

**TRAKYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI 1,4-DİPOLAR SİKLO KATILMA  
REAKSİYONLARININ  
TEORİK YÖNTEMLERLE  
İNCELENMESİ**

**Yavuz Selim SAR  
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Danışman  
Doç. Dr. Mesut KAÇAN  
EDİRNE-2008**

**TRAKYA ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI 1,4-DİPOLAR SİKLO KATILMA REAKSİYONLARININ TEORİK**  
**YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

**YAVUZ SELİM SAR**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**Bu tez / / 2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından kabul edilmiştir.**

**Prof. Dr. Ömer ZAIM**

**Doç. Dr. Seyfettin DALGIÇ**

**Doç. Dr. Mesut KAÇAN**  
**Danışman**

**T.C.  
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI 1,4-DİPOLAR SİKLO KATILMA REAKSİYONLARININ TEORİK  
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

**Yavuz Selim SAR**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**Tez yöneticisi  
Doç. Dr. Mesut KAÇAN**

**2008**

Yüksek Lisans Tezi  
Trakya Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

## ÖZET

Bu çalışmada, 1,4-Dipolar siklo katılma reaksiyonları üzerinde yapılan teorik hesaplamalarla reaksiyondaki; reaktifler, ürünler, ara ürünler ve geçiş hali yapıları için enerji değerleri hesaplanarak reaksiyon gidişi ve mekanizması incelenmiştir.

Bütün hesaplamalar, Gaussian 03 paket programıyla yapılmıştır. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisinin kullandığı bu çalışmada, bütün moleküllerin enerji değerleri B3LYP/6-31G(d) seviyesinde yapılan hesaplamalarla bulunmuştur. Ayrıca kullanılan çözücü ve sıcaklık etkisinde hesaplamalara eklenerek daha yüksek doğrulukla hesaplamalar yürütülmüştür.

Master Thesis  
Trakya University  
Graduate School of Natural and Applied Science  
Department of Chemistry

## SUMMARY

In this study, 1,4-dipolar cyclo addition reactions were examined theoretically by calculating the energies of the starting compounds, reactants, adducts, transition state structures and the products of the reaction.

All calculations were performed with the Gaussian 03 software package under the framework of Density Functional Theory. The B3LYP function was chosen in view of its effective performance for the systems involving organic compounds. At the B3LYP/6-31G(d) level, the relevant stationary points on the potential energy surface have been located by full geometry optimizations. Solvent effects have also been considered at the same Density Functional Theory level.

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince karşılaştığım zorluklarda beni yalnız bırakmayan, bana her türlü desteğini sunan, birikimleriyle beni yönlendiren Doç. Dr. Ödön FARKAS'a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarımda yardımlarını ve vaktini hiçbir zaman esirgemeyen, beni her zaman destekleyen Doç. Dr. Mesut KAÇAN'a içtenlikle teşekkür ederim.

Ayrıca beni başından beri yalnız bırakmayan, maddi manevi her türlü desteği sunan aileme sonsuz teşekkürler.

**ŞEKİLLER DİZİNİ**

	<b>Sayfa No</b>
Şekil 2.1.1.- Bütadien ile etilenin reaksiyonu	2
Şekil 2.1.2.- Diels-Alder reaksiyonu	3
Şekil 2.1.3.- Diels-Alder reaksiyonunda moleküler orbitaller	3
Şekil 2.2.1.- Dienin konformasyonu	4
Şekil 2.2.2.- Dien örnekleri	4
Şekil 2.3.1.- Dienofil yapısı örnekleri	5
Şekil.2.4.1.- Hetero Diels-Alder reaksiyonu örneği 1	6
Şekil.2.4.2.- Hetero Diels-Alder reaksiyonu örneği 2	6
Şekil.2.4.3.- (1,4) Dipolar siklo katılma reaksiyonu	7
Şekil.2.4.4.- (1,4) Dipolar siklo katılma reaksiyonu mekanizması	8
Şekil.3.2.1.- Potansiyel enerji yüzeyi	11
Şekil.4.1.1.- Model reaksiyon	13
Şekil.4.1.2.- Reaksiyon mekanizması	14
Şekil 4.1.3.- Metil N-metil antranilat'ın optimize edilmiş şekli	15
Şekil 4.1.4.- LDA'nın optimize edilmiş şekli	15
Şekil 4.1.5.- Oluşan lityum tuzunun optimize edilmiş şekli	16
Şekil 4.1.6.- Dinitro asetilenin optimize edilmiş şekli	16
Şekil 4.1.7.- Reaksiyonda yer alan reaktifler ve ürünler	17
Şekil 4.1.8.- Metil-2,3 dinitro-1H-kinolin- 4 on'un optimize edilmiş şekli	17
Şekil 4.1.9.- Lityum metoksitin optimize edilmiş şekli	18
Şekil 4.1.10.- 2 boyutlu taramanın son geometrisi	19
Şekil 4.1.11.- Halka kapanma mekanizması	19
Şekil 4.1.12.- Oriantasyon taramasının başlangıç geometrisi	20

Şekil 4.1.13.- Oriantasyon taramasındaki toplam enerji grafiği	20
Şekil 4.1.14.- Oriantasyon taramasının son geometrisi	21
Şekil 4.1.15.- 3. oriantasyonun başlangıç kompleksi	21
Şekil 4.1.16.- 1. oriantasyon ilk katılma ürününün optimize edilmiş şekli	22
Şekil 4.1.17.- 2. oriantasyon ilk katılma ürününün optimize edilmiş şekli	22
Şekil 4.1.18.- 3. oriantasyon ilk katılma ürününün optimize edilmiş şekli	23
Şekil 4.1.19.- 1. oriantasyon cis yapısı	24
Şekil 4.1.20.- 2. oriantasyon cis yapısı	24
Şekil 4.1.21.- 3. oriantasyon cis yapısı	24
Şekil 4.1.22.- 1. oriantasyon için halka kapanması geçiş hali	25
Şekil 4.1.23.- 2. oriantasyon için halka kapanması geçiş hali	25
Şekil 4.1.24.- 3. oriantasyon için halka kapanması geçiş hali	26
Şekil 4.1.25.- Son kompleksin optimize edilmiş şekli	26
Şekil 4.2.1.- Reaksiyon mekanizması	29
Şekil 4.2.2.- DMAD'ın optimize edilmiş şekli	30
Şekil 4.2.3.- 1-metil-2,3-dimetoksikarbonil-4-kinolon'un optimize edilmiş şekli	30
Şekil 4.2.4.- 3. oriantasyon başlangıç kompleksinin optimize edilmiş şekli	32
Şekil 4.2.5.- 1. oriantasyon ilk katılma ürününün optimize edilmiş şekli	33
Şekil 4.2.6.- 2. oriantasyon ilk katılma ürününün optimize edilmeyen geometrisi	33
Şekil 4.2.7.- 3. oriantasyon ilk katılma ürününün optimize edilmeyen geometrisi	34
Şekil 4.2.8.- 1. oriantasyon cis yapısının optimize edilmiş şekli	34
Şekil 4.2.9.- 2. oriantasyon cis yapısının optimize edilmiş şekli	35
Şekil 4.2.10.- 3. oriantasyon cis yapısının optimize edilmiş şekli	35
Şekil 4.2.11.- 1. oriantasyon için halka kapanması geçiş hali	36
Şekil 4.2.12.- 2. oriantasyon için halka kapanması geçiş hali	36



Şekil 4.2.13.- 3. orientasyon için halka kapanması geçiş hali	37
Şekil 4.2.14.- Optimize edilemeyen son kompleks yapısının şekli	37
Şekil 4.3.1.- Reaksiyon mekanizması	39
Şekil 4.3.2.- Deprotonasyon	40
Şekil 4.3.3.- Halka kapanma mekanizması	40
Şekil 5.1.- Teorik çalışma 1; 3 farklı orientasyon için enerji değişimleri (T=25 °C)	43
Şekil 5.2.- Teorik çalışma 2; 3 farklı orientasyon için enerji değişimleri (T=25 °C)	44
Şekil 5.3.- Teorik çalışma 2; 3 farklı orientasyon için enerji değişimleri (sıcaklık düzeltmeleri yapılmıştır)	45

**TABLULAR DİZİNİ**

	<b>Sayfa No</b>
Tablo 4.1.1.- Başlangıç maddesi ve reaktiflerin toplam enerjisi (au)	22
Tablo 4.1.2.- Ürünlerin toplam enerjileri (au)	26
Tablo 4.1.3.- 3 farklı orientasyon için bağ uzunlukları	26
Tablo 4.2.1.- Reaktifler ve ürünler için enerji değerleri (T=25 °C)	31
Tablo 4.2.2.- Reaktifler ve ürünler için enerji değerleri (Sıcaklık düzeltmeleri eklenmiştir)	32
Tablo 4.2.3.- 3 farklı orientasyon için enerji değerleri (T=25 °C)	38
Tablo 4.2.4.- 3 farklı orientasyon için enerji değerleri (Sıcaklık düzeltmeleri eklenmiştir)	38
Tablo 5.1.- Teorik çalışma 1, 3 farklı orientasyon için enerji değerleri	43
Tablo 5.2.- Teorik çalışma 2, 3 farklı orientasyon için enerji değerleri (T=25 °C)	44
Tablo 5.3.- Teorik çalışma 2, 3 farklı orientasyon için enerji değerleri (Sıcaklık düzeltmeleri eklenmiştir)	45

## SİMGELER

## Kısaltmalar Dizini

au	: Atomik birim
D-A	: Diels-Alder
DMAD	: Dimetil asetilendikarboksilat
YFT	: Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi
Gc	: Gibbs-Free enerji düzeltmeleri
LDA	: Lityum diizopropil amin
THF	: Tetrahidrofuran

**İÇİNDEKİLER**

	<b>Sayfa No</b>
<b>1.GİRİŞ</b>	1
<b>2. KURAMSAL TEMELLER</b>	2
2.1. Diels-Alder Reaksiyonu	2
2.2. Diels-Alder Reaksiyonundaki Dien Bileşeni	4
2.3. Diels-Alder Reaksiyonundaki Dienofil Bileşeni	5
2.4. Hetero Diels-Alder Reaksiyonu	5
<b>3. TEORİ</b>	
3.1. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi	9
3.2. Potansiyel Enerji Yüzeyleri	10
3.3. Çözücü Etkisi	11
3.4. Kullanılan Yöntem	12
<b>4. BULGULAR</b>	
4.1. Teorik Çalışma 1: Dinitro Asetilen ile 1,4 Dipolar Siklo Katılma Reaksiyonu	13
4.2. Teorik Çalışma 2: DMAD ile 1,4 Dipolar Siklo Katılma Reaksiyonu	29
4.3. Deneysel Çalışma: DMAD ile 1,4 Dipolar Siklo Katılma Reaksiyonu	39
<b>5. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR</b>	42
<b>KAYNAKLAR</b>	47
<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	49

## 1. GİRİŞ

Siklo katılma reaksiyonları polisiklik ve heterosiklik bileşiklerin sentezinde kullanılan önemli bir yöntemdir.

Siklo katılma reaksiyonları kimyasal perisiklik reaksiyonlar olarak ta tanımlanabilir (Noorizadeh S., Maihami H., 2006 ).

Reaksiyonlarda değişen sübstitüentlerin kullanımı ile çok sayıda yeni, siklik yapıda bileşikler sentezlenebilir. Bu yüzden siklo katılma reaksiyonları çok geniş uygulama alanına sahiptir (Paredes E., Brasca R., Kneetemann M., Mancini P. M. E., 2007).

Siklo katılma reaksiyonları;

1- Diels-Alder reaksiyonları

2- 1,3 Dipolar siklo katılma reaksiyonları şeklinde iki ana gruba ayrılmaktadır.

Bu tip reaksiyonlarda 2  $\pi$  bağı koparken 2 yeni  $\sigma$  bağı oluşur. Reaksiyonda itici güç, oluşan yeni  $\sigma$  bağlarının,  $\pi$  bağlarına göre daha kararlı olmasıdır.

Bu çalışmada; biyolojik aktiviteye sahip bileşikler olan kinolinlerin, Diels-Alder reaksiyonunun bir uygulaması olan 1-4 dipolar siklo katılma reaksiyonuyla sentezi üzerinde teorik çalışmalar yapılarak elde edilen verilerin karşılaştırılması ile reaksiyonun mekanizması incelenmiştir.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

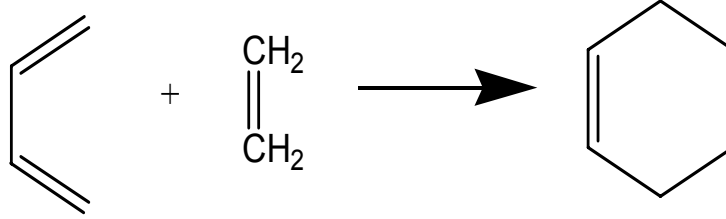
### 2.1. DİELS ALDER REAKSİYONU

En iyi bilinen siklo katılma yöntemi [4+2] Diels-Alder reaksiyonlarıdır.

Diels-Alder reaksiyonu organik kimya için çok önemli ve kullanışlı bir reaksiyondur. Çünkü bir dien ve dineofilden 6'lı halkanın oluşumunu sağlar (Sakai S., Tomohiro O., 2004).

