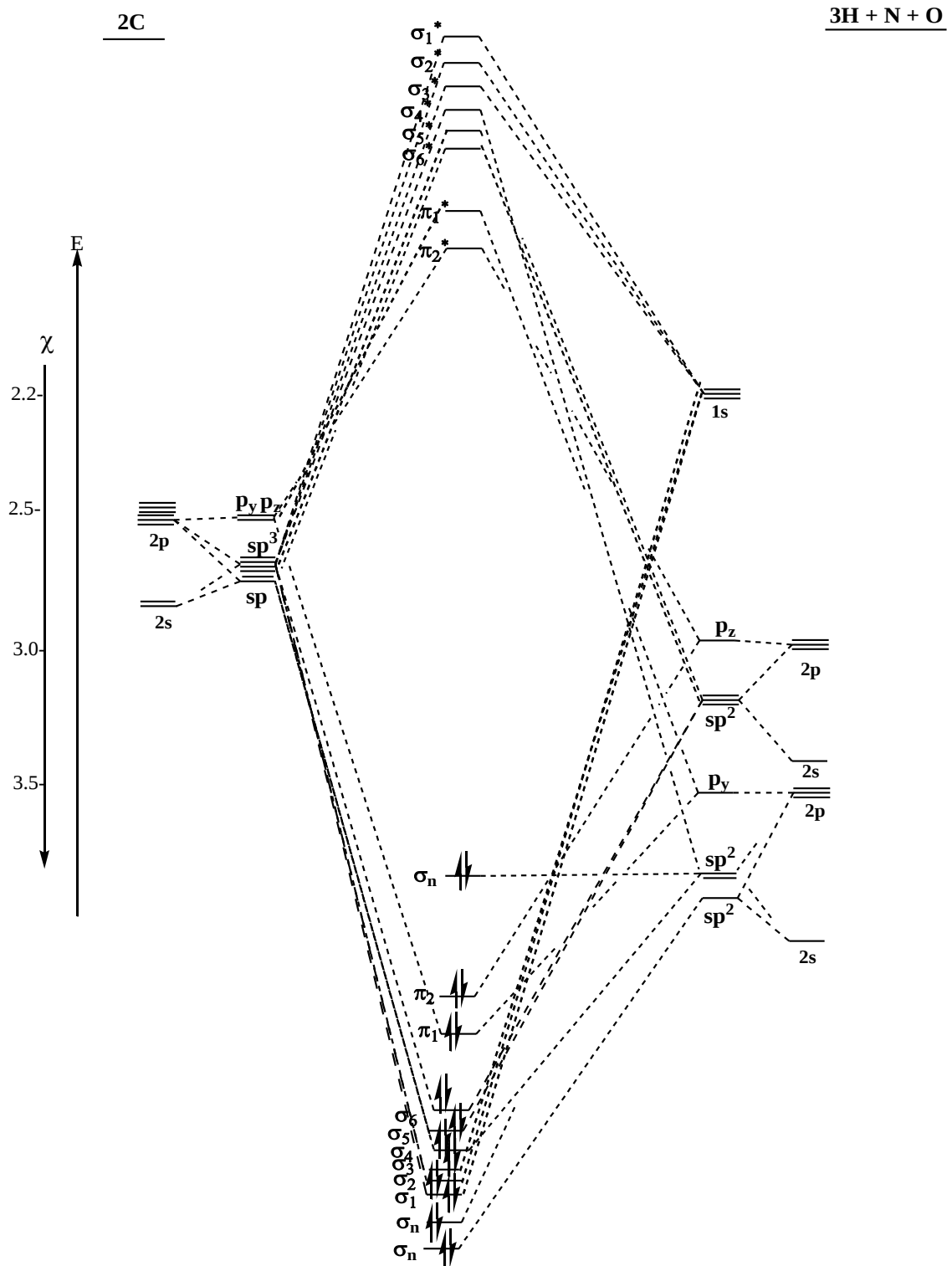
	O	N	$C_{(1)}$	$C_{(2)}$	$H_{(1)}$	$H_{(2)}$	$H_{(3)}$
σ_1				sp^3	$1s$		
σ_2				sp^3		$1s$	
σ_3				sp^3			$1s$
σ_4	sp^2		sp				
σ_5		sp^2	sp				
σ_6		sp^2		sp^3			
π_1	sp^2		sp				
π_2		sp^2	sp				
σ_n	sp^2						
σ_n	sp^2						
σ_n		sp^2					