Diels-Alder reaksiyonu 1928'de alman kimyagerler Otto Diels ve Kurt Alder tarafından bulunmuştur. 1950 yılında Diels-Alder reaksiyonu ile Nobel ödülünü kazanmışlardır (Nicolaou K.C., Montagnon T., Vassilikogiannakis G., 2002).

Diels-Alder reaksiyonun en basit örneği; bütadien ile etilen arasındaki aşağıda gösterilmiş olan reaksiyondur.



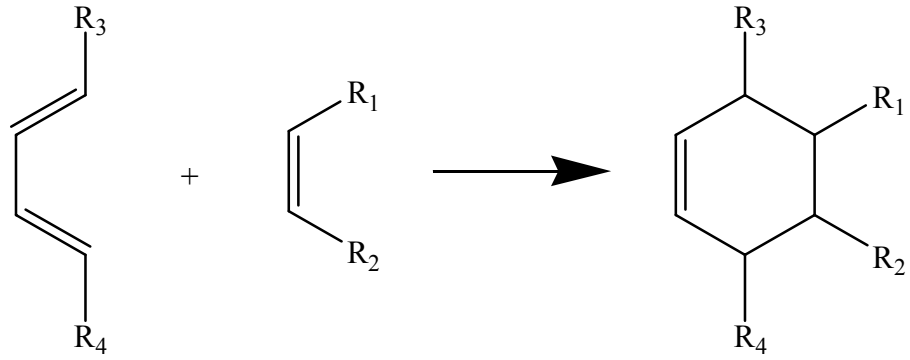
**Şekil 2.1.1: Bütadien ile etilenin reaksiyonu**

Diels Alder reaksiyonu [4+2] siklo katılma reaksiyonudur. Reaksiyon konjuge bir dien ile dienofil arasında gerçekleşir.

Diels-Alder reaksiyonunda, 4  $\pi$  elektron diende ve 2  $\pi$  elektronda dienofilde bulunur.

Bütadien ve etilen arasındaki reaksiyonda şekilde görüldüğü gibi ürün olarak siklohekzen oluşur.

Reaksiyon sonucunda oluşan ürün siklik yapıda bulunduğu için Diels-Alder reaksiyonu, siklo katılma reaksiyonu olarakta adlandırılır.

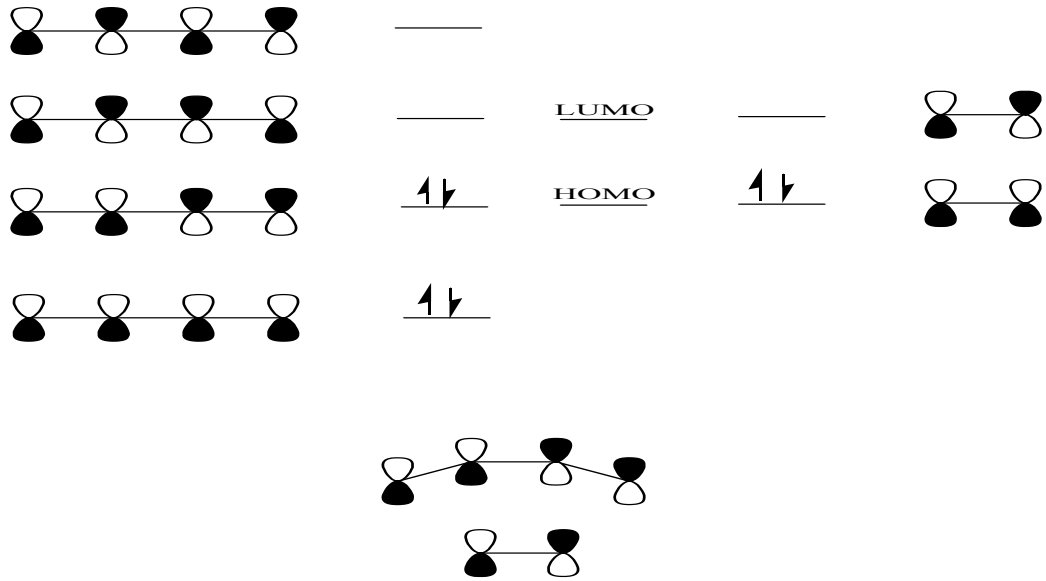


**Şekil 2.1.2: Diels-Alder reaksiyonu**

Diels-Alder (D-A) reaksiyonları basit bir biçimde şekildeki gibi gösterilebilir. Reaksiyonda değişen süstitüentlerin kullanımı ile çok sayıda farklı ürünler sentezlenebilir ve bu yüzden D-A reaksiyonu organik kimyada önemli reaksiyonlar arasında yerini almıştır (Kozmin S., Rawal 2004).

D-A reaksiyonlarında, diende elektron verici (amino, alkil veya alkol grupları) bir grup kullanılmasıyla kolaylaştırılabilir. Dienofilde mümkün olduğu kadar elektronca zengin olmalıdır yani iyi bir dienofilde elektron çekici gruplar bulunmalıdır.

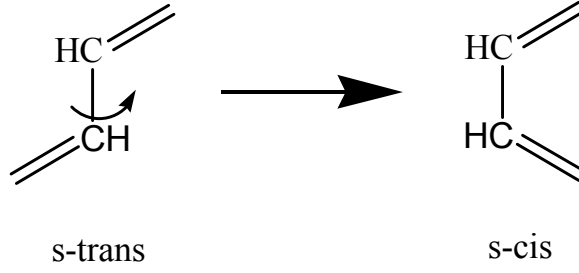
Kullanılan elektron verici gruplar LUMO'nun enerjisini düşüreceği için reaksiyon daha kolay gerçekleşir.



**Şekil 2.1.3: Diels-Alder reaksiyonunda moleküler orbitaller**

Dienin HOMO'su ve dienofilin LUMO'su arasındaki, termal olarak izinli olan bu reaksiyonda itici güç oluşan yeni sigma bağlarının,  $\pi$  bağlarına göre daha kararlı olmasıdır.

## 2.2. DİELS-ALDER REAKSİYONUNDAKİ DİEN BİLEŞENİ



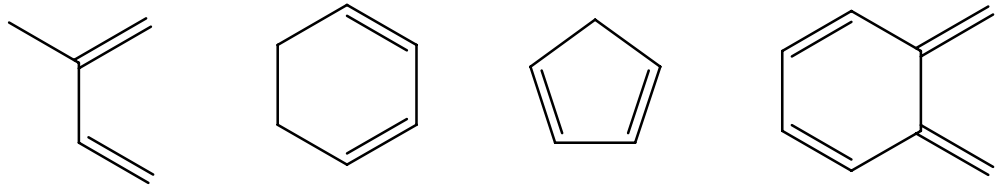
**Şekil 2.2.1: Dienin konformasyonu**

D-A reaksiyonunda dien bileşeni reaksiyonun ilerleyebilmesi için s-cis yapısında bulunmalıdır, s-cis yapısında çift bağa bağlı olan yapılar aynı yönde bulunurlar.

Fakat çözültide dienleri bağlayan karbon-karbon tek bağı sürekli olarak dönerek hareket eder ve genelde s-cis ve s-trans konformasyonu bir karışım halinde bulunur ve reaksiyon sırasında s-cis konformasyonunda olan bileşenler reaksiyon verirken s-trans konformasyonunda olan bileşen reaksiyon vermez.

Dien mümkün olduğu kadar elektronca zengin olmalıdır böylece reaksiyon daha kolay gerçekleşir.

D-A reaksiyonu için tek sınırlama dien bileşeninin cis yapısında bulunma zorunluluğudur (Hersberg E.B., Ruhoff J.R., 1943).

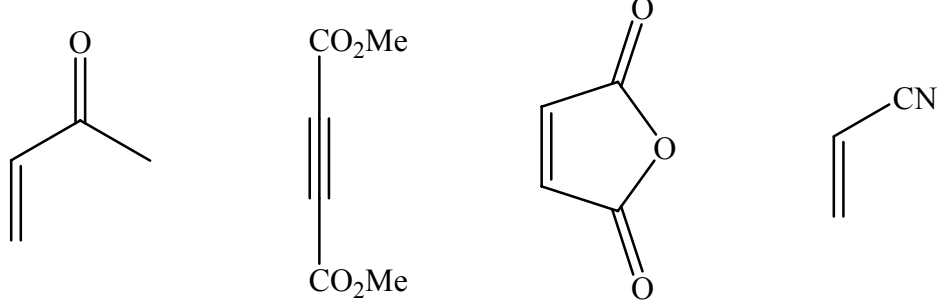


**Şekil 2.2.2: Dien örnekleri**



### 2.3. DİELS-ALDER REAKSİYONUNDAKİ DİENOFİL BİLEŞENİ

İyi bir dienofil aşağıda gösterildiği gibi CHO, COR, COOR, CN, nitro grupları gibi iyi elektron çeken gruplara sahip olmalıdır.



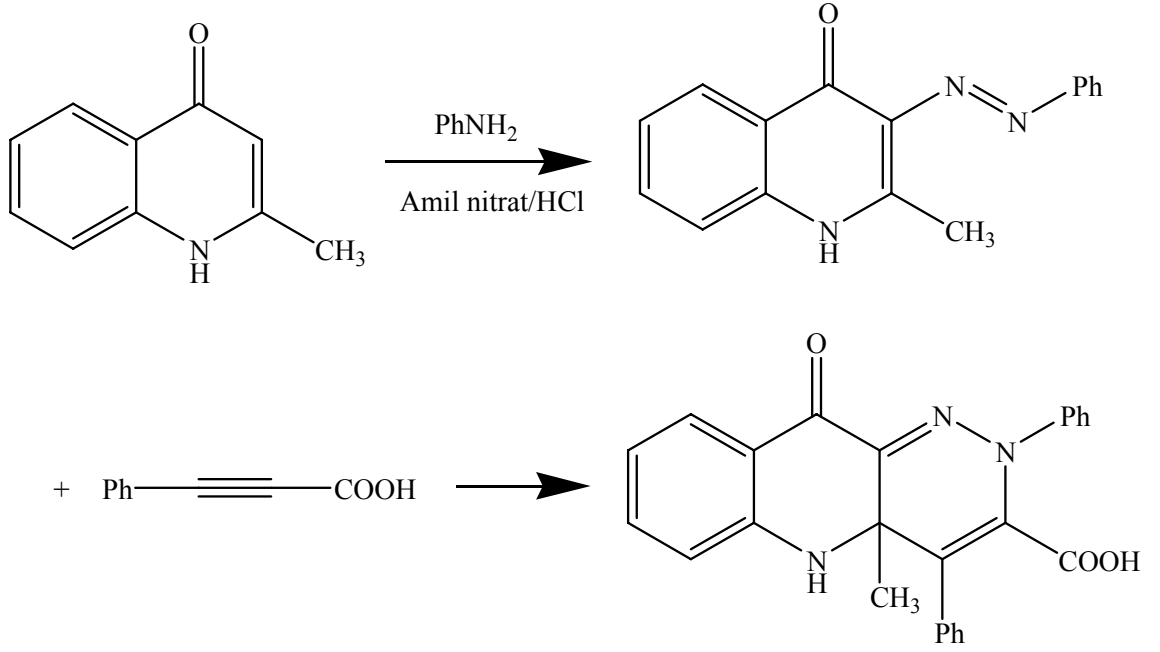
Şekil 2.3.1: Dienofil yapısı örnekleri

### 2.4. HETERO DİELS-ALDER REAKSİYONU

D-A reaksiyonunda eğer dien veya dienofilden biri hetero atom (genellikle oksijen veya azot) içerirse reaksiyon, Hetero D-A reaksiyonu olarak adlandırılır ve oluşan ürünler heterosiklik yapıdadır (Greico P., Larsen S.D., 1993, Rideout, Breslow 1980).

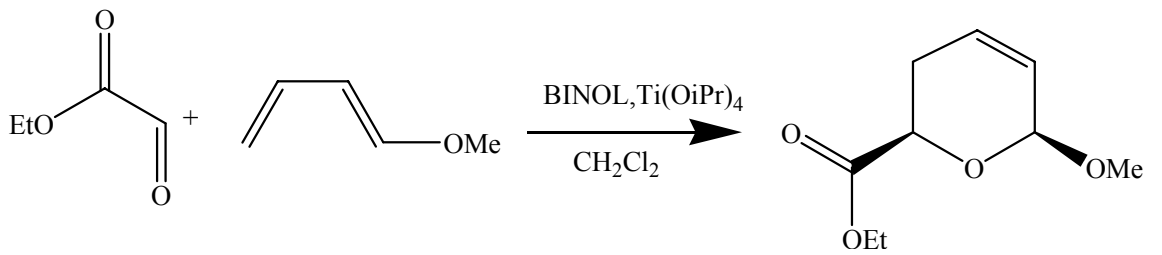
Hetero D-A reaksiyonu, 6'lı heterosiklik halkaların oluşumunda kullanılan önemli bir yöntemdir.

Reaksiyondaki dien ve dienofilin üzerindeki grupların da değişebilir olması nedeniyle çok sayıda değişik ürün sentezlenebilir ve bu yüzden D-A tipi reaksiyonlar çok büyük ilgi uyandırmış ve mekanizması hem teorik hemde deneysel olarak çalışılmıştır (Jursic B. S., 1999).



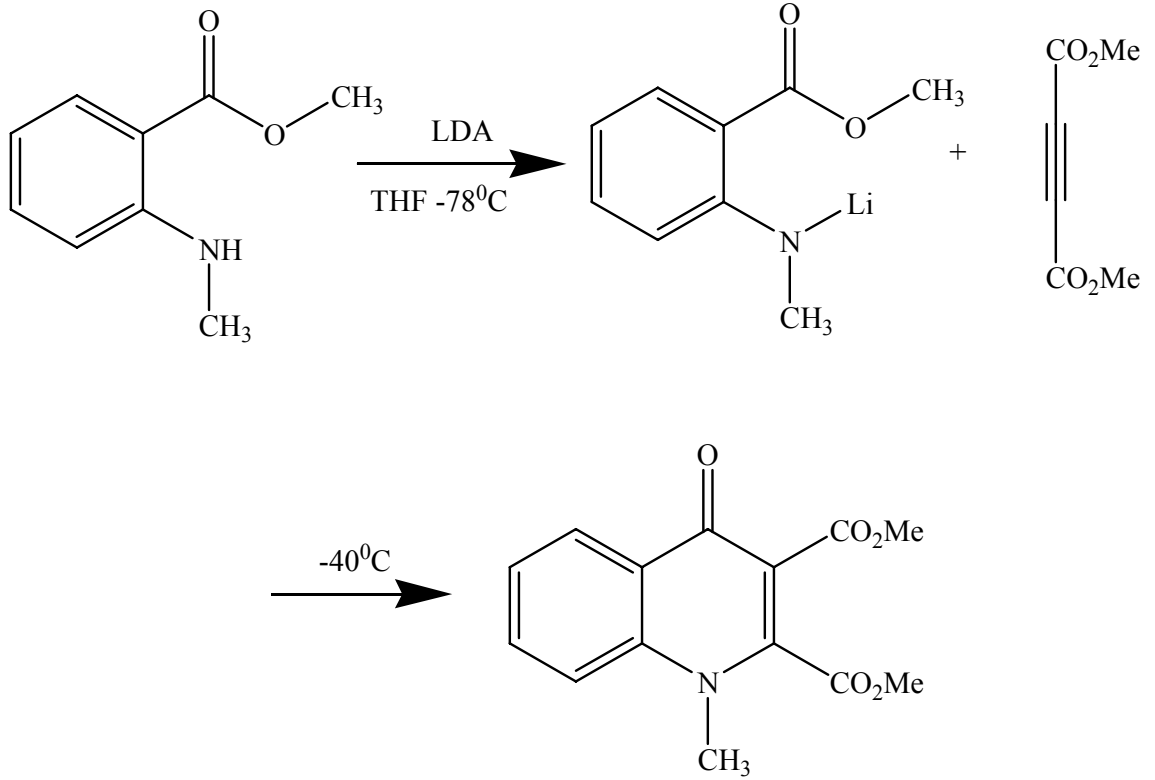
**Şekil 2.4.1: Hetero Diels-Alder reaksiyonu örneği 1**

Yukarıda gösterilmiş olan reaksiyon Hetero D-A tipinde bir reaksiyondur. Reaksiyonda dien yapısı olarak 2-metil-3-fenil-1H-kinolin-4-on kullanılmıştır, reaksiyonda dienofil olarakta 3-fenilpropinoik asit kullanılmıştır. Reaksiyon sonucunda piridazokinolin türevindeki ürün, %92 verimle sentezlenmiştir (Kumar A.P., Purohit P., Bardhan, Ishar M.P.S., 2004).



**Şekil 2.4.2: Hetero Diels-Alder reaksiyonu örneği 2**

Hetero D-A reaksiyonlarına ikinci örnek olarak binaftol titanyum kompleksinden oluşan katalizörün kullanıldığı yukarıdaki şekilde gösterilmiş olan reaksiyon verilebilir. Bu reaksiyonda doymamış lakton yapısındaki ürün %63'lük verimle ve %98'lik enantiyomerik fazlalıkla sentezlenmiştir (Quitschalle M., Christmann M., Bhatt U. and Kalesse M., 2001).



**Şekil 2.4.3: 1,4 Dipolar siklo katılma reaksiyonu**

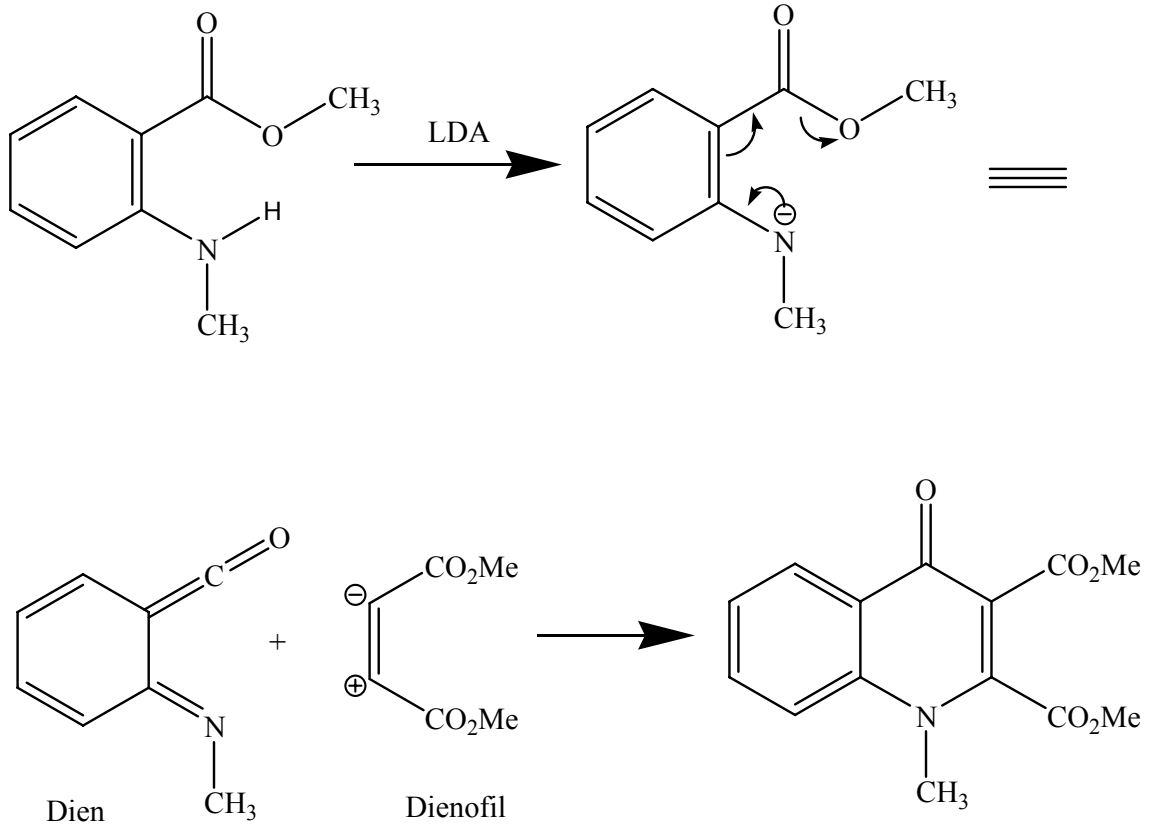
Hetero D-A reaksiyonlarına son bir örnek olarak şekilde gösterilmiş olan, teorik ve deneysel çalışmasını yapmış olduğumuz 1,4 dipolar siklo katılma reaksiyonunu verebiliriz.

Reaksiyonda başlangıç maddesine göre 1 ve 4 pozisyonundan katılma olması nedeniyle 1-4 dipolar siklo katılma reaksiyonu adıyla adlandırılır.

Başlangıç maddeleri olarak orto benzoatlar kullanılmıştır. Reaksiyon, başlangıç maddesi olan metil N-metilantranilat'ın lityum diizopropil amin (LDA) ile deproton edilmesi ile başlar ve başlangıç maddelerinin lityum tuzu oluşturulur.

Daha sonra oluşan lityum tuzunun dimetil asetilendikarboksilat (DMAD) ile reaksiyonu sonucunda, reaksiyon ürünü olan "1-metil-2,3-dimetoksikarbonil-4-kinolon" %36 verim ile sentezlenmiştir (Kaçan M., 1993).

1,4 dipolar siklo katılma reaksiyonları, [4+2] siklo katılma reaksiyonlarıdır çünkü aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi reaksiyon bir dien ve dienofil arasında gerçekleşir ve reaksiyon sonucunda 6'lı halka oluşur.



**Şekil 2.4.4: 1,4 Dipolar siklo katılma reaksiyonu mekanizması**

### 3. TEORİ

#### 3.1. YOĞUNLUK FONKSİYONU TEORİSİ (YFT)

Bu teorik çalışmada YFT metodları kullanılmıştır. Bu metodlar bir çok yönden ab-initio metodlarına benzerlik göstermektedir. Kullanılan hesaplama kaynağı hemen hemen aynıdır fakat sonuçlar daha güvenilir olarak elde edilir ve ab-initio metodlarına göre maliyet daha ucuzdur.

YFT metodları elektron korelasyonu etkisini kullanır. Elektron korelasyonu; bir sistemdeki elektronun diğerlerine olan etkisi üzerine kurulmuş bir modeldir.

Ab-initio metodlarından olan Hartree-Fock teoride, elektron korelasyonundan yararlanır fakat kısmen bir yararlanma olduğu için yapılan hesaplamaların sonuçlarındaki doğruluk YFT metodlarına göre daha düşüktür (Foresman J.B., 1996).

Hartree-Fock Teoride enerji;

$$E_{HF} = V + \langle HF \rangle + \frac{1}{2} \langle PJ(P) \rangle - \frac{1}{2} \langle PK(P) \rangle \quad \text{şeklinde gösterilir.}$$

$V$ =Nükleer itme enerjisi,

$P$ =Yoğunluk matrisi

$\langle hp \rangle = 1$  elektronun enerjisi (Kinetik enerji + Potansiyel enerji)

$\frac{1}{2} \langle PJ(P) \rangle$  =Klasik coloumb electron itmesi

$\frac{1}{2} \langle PK(P) \rangle$  =Elektronların kuantum doğasından kaynaklanan değişim enerjisi

YFT metodlarında ise elektronların doğasından kaynaklanan enerji ' $\frac{1}{2} \langle PK(P) \rangle$ ' değeri yerini daha genel bir ifadeyle değiştirmiştir.

$$E_{KS} = V + \langle hp \rangle + \frac{1}{2} \langle PJ(P) \rangle + E_x[P] + E_c[P]$$

$E_x[P]$ =Değişim fonksiyonu

$E_c[P]$  =Korelasyon Fonksiyonu (Gaussian Home Page).

Hartree-Fock teorisi, YFT'nin özel bir durumu olarak tanımlanabilir.

Hartree-Fock teoride, YFT metodlarında kullanılan ' $E_x[P]$ ' değişim integrali değeri ' $-1/2\langle PK(P) \rangle$ ' şeklindeki değişim enerjisine eşit olarak kabul edilir ve  $E_C$  değeri sıfır olarak hesaplamalar yapılır.

YFT metodlarında ana düşünce, hesaplanacak olan değerleri elektronik enerji ve elektronik yoğunluk arasındaki bağlantıya göre hesaplamaktır.

Kısaca YFT metodlarının ab-initio metodlarına göre avantajı yüksek doğruluk ile hesaplamaların yapılması ve işlem zamanının kısalmaması olarak belirtilebilir.

Bu çalışmada YFT metodları kullanılmıştır, bütün hesaplamalar yüksek doğruluk elde edilmesi için Gaussian 03 programının B3LYP/6-31G(d) seviyesinde yürütülmüştür.

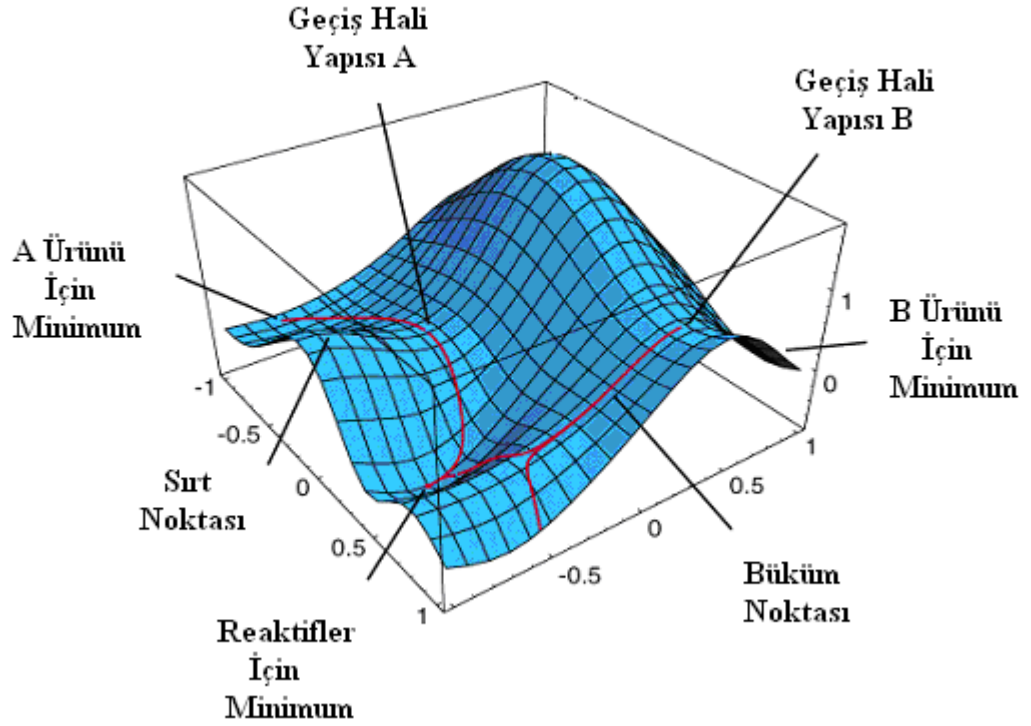
### 3.2. POTANSİYEL ENERJİ YÜZEYLERİ

Potansiyel enerji yüzeyi moleküler yapı ve sonuçta ortaya çıkan enerji arasındaki matematiksel bağlantı olarak tanımlanır.