Tablo 4.1.11.2. Metilizosiyanat'ın atomlar arası bağ uzunlukları

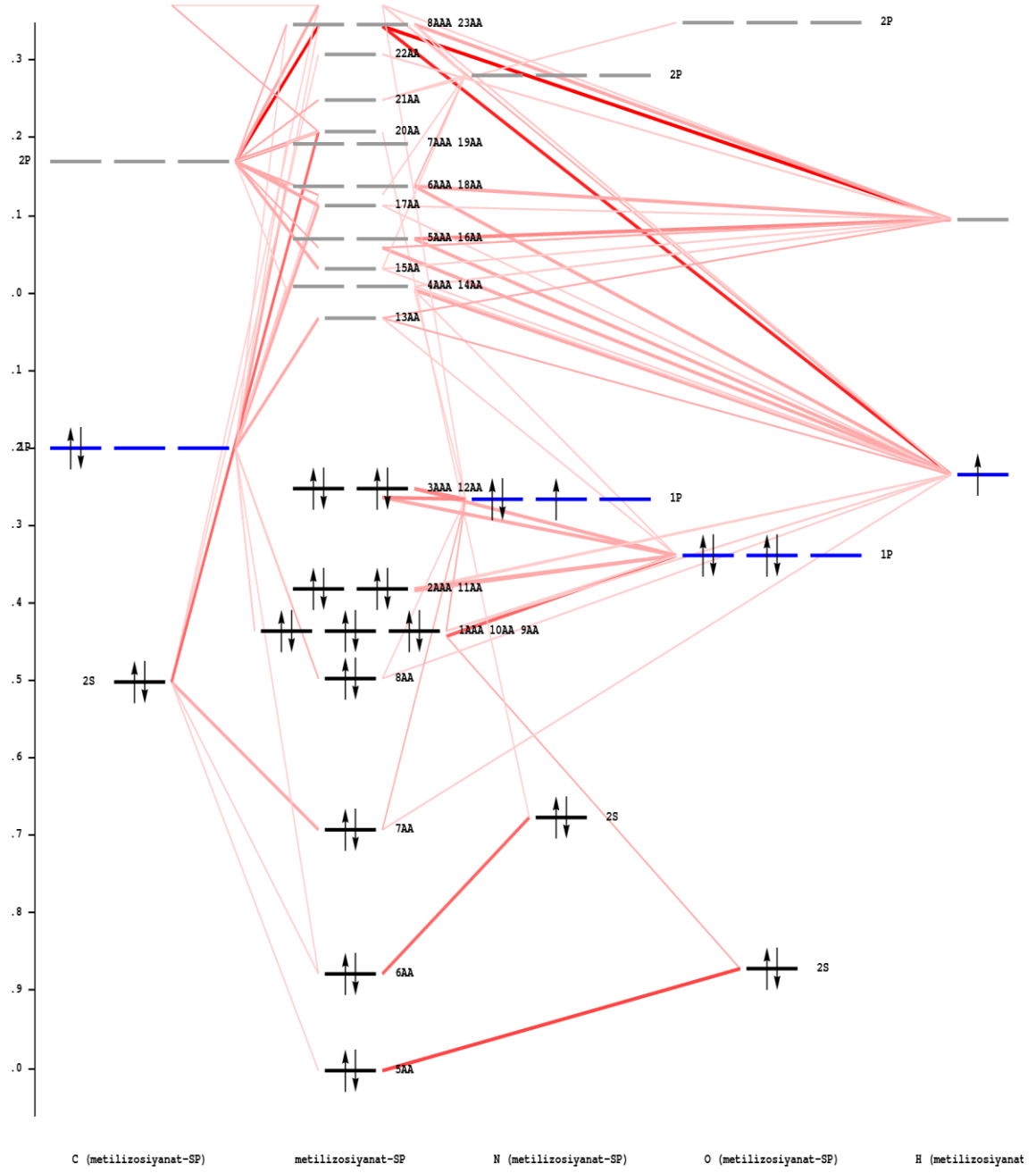
3H-C	1.1135
C_2 -N	1.4705
C=N	1.2485
C=O	1.1985

Metilizosiyanat'da en kısa bağ C-H arasındaki bağıdır. Bu bağı kırmak için gereken enerji daha fazladır ve MO enerji diyagramında daha alt seviyededir. C-O arası bağ en

uzun bağıdır. Bu bağı kırmak için daha az enerji gerekir ve MO enerji diyagramında daha üst seviyede yer alır.



Şekil 4.1.11.3. Metilizosiyanat'ın birleştirilmiş MO diyagramı



Şekil 4.1.11.4. Metilizosiyanat'ın ADF programında çizilmiş detaylı MO diyagramı.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu tezde C_2H_4 , C_2H_2 , $HCOH$, $HCOOH$, CH_3COCH_3 , CH_3OH , CH_3CH_2OH , CH_3OCH_3 , H_2NCH_2COOH , CH_3CN ve CH_3NCO bileşiklerinin uygun Lewis yapıları oluşturularak molekül orbital diyagramları simetri ve grup teorisi kullanılmadan atom ve hibrit orbitalleri göz önünde bulundurularak çizilmeye çalışıldı.