Bu teorik çalışmada potansiyel enerji yüzeyleri konu ile ilgili noktaların(durağan noktalar) doğru karakterize edilmeleri için hesaplanmıştır.

Potansiyel enerji yüzeyleri, yapı, reaktiflik ve moleküllerin dinamiği hakkında bir çok moleküler özelliği belirler ve bazı basit durumlar dışında potansiyel enerji yüzeyleri deneysel verilerden elde edilemez.

Bu yüzden teorik kimya hızla gelişen bir daldır ve potansiyel enerji yüzeylerinin saptanması için bir çok etkili metod geliştirilmiştir.



**Şekil 3.2.1: Potansiyel enerji yüzeyi**

Şekildeki potansiyel enerji yüzeyinde; enerji dikey ekseninde, geometrik koordinatlar da yatay ekseninde yer alır.

Geçiş hali, iki kritik noktayı birleştiren en düşük enerji yüzeyinde bulunan en yüksek enerjili noktadır.

Bir molekülün bütün elektronik durumlarının ayrı potansiyel enerji yüzeyleri vardır ve bu yüzeyler arasındaki ayırım bize elektronik spektrumunu verir (Schlegel H., 2006).

### 3.3. ÇÖZÜCÜ ETKİSİ

Yapılan hesaplamaların gerçek verilerle örtüşmesi için çözücü etkisi mutlaka göz önüne alınmalıdır.

Reaksiyonlarda çözücü olarak kullanmış olduğumuz tetrahidrofuran (THF), çözücü modelin kullanılmasıyla, teorik çalışmalarımızda, reaksiyona çözücünün etkisinde ilave edilmiştir.

### **3.4. KULLANILAN YÖNTEMLER**

Bütün hesaplamalar Gaussian 03 programının YFT metodunda B3LYP/6-31G(d) seviyesinde yapılmıştır. Hesaplamalarda kullanmış olduğumuz çözücü ve sıcaklık etkisinde göz önüne alınarak Gibbs-Free enerji düzeltmeleri, hesaplanan enerji değerlerine eklenerek Gibbs Free enerjiler hesaplanmıştır (Zhu R., Zhang D., Wu J., Liu C, 2007).

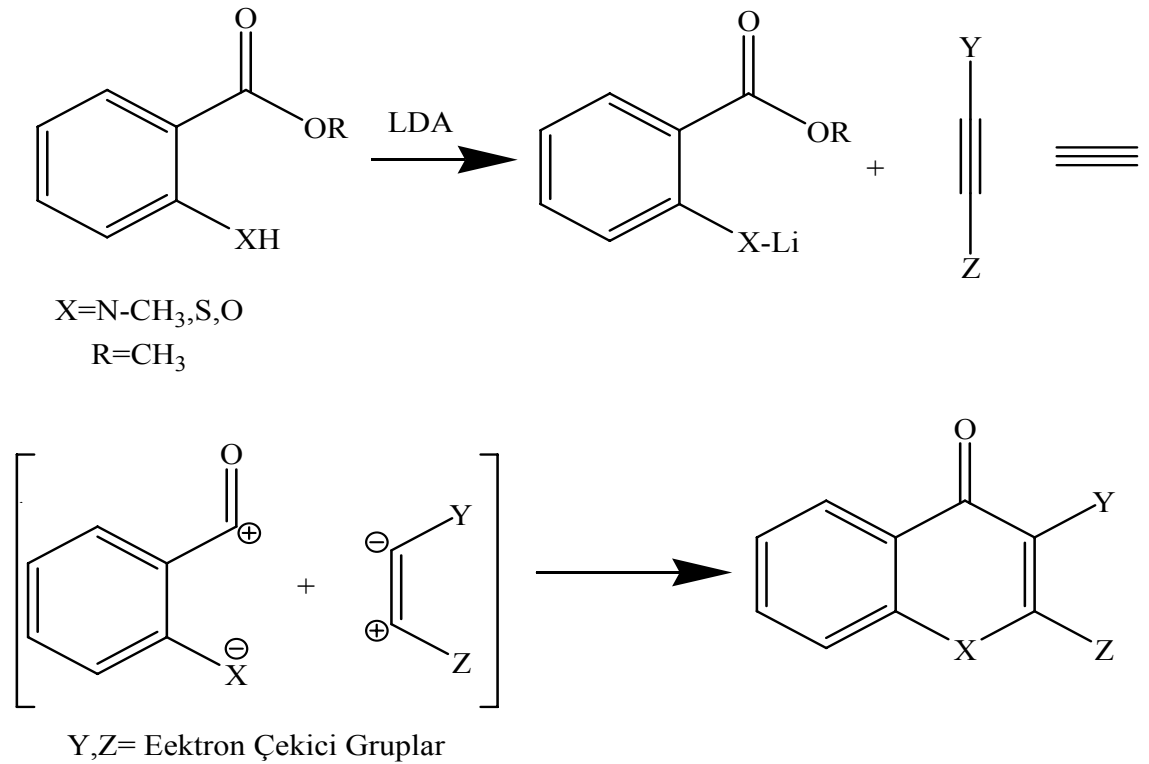
Teorik çalışmalarımızda ilk olarak atomik birim (au) cinsinden hesaplanan enerjiler daha sonra kcal/mol'e çevrilmiştir.



## 4. BULGULAR

### 4.1. TEORİK ÇALIŞMA 1: Dinitro Asetilen ile 1,4 Dipolar Siklo Katılma Reaksiyonu

Teorik hesaplamalarımızda şekilde göstermiş olduğumuz aşağıdaki model reaksiyon kullanılmıştır.

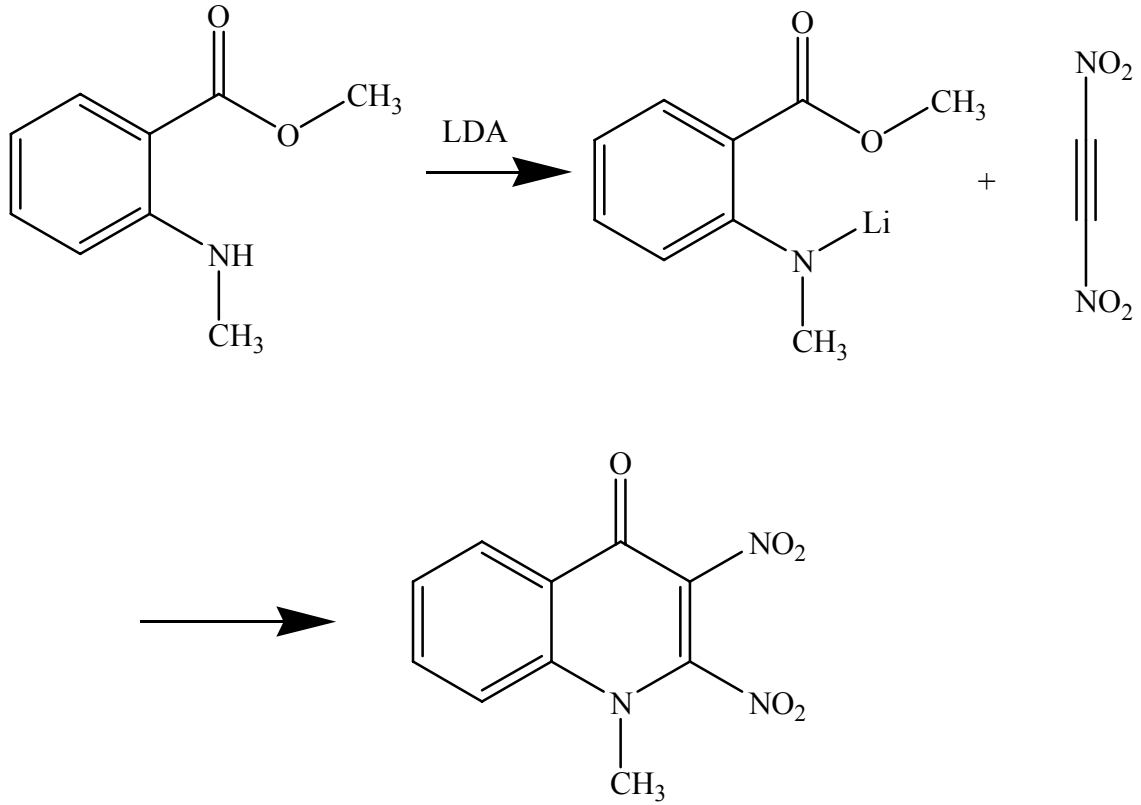


**Şekil 4.1.1: Model reaksiyon**

Kullandığımız reaksiyon Hetero D-A tipinde bir reaksiyondur ve 1-4 dipolar siklo katılma adıyla da anılır.

İlk teorik çalışmamızda X grubunu N-CH<sub>3</sub> olarak belirledikten sonra, Y ve Z grupları olarak ta nitro bileşikleri kullanılmıştır. Başlangıç maddesi Metil N-metil antranilatır ve reaksiyon sonucunda oluşan ürün 1-Metil-2,3-dinitro-1H-kinolin-4-on olan kinolin türevindeki yapıdır.

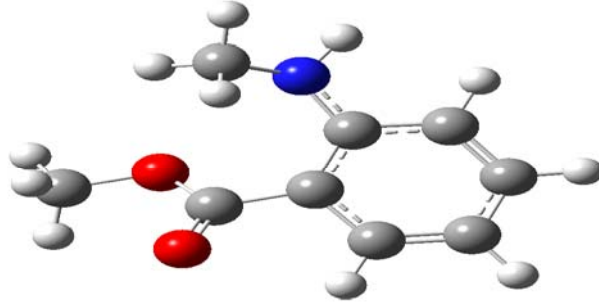
Şekilde gösterilmiş olan bu reaksiyon üzerinde hesaplamalar gerçekleştirilerek, ürünler, başlangıç maddesi, reaktifler ve geçiş hali enerji hesaplamaları yapılarak reaksiyondaki enerji değişimleri hesaplanmıştır.



#### Şekil 4.1.2: Reaksiyon mekanizması

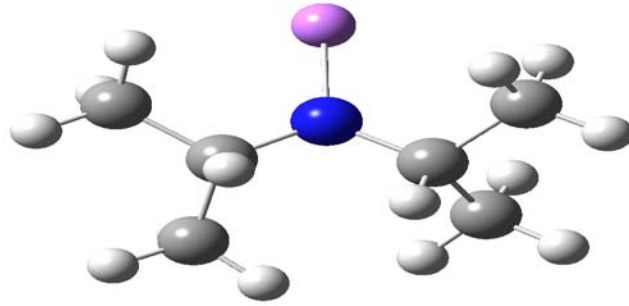
Başlangıç maddemizi ‘Metil N-metil antranilat’ olarak belirledikten sonra başlangıç maddesinin optimizasyonu ile teorik çalışmamız başlamıştır ve optimizasyonlar sonucunda bu yapılar için enerji değerleri hesaplanmıştır.

Çözücü THF olarak belirlenmiştir ve YFT temel alınarak B3LYP/6-31G (d) seviyesinde bütün hesaplamalar yapılmıştır; ayrıca Gibbs-Free enerji düzeltmeleri (Gc), optimize edilen yapıların ardından yapılan frekans hesaplamaları ile bulunarak, optimizasyon sonucu elde edilen enerji hesaplamalarına dahil edilmiştir. Hesaplamamızda ilk etapta au cinsinden hesaplanan enerji değerleri daha sonra kcal/mol’e çevrilmiştir.

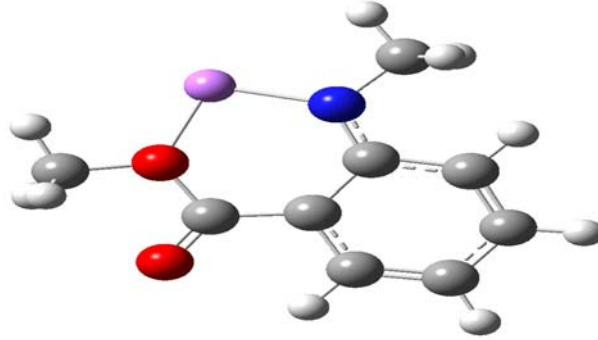


**Şekil 4.1.3: Metil N-metil antranilat'ın optimize edilmiş şekli**

Reaksiyonun ilk basamağında başlangıç maddesi olan 'Metil N-metil antranilat' LDA ile deprotone edilmiştir. LDA ile reaksiyon sonucu başlangıç maddesinin lityum tuzu oluşmuştur.

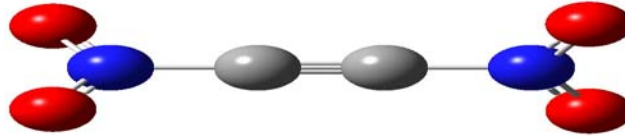


**Şekil 4.1.4: LDA'nın optimize edilmiş şekli**



**Şekil 4.1.5: Oluşan lityum tuzunun optimize edilmiş şekli**

Bir sonraki basamakta, reaksiyonda kullanmış olduğumuz reaktif ‘dinitro asetilen’ optimize edilmiştir.



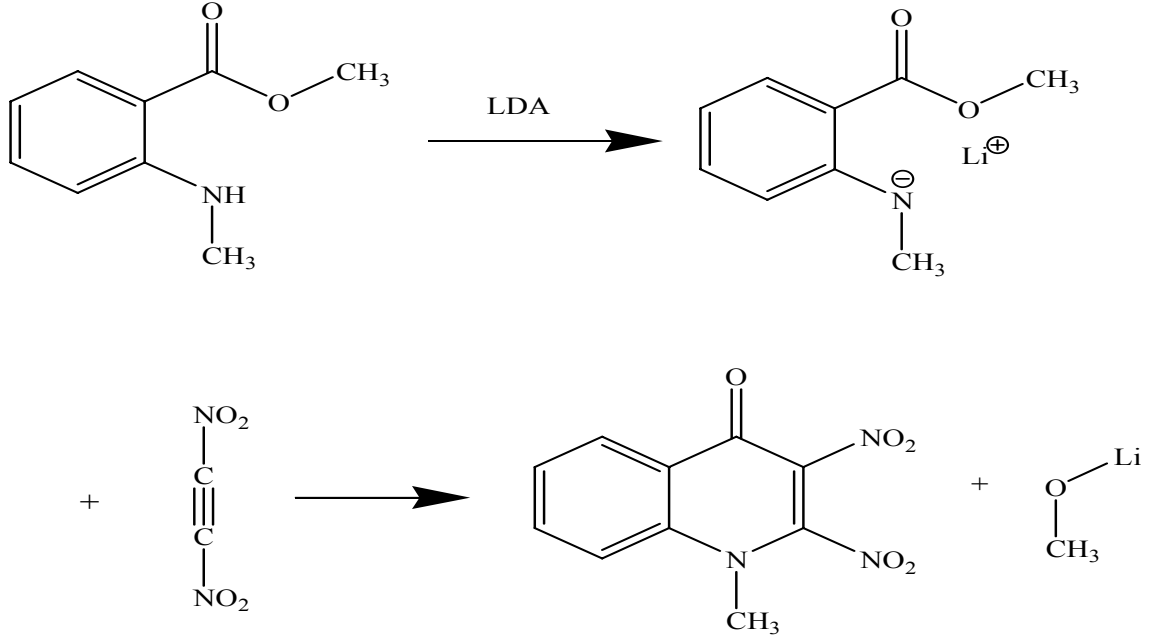
**Şekil 4.1.6: Dinitro asetilenin optimize edilmiş şekli**

	E	Gc	Gibbs Free Enerji
Metil N-metilantranilat	-554,789927	0,150816	-554,639111
LDA	-299,378621	0,157983	-299,220638
Lityum Tuzu	-561,783170	0,139605	-561,643565
Dinitro Asetilen	-486,278016	0,000772	-486,277244
Reaktiflerin Toplamı	-1048,061190	0,140377	-1047,920810

**Tablo 4.1.1: Başlangıç maddesi ve reaktiflerin toplam enerjileri (au)**

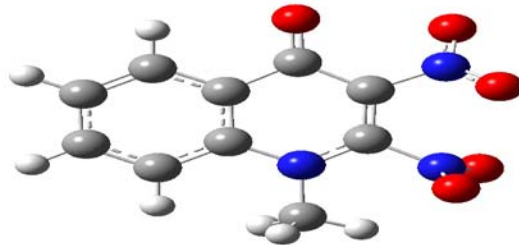
Tabloda Gc ile gösterilen Gibbs Free enerji düzeltmeleri, bulunan enerji değerlerine eklenerek reaktifler ve başlangıç maddesi için Gibbs-Free enerjiler hesaplanmıştır.

Bir sonraki aşama ürünler için toplam enerjiyi hesaplamaktır.

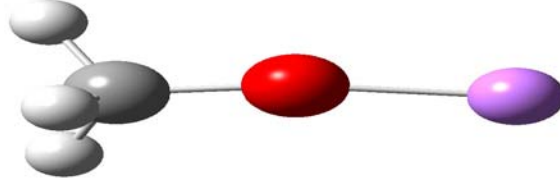


**Şekil 4.1.7: Reaksiyonda yer alan reaktifler ve ürünler**

Ürünler için toplam enerji 1-Metil-2,3-dinitro-1H-kinolin-4-on (ürün) ile reaksiyonda ayrılan grup olan lityum metoksit'in enerjileri toplamıdır.



**Şekil 4.1.8: Metil-2,3-dinitro-1H-kinolin-4-on'un optimize edilmiş şekli**



**Şekil 4.1.9: Lityum metoksit'in optimize edilmiş şekli**

Ürünlerin toplam enerjiside aşağıdaki tabloda verilmiştir.

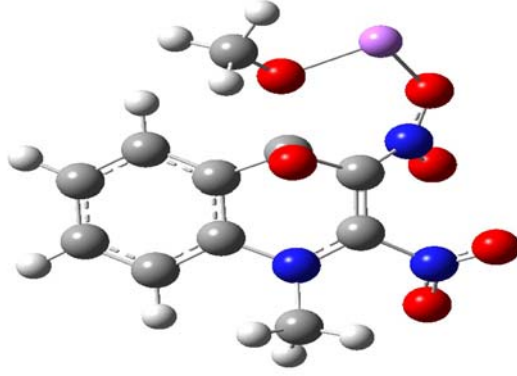
	E	Gc	Gibbs Free Enerji
Ürün	-925,445148	0,130773	-925,314375
Lityum Metoksit	-122,722648	0,014777	-122,707871
Ürünlerin Toplamı	-1048,167800	0,145550	-1048,022250

**Tablo 4.1.2: Ürünlerin toplam enerjileri (au)**

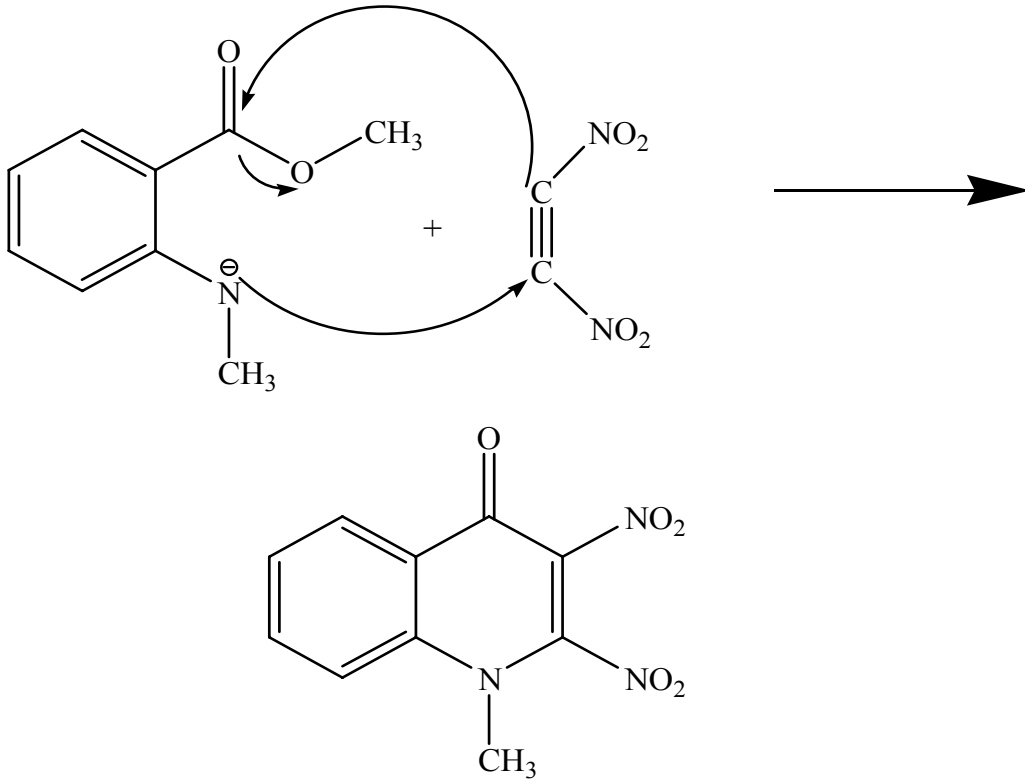
Bir sonraki adım reaksiyonun halka kapanması ve burdaki geçiş hali hesaplamalarının yapılması olarak belirlenmiştir.

Reaksiyona başladığımız zaman en büyük sorun reaksiyonun eşzamanlı bir mekanizma üzerinden gidip gitmediğinin anlaşılmasıydı.

Başlangıç maddesi; LDA, lityum tuzu ve dinitro asetilen optimize edildikten sonra lityum tuzu ve dinitro asetilen arasında halka kapanmasını sağlamak için iki boyutlu tarama hesaplaması başlatılmıştır ve oluşan ilk ara ürünün geçiş hali olmadan oluşması, reaksiyonun eş zamanlı olmadığını kanıtlamıştır.



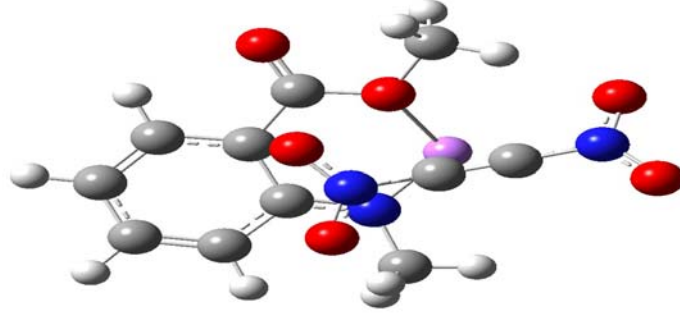
**Şekil 4.1.10: 2 boyutlu tarama hesaplamasının son geometrisi**



**Şekil 4.1.11: Halka kapanma mekanizması**

Halka kapanma reaksiyonun şekilde gösterilmiş olan mekanizma üzerinden yürüdüğü varsayılmaktadır ve hesaplamalarımızda bu mekanizma esas alınarak

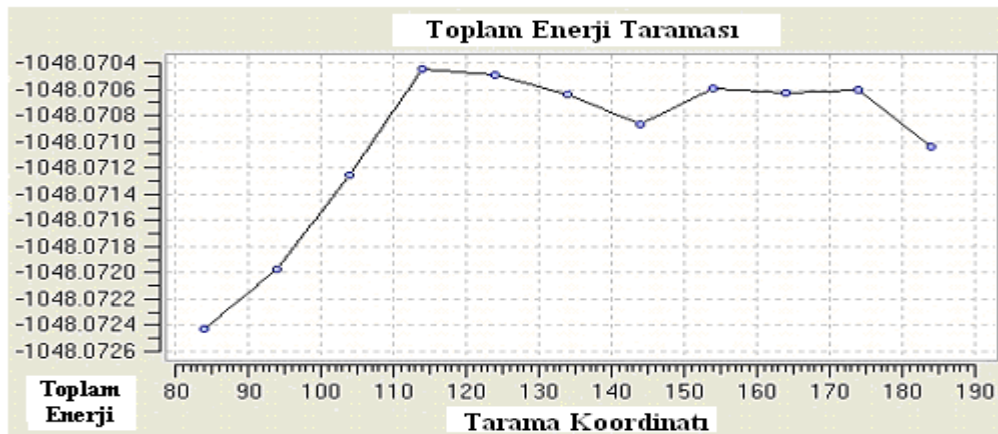
yapılmıştır. Daha sonra lityum tuzu ve dinitro asetilenin birbirine yaklaştığı bir geometride tarama hesaplaması başlatılmıştır ve bu hesaplama ‘Orientasyon taraması’ adı verilmiştir. Bu adımda reaksiyonun ilerlediği 3 farklı orientasyon gözlenmiştir.



**Şekil 4.1.12: Orientasyon taramasının başlangıç geometrisi**

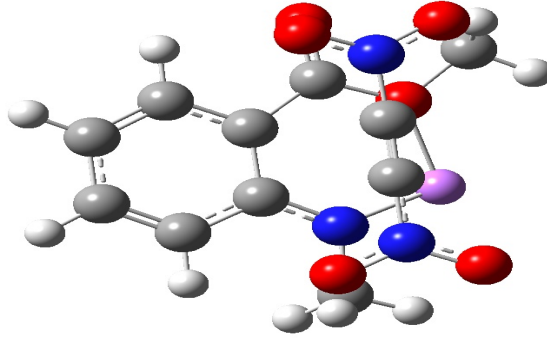
Orientasyon taramasının başlangıç geometrisi şekilde gösterilmiştir burada dinitro asetileni, lityum tuzuna doğru yaklaştırarak oluşan yönelmelerin saptanması ile reaksiyonun ilerlediği 3 farklı orientasyon gözlenmiştir.