Molekül orbital enerji düzey şemaları simetri ve grup teorisi kullanılarak oluşturulabilir. Bu yöntemde molekülün nokta grubunu bulup karakter tablosunu kullanarak merkez atomları değerlik orbitallerinin simetrilerinin tespit edilmesi ve uygun ligant orbitallerinin çizgisel bileşenlerini bulmak için grubun simetri işlemlerinin karakterlerinin bulunması gerekmektedir. Bu yolla molekül orbital diyagramlarını çizebilmek çok iyi bir moleküler simetri bilgisine sahip olmayı gerektirir. Özellikle de lisans düzeyinde bu yolla molekül orbital şemalarının oluşturulması oldukça zor ve karmaşıktır.

Esas olarak melez orbitallerin örtüşmesi temeline dayanarak çizilen molekül orbital diyagramları, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölüm'ünde ADF programı ile çizilen MO diyagramları ile karşılaştırılarak deneysel olarak desteklendi. Lisanslı bir program olan ADF ile bilgisayar ortamında çizilen MO diyagramlarının, çalışma kapsamında teorik olarak çizilmeye çalışılan MO diyagramlarıyla karşılaştırıldığında uyumlu olduğu görüldü. Ayrıca, her bir molekülün ChemDraw Ultra 8.0 programından bağ uzunlukları bulundu ve elde edilen MO diyagramlarından özellikle bağ molekül orbitallerin enerjileri arasında bir ilişki kurulmaya çalışıldı. Kurulan bu ilişkide, hangi iki atom arasında bağ uzunluğu daha kısa ise o atomların oluşturduğu molekül orbitallerin daha düşük enerjili olması gerektiği düşünüldü.

Bu yöntemin, sadece molekülün Lewis yapısı çizilerek her bir atomun melez orbitallerinin belirlenmesi esasına dayanması ve moleküle ilgili başka bir bilgiye ihtiyaç duyulmaması açısından molekül orbital şemalarının oluşturulmasında pratiklik

ve daha fazla kolaylık sağlayacağı düşünülmektedir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar göz önünde bulundurulursa;

- i) Yöntem temelli belli kurallar geliştirilip moleköl orbital diyagramlarının oluşturulmasında bu kurallar metodolojik hale getirilebilir.
- ii) Belirlenen bu kurallar daha basit ve daha karmaşık yapılar üzerinde denenebilir.
- iii) Özellikle lisans düzeyinde öğrencilerin moleköl orbital diyagramlarını çizmelerinde karşılaştıkları zorluklardan dolayı, bu yöntem MO şemalarını daha pratik ve kolay çizmelerini sağlayacağından, Genel Kimya ve Anorganik Kimya ile ilgili ders kitaplarında sunulabilir.

KAYNAKLAR

- Kaya, C., 2008, İnorganik Kimya, Sivas, Türkiye.
- Ölmez, H., Yılmaz, V.T., 2004, Anorganik Kimya Temel Kavramlar, Samsun, Türkiye.
- Coulson, C.A., 1938, Proc. Camb. Phil. Soc., 34, 204.
- Coulson, C. A., 1952, Valence, Oxford at the Clarendon Press.
- Daintith, J., 2004, Oxford Dictionary of Chemistry. Oxford University Press, NewYork.
- Jensen, F., Wiley, J., 1999, Introduction to Computational Chemistry, 65 – 69; 81-92.
- Meissler, G. L., Tarr, D. A., 2002, Anorganik Kimya, Çeviri: N. Karan, P. Gürkan, Palme Yayıncılık, Ankara, Türkiye.
- Hall, G.G., Lennard-Jones, John, S., 1950, Proc. Roy. Soc. A 202, 155.
- Hückel, E., 1934, Trans. Faraday Soc. 30, 59.
- Özkar, S., Tunalı, N. K., 1999, Anorganik Kimya. Ankara, Türkiye.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Nesrin OKUMUŞ
 Doğum Tarihi ve Yer: 15.03.1983 Tokat
 Medeni Hali : Bekâr
 Yabancı Dili : İngilizce
 Telefon : 05053045516
 Faks : -
 e-mail : nesrinokumus60@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gaziosmanpaşa Üniversitesi	2009
Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi	2005
Lise	Mehmet Akif Ersoy Lisesi	2000

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2006-2007	Kızık İlköğretim Okulu	Fen Bilgisi Öğretmenliği
2005-2006	Sınav Dershanesi	Kimya Öğretmenliği