Toplam enerji grafiğinde başlangıç noktası ilk orientasyon, enerji artarken maksimumdaki en düşük enerji noktası (7. nokta) ikinci orientasyon ve grafiğin son noktası üçüncü orientasyon, olarak seçilmiştir



**Şekil 4.1.13: Orientasyon taramasındaki toplam enerji grafiği**

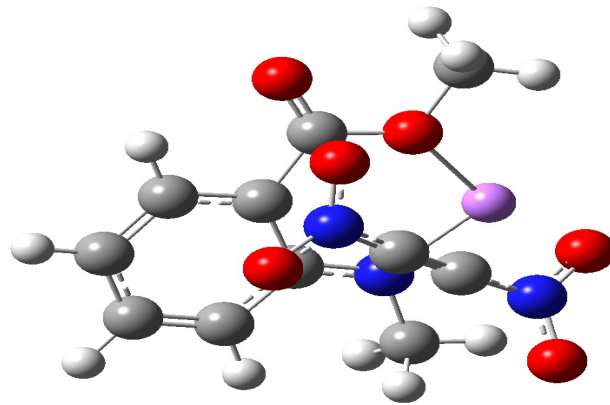




**Şekil 4.1.14: Orientasyon taramasının son geometrisi**

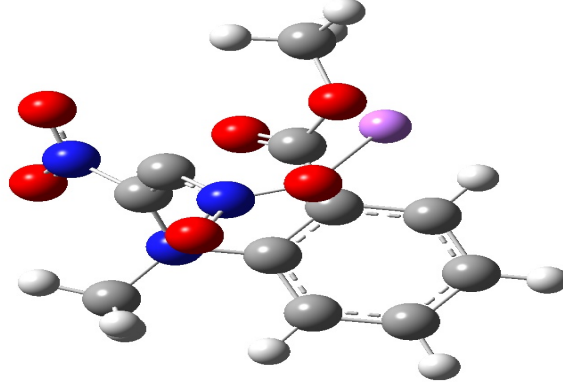
Bir sonraki adım belirlenen noktaların optimize edilmesi olarak kararlaştırılmıştır.

Birinci ve ikinci orientasyonda ara ürün oluşumu için bir bariyer enerjisi saptanamamıştır fakat üçüncü orientasyonda ihmal edilebilecek bir bariyer enerjisi gözlenmiştir ve böylece üçüncü orientasyon için başlangıç kompleksinin optimizasyonu yapılmıştır.

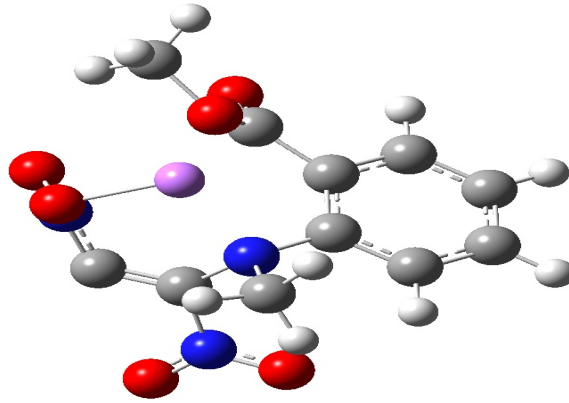


**Şekil 4.1.15: 3. Orientasyonun başlangıç kompleksi**

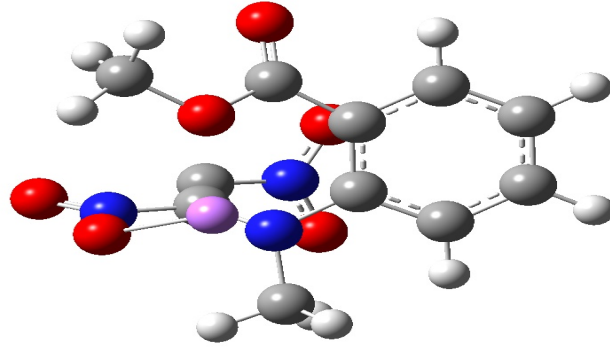
Daha sonra gözlenen üç farklı orientasyondan ürünü elde etmek için ayrı ayrı optimizasyonlar yapılarak ilk etapta, 3 farklı ara ürün elde edilmiştir.



**Şekil 4.1.16: 1. Orientasyon ilk katılma ürününün (Trans form) optimize edilmiş şekli**



**Şekil 4.1.17: 2. Orientasyon ilk katılma ürününün (Trans form) optimize edilmiş şekli**



**Şekil 4.1.18: 3. Orientasyon ilk katılma ürününün (Trans form) optimize edilmiş şekli**

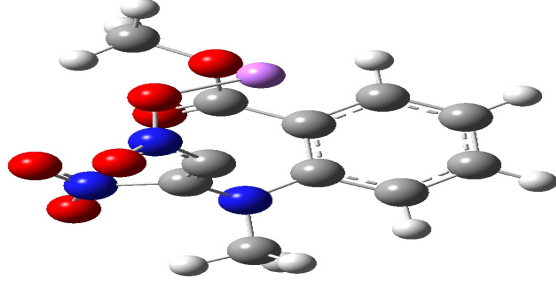
Bu aşamada oluşan üç ara ürününde trans yapısında olduğu gözlenmiştir, orientasyonların farklı ara ürünlere yöneldiği aşağıdaki tablolarda verilen, bağ mesafeleri değerleri ile de kanıtlanmıştır.

	Oksijen-Lityum	Karbon-Azot	Karbon-Karbonil
1.Orientasyon	1,87289	1,36332	3,29813
2.Orientasyon	1,93680	1,36099	3,76206
3.Orientasyon	1,95934	1,46626	3,66822

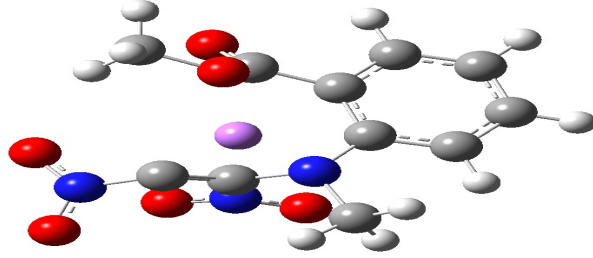
**Tablo 4.1.3: 3 farklı orientasyon için bağ uzunlukları (Å<sup>0</sup>)**

İlk katılma ürünleri trans yapıda olduğu için halka kapanma reaksiyonu gerçekleşemez. Halka kapanma reaksiyonunun gerçekleşmesi için yapıların cis geometride bulunmaları gerekir.

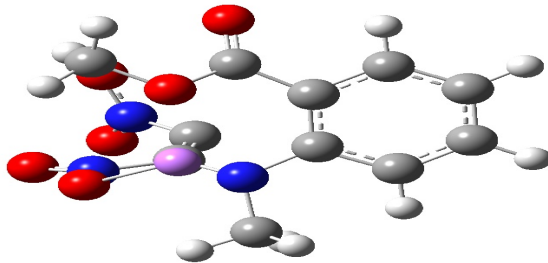
Bu aşamada optimize edilen trans yapıları cis geometrisine dönüştürülerek, cis yapısı enerjileri hesaplanmıştır.



Şekil 4.1.19: 1. Orientasyon cis yapısı

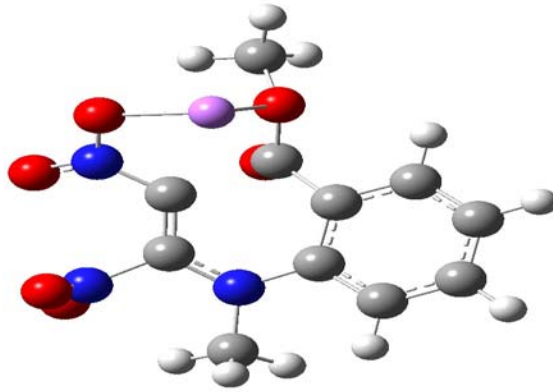


Şekil 4.1.20: 2. Orientasyon cis yapısı

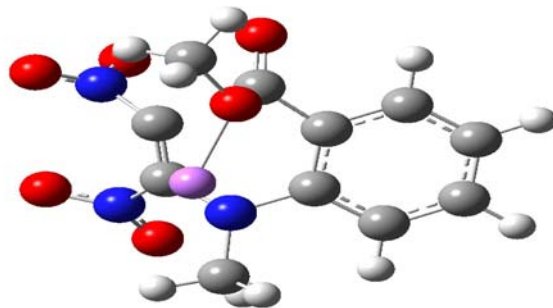


Şekil 4.1.21: 3. Orientasyon cis yapısı

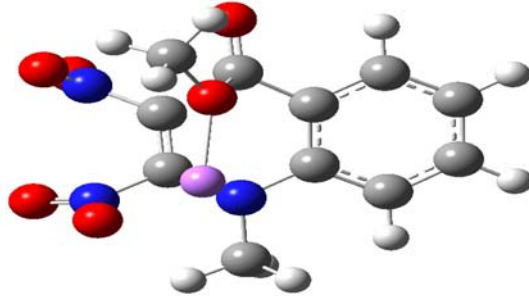
Cis yapılarının optimizasyonundan sonraki aşama halka kapanma reaksiyonu ve buradaki geçiş hali enerjisinin hesaplanmasıydı. Geçiş hali enerjisinin hesaplanması için ilk önce 3 farklı orientasyon içinde halka kapanması tarama hesaplaması yapılmıştır. Burada enerjinin maksimum olduğu noktalar belirlenerek halka kapanması için geçiş hali hesaplamalarına başlanmıştır



**Şekil 4.1.22: 1. Orientasyon için halka kapanması geçiş hali**

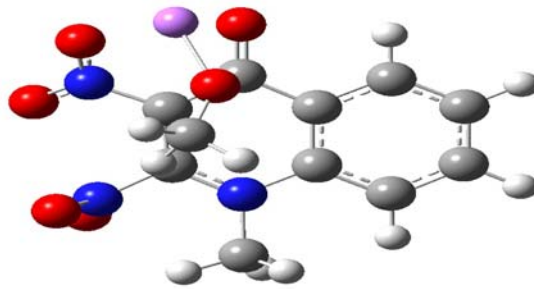


**Şekil 4.1.23: 2. Orientasyon için halka kapanması geçiş hali**



**Şekil 4.1.24: 3. Oriantasyon için halka kapanması geçiş hali**

Geçiş hali enerjileri hesaplandıktan sonraki adım, son kompleks yapısının enerjisinin hesaplanması olarak belirlenmiştir. Bunun için geçiş hali hesaplamalarından sonra yapıların optimize edilmesi gerekir. Burada 3 farklı oriantasyonda aynı ana ürünü vereceği için seçilen bir oriantasyon optimize edilerek son kompleks yapısının enerjisi hesaplanmıştır.



**Şekil 4.1.25: Son kompleksin optimize edilmiş şekli**

Son kompleks yapısı reaksiyon ürünü olan Metil-2,3-dinitro-1H-kinolin-4-on ve lityum metoksit yapısını içeren bir komplekstir.

Tüm reaksiyon için hesaplanan enerjiler aşağıda tablolar halinde verilmiştir.

	E	Gc	Gibbs Free Enerji	Relatif Enerji	Kcal/mol
Metil N-metilantranilat	-554,789927	0,150816	-554,639111		
LDA	-299,378621	0,157983	-299,220638		
Lityum Tuzu	-561,783170	0,139605	-561,643565		
Dinitro Asetilen	-486,278016	0,000772	-486,277244		
Reaktiflerin Toplamı	-1048,061190	0,140377	-1047,92081		
Ürün	-925,445148	0,130773	-925,314375		
Lityum Metoksit	-122,722648	0,014777	-122,707871		
Ürünlerin Toplamı	-1048,167800	0,145550	-1048,022250	-0,101437	-63,652964

**Tablo 4.1.4: Reaksiyondaki başlangıç maddesi, reaktif ve ürünlerin enerjileri**

Ürünlerin için toplam relatif enerji değeri, ürünlerin toplam enerji değerinden reaktiflerin toplam enerji değerinin çıkartılmasıyla hesaplanmıştır, daha sonra au olan enerji birimi kcal/mol'e çevrilmiştir ve ürünler için toplam enerji hesaplanmıştır.

	1. Oriantasyon	2. Oriantasyon	3. Oriantasyon
Başlangıç Kompleksi			-1,337939
İlk Katılma (Trans)	-46,129503	-35,650640	-43,788062
Cis Form	-46,673949	-41,619160	-43,855300
Geçiş Hali	-35,098793	-22,942830	-24,016477
Son Kompleks	-59,218476	-59,218476	-59,218476
Ürünler	-63,652964	-63,652964	-63,652964

**Tablo 4.1.5: 3 farklı oriantasyon için enerji değerleri (kcal/mol)**

Üç farklı orientasyon için adım adım enerji değerlerini karşılaştırdığımızda ilk olarak sadece 3. orientasyonda başlangıç kompleksinin optimize edilebildiği saptanmıştır. Daha sonra ilk katılma ürünün trans formunda gerçekleştiği gözlenmiştir.

Sonraki adım halka kapanması reaksiyonu için yapıların cis formlarına çevrilip optimize edilmesi olarak planlanmıştır.

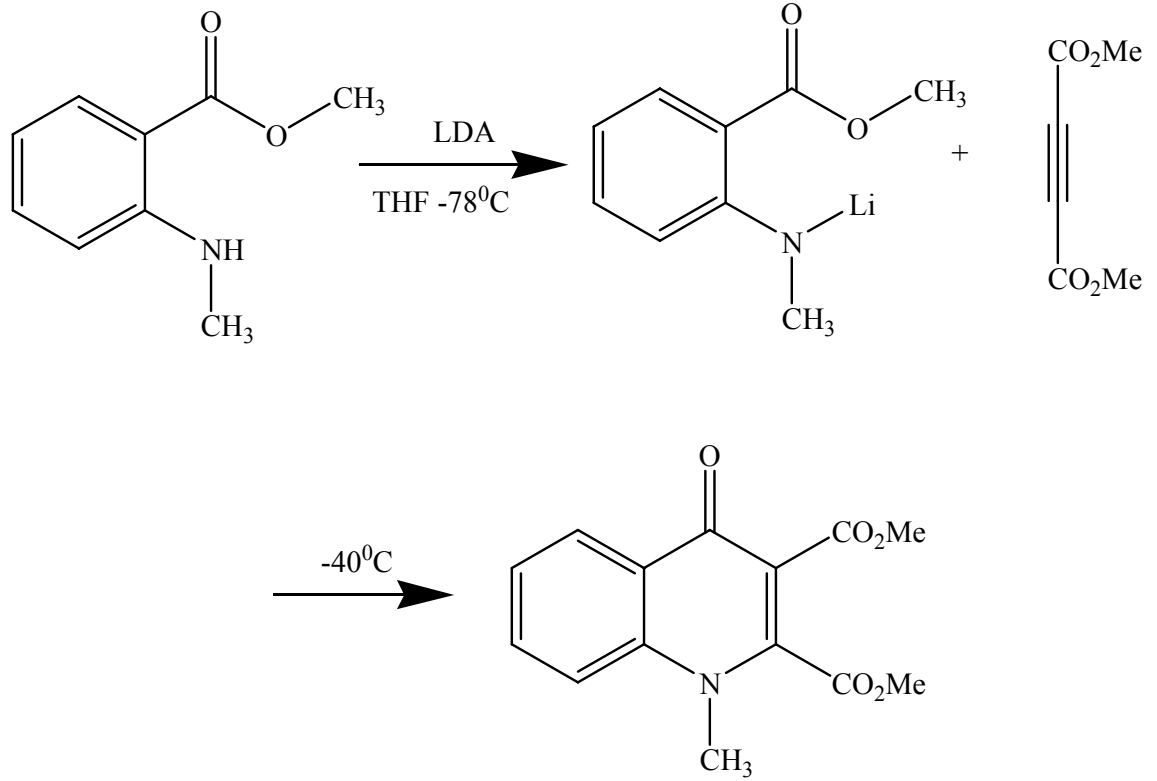
Bir sonraki aşama halka kapanması tarama hesaplamasının yapılıp, halka kapanması geçiş halinin hesaplanması olarak belirlenmiştir.

Son aşama geçiş hali yapısının optimizasyonu ile elde edilen son kompleks yapısının (1-Metil-2,3-dinitro-1H-kinolin-4-on ve lityum metoksit'in oluşturduğu kompleks) optimize edilmesiydi ve bu aşamada 3 farklı orientasyonda aynı son kompleksi vereceği için seçilen bir orientasyon optimize edilerek son kompleksin enerjisi hesaplanmıştır.



#### 4.2. TEORİK ÇALIŞMA 2: DMAD ile 1,4 Dipolar Siklo Katılma Reaksiyonu

İkinci teorik çalışmamız, mekanizması şekilde gösterilmiş olan reaksiyon üzerinde gerçekleştirilmiştir.



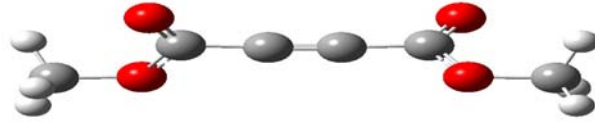
Şekil 4.2.1: Reaksiyon mekanizması

İlk teorik çalışmamız ile benzer olan bu ikinci teorik çalışmada başlangıç maddesi olarak yine metil N-metil antranilat kullanılmıştır. Fakat ikinci çalışmamızda reaktif olarak dinitro asetilen yerine bu çalışmada dimetil asetilendikarboksilat (DMAD) kullanılmıştır. Reaksiyon ürünü 1-metil-2,3-dimetoksikarbonil-4-kinolon' dur. Çözücü olarak bu çalışmamızda da THF kullanılmıştır.

Bu çalışmamızda enerjiler hem oda sıcaklığı değerlerinde hemde reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklıklarda hesaplanmıştır.

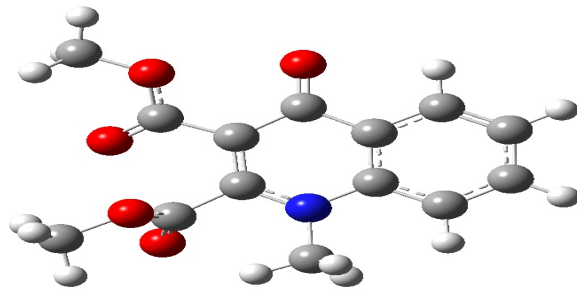
İkinci teorik çalışmamıza, ilk çalışmada olduğu gibi başlangıç maddesi ve reaktiflerinin optimizasyonu ile başlanmıştır.

İkinci çalışmamızda başlangıç maddesi, LDA ve oluşan lityum tuzu ilk çalışmamızdaki aynı olduğu için hesaplamalarımıza dimetil asetilendikarboksilat'ın optimizasyonu ile başlanmıştır. Fakat ikinci çalışmamızda farklı sıcaklıklarda reaksiyon gerçekleştiği için, bu sıcaklıklarda, ayrıca sıcaklık düzeltme hesaplamaları yapılarak Gibbs-Free enerjileri hesaplanmıştır.



**Şekil 4.2.2: DMAD'ın optimize edilmiş şekli**

Bir sonraki adım ürünlerin (ürün ile ayrılan grup) enerjisini hesaplamak için reaksiyon ürünü olan '1-metil-2,3-dimetoksikarbonil-4-kinolon'un ve ayrılan grup olan lityum metoksitin optimize edilmesidir. İlk çalışmamızda lityum metoksit'in optimizasyonu yapıldığı için bu aşamada sadece ürünün optimizasyonu yapılmıştır.



**Şekil 4.2.3: 1-metil-2,3-dimetoksikarbonil-4-kinolon'un optimize edilmiş şekli**

	E	Gc	Gibbs Free Enerji	Relatif Enerji	Kcal/mol
Metil N-metilantranilat	-554,789927	0,150816	-554,639111		
LDA	-299,378621	0,157983	-299,220638		
Lityum Tuzu	-561,783170	0,139605	-561,643565		
DMAD	-533,083608	0,076420	-533,007187		
Reaktiflerin Toplamı	-1094,866778	0,216025	-1094,650753		
Ürün	-972,217211	0,206435	-972,010776		
Lityum Metoksit	-122,722648	0,014777	-122,707871		
Ürünlerin Toplamı	-1094,939860	0,221212	-1094,718647	-0,067895	-42,604729

**Tablo 4.2.1: Reaktifler ve ürünler için enerji değerleri (T=25 °C)**

Teorik çalışmamızın deneysel çalışmayla tamamem örtüşmesi için sıcaklık düzeltmeleri kullanılarak reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklık için sıcaklık düzeltmeleri hesaplamaları yapılmıştır ve bunlar bulunan enerji değerlerine eklenerek Gibbs-Free enerjileri hesaplanmıştır. Metil N-metil antranilat, LDA ve lityum tuzu sıcaklık düzeltmeleri kullanılarak -78 °C de optimizasyon hesaplamaları yapılmıştır. Bir sonraki adımda, oluşan lityum tuzu ve DMAD arasındaki reaksiyon için optimizasyon hesaplamaları -40 °C de yapılmıştır. Bu aşamada lityum metoksit ve ürün olan 1-metil-2,3-dimetoksikarbonil-4-kinolon da, yine bu sıcaklıkta optimize edilmişlerdir.

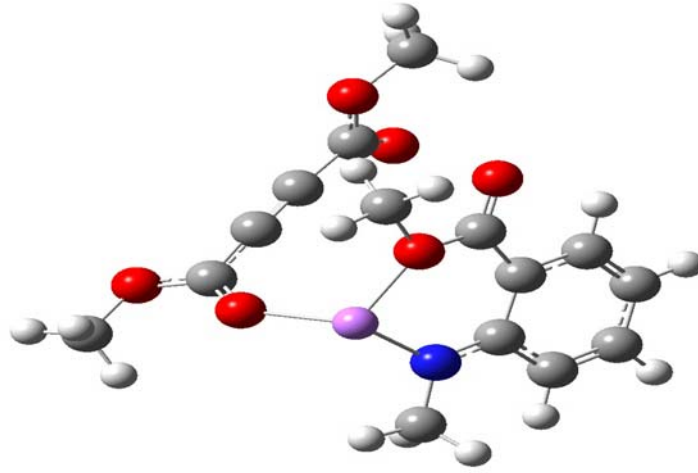
	E	Gc	Gibbs Free Enerji	Relatif Enerji	Kcal/mol
Metil N-metilantranilat	-554,789927	0,166837	-554,623090		
LDA	-299,378621	0,172993	-299,205628		
Lityum Tuzu	-561,783170	0,155967	-561,627203		
DMAD	-533,083608	0,087032	-532,996576		
Reaktiflerin Toplamı	-1094,866778	0,242999	-1094,623779		
Ürün	-972,217211	0,220327	-971,996884		
Lityum Metoksit	-122,722648	0,021334	-122,701314		
Ürünlerin Toplamı	-1094,939859	0,241661	-1094,698198	-0,074420	-46,699231

**Tablo 4.2.2: Reaktifler ve ürünler için enerji değerleri (sıcaklık düzeltmeleri eklenmiştir)**

Ürünler, başlangıç maddesi ve reaktiflerin optimizasyonundan sonra reaksiyonun halka kapanması ve geçiş hali hesaplamalarına geçilmiştir.

İlk teorik çalışmamızda izlemiş olduğumuz yolu bu reaksiyonun halka kapanması ve geçiş hali hesaplamaları içinde izlenmiştir ve ilk önce 3. orientasyonun başlangıç kompleksinin optimizasyonu ile hesaplamalarımız başlamıştır.

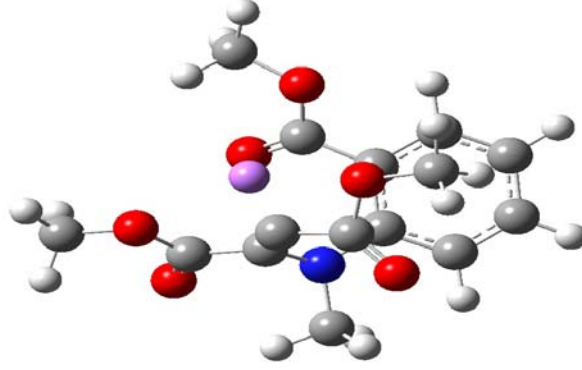
İlk çalışmada kullandığımız yapıda bulunan nitro grupları, ester grupları ile yer değiştirilerek başlangıç kompleksi optimize edilmiştir.



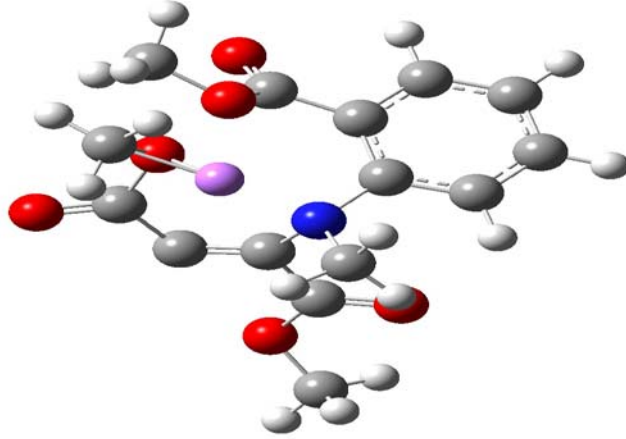
**Şekil 4.2.4: 3. Orientasyon başlangıç kompleksinin optimize edilmiş şekli**

Daha sonra 3 farklı orientasyonun ilk katılma (trans) ürünlerinin optimize edilmesi için ilk teorik çalışmada kullanmış olduğumuz geometrilerden yararlanarak reaksiyondaki nitro gruplarının yerini ester grupları ile değiştirerek optimizasyonlar yapılmıştır.

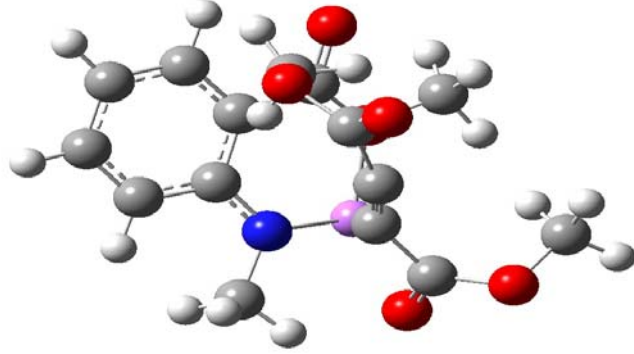
2. ve 3. orientasyon için ilk katılma ürünleri, büyük gruplar olan esterlerin birbirine çok yakın konumda bulunmalarından dolayı optimize edilememiştir ve ilk katılma ürünü enerjileri hesaplanamamıştır.



**Şekil 4.2.5: 1. Orientasyon ilk katılma (Trans) ürününün optimize edilmiş şekli**

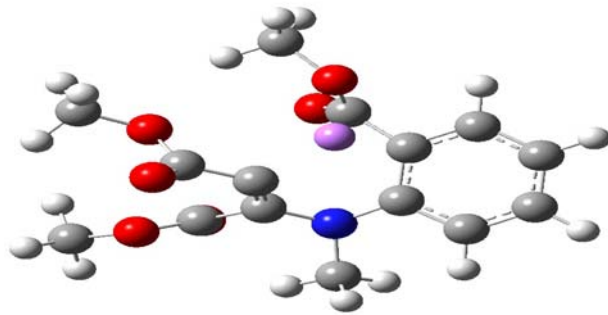


**Şekil 4.2.6: 2. Orientasyon ilk katılma (Trans) ürününün optimize edilemeyen geometrisi**



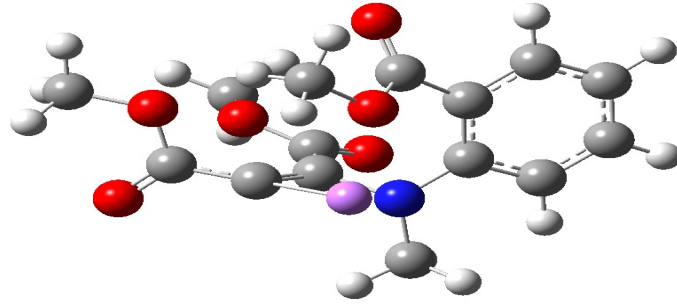
**Şekil 4.2.7: 3. Oriantasyon ilk katılma (Trans) ürünün optimize edilemeyen geometrisi**

Bir sonraki adım 3 farklı oriantasyonun cis geometrilerinin optimize edilmesiydi, 1. oriantasyonun trans geometrisi optimize edilebildiği için cis yapısı optimizasyonu trans yapısındaki grupların cis yapısına dönüştürülerek optimize edilmesiyle gerçekleştirilmiştir ve cis yapısı enerjileri hesaplanmıştır.

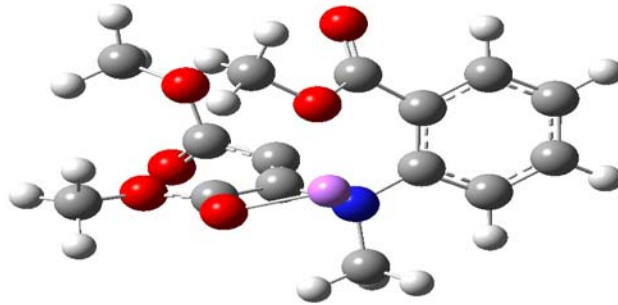


**Şekil 4.2.8: 1.Oriantasyon cis yapısının optimize edilmiş şekli**

2. ve 3. orientasyonlar için trans yapılarının optimizasyonu gerçekleştirilemediği için bir önceki çalışmada bu 2 orientasyonun cis yapıları başlangıç geometrileri bu çalışmadaki cis yapısı optimizasyonu için de başlangıç noktası olarak seçilmiş ve optimizasyonlar bu geometriler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



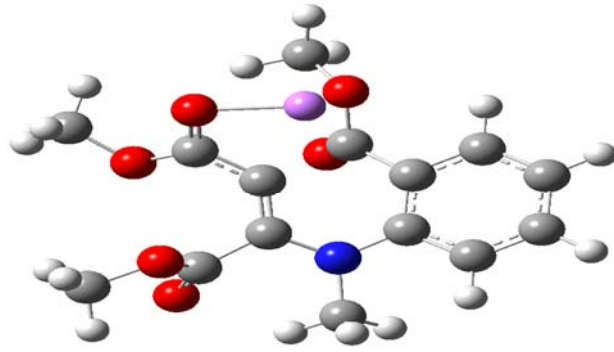
**Şekil 4.2.9: 2.Orientasyon cis yapısının optimize edilmiş şekli**



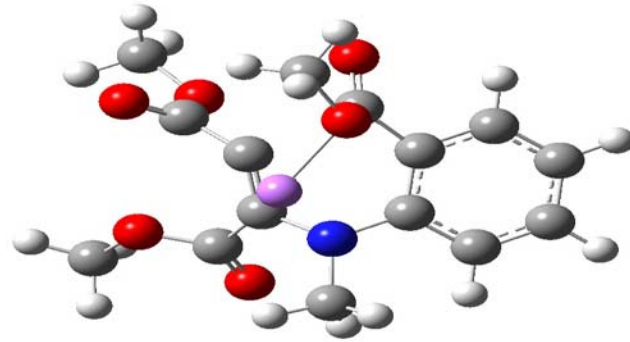
**Şekil 4.2.10: 3.Orientasyon cis yapısının optimize edilmiş şekli**

Hesaplamalarda bu aşamaya kadar başlangıç kompleksi, gözlenen trans ve cis yapıları hesaplamaları yapılarak halka kapanma reaksiyonu için şartlar sağlanmıştır.

Bir sonraki aşama halka kapanma tarama hesaplaması başlatılarak, halka kapanma için geçiş hali enerjisinin hesaplanmasıdır. Tarama toplam enerjilerinde maksimum noktalar seçilerek, bu noktalarda geçiş hali hesaplamaları başlatılmıştır.

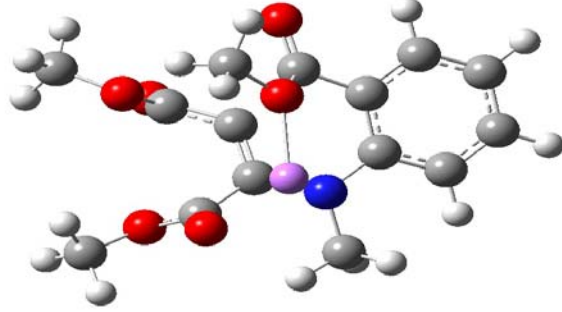


**Şekil 4.2.11: 1. Orientasyon için halka kapanması geçiş hali**



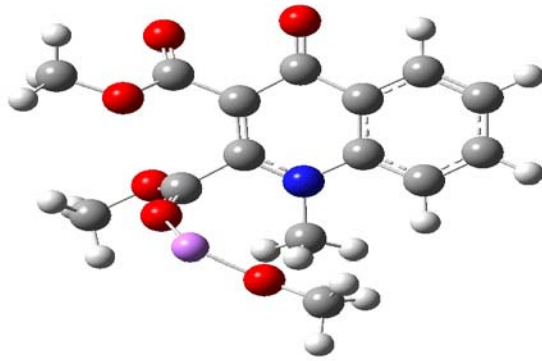
**Şekil 4.2.12: 2. Orientasyon için halka kapanması geçiş hali**





**Şekil 4.2.13: 3. Oriantasyon için halka kapanma geçiş hali**

Hesaplamalarımızın sonunda son kompleks (1-metil-2,3-dimetoksikarbonil-4-kinolon ve lityum metoksidin oluşturduğu kompleks) yapısının optimize edilmesi planlanmıştır, fakat bu yapı optimize edilememiştir.



**Şekil 4.2.14: Optimize edilemeyen son kompleks yapısının şekli**

Reaksiyonda 3 farklı orientasyon için enerji değerleri oda sıcaklığında ve sıcaklık düzeltmeleri kullanarak hesaplanıp aşağıdaki tablolarda kcal/mol cinsinden verilmiştir.

	1. Orientasyon	2. Orientasyon	3. Orientasyon
Başlangıç Kompleksi			6,139790
İlk Katılma (Trans)	3,021272		
Cis Form	1,346542	-1,792871	-0,495520
Geçiş Hali	2,137631	11,589181	10,776223
Ürünler	-42,604700	-42,604700	-42,604700

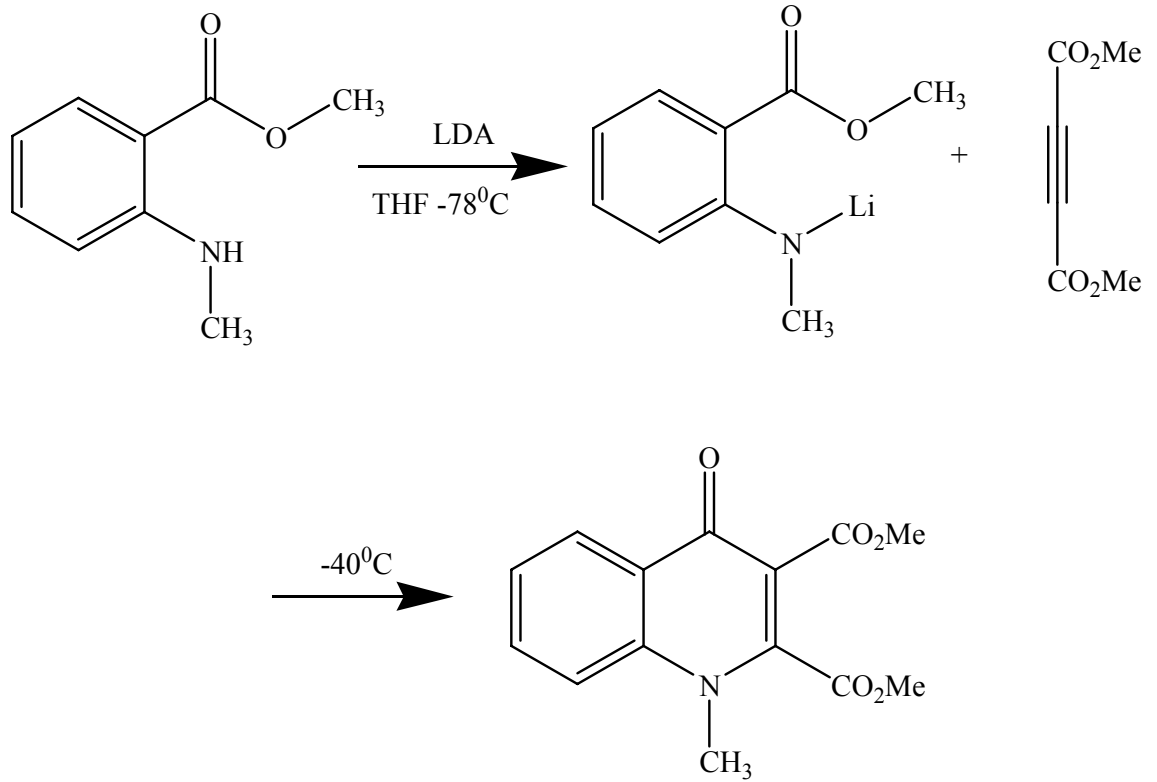
**Tablo 4.2.3: 3 farklı Orientasyon için enerji değerleri (T=25 °C)**

	1. Orientasyon	2. Orientasyon	3. Orientasyon
Başlangıç Kompleksi			-0,069421
İlk Katılma (Trans)	-3,580133		
Cis Form	-5,574893	-8,847339	-7,453350
Geçiş Hali	-5,129562	4,293749	3,334582
Ürünler Toplamı	-46,699200	-46,699200	-46,699200

**Tablo 4.2.4: 3 farklı orientasyon için enerji değerleri (sıcaklık düzeltmeleri kullanılmıştır)**

### 4.3. DENEYSEL ÇALIŞMA: DMAD ile 1,4 Dipolar Siklo Katılma Reaksiyonu

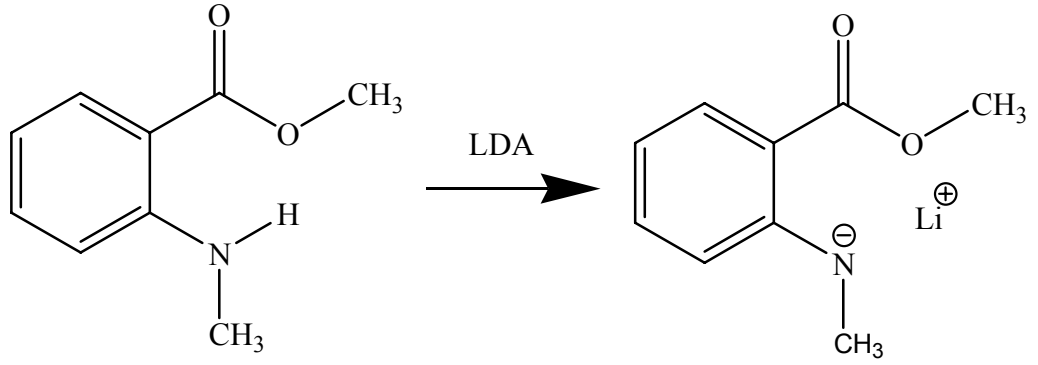
Teorik çalışmalarımızın ardından aynı reaksiyonları laboratuvar ortamında da incelemek amacıyla deneysel çalışma yapılmıştır. Laboratuvar şartlarında başlangıç maddesi olan metil N-metilantranilat, LDA ve DMAD maddeleri sağlanabildiği için deneysel çalışmamız, ikinci teorik çalışmamızda kullandığımız reaksiyon için gerçekleştirilmiştir.



#### Şekil 4.3.1. Reaksiyon mekanizması

Reaksiyon metil N-metilantranilat ve DMAD arasında gerçekleşen 1-4 dipolar siklo katılma reaksiyonudur. Çözücü olarak THF kullanılmıştır.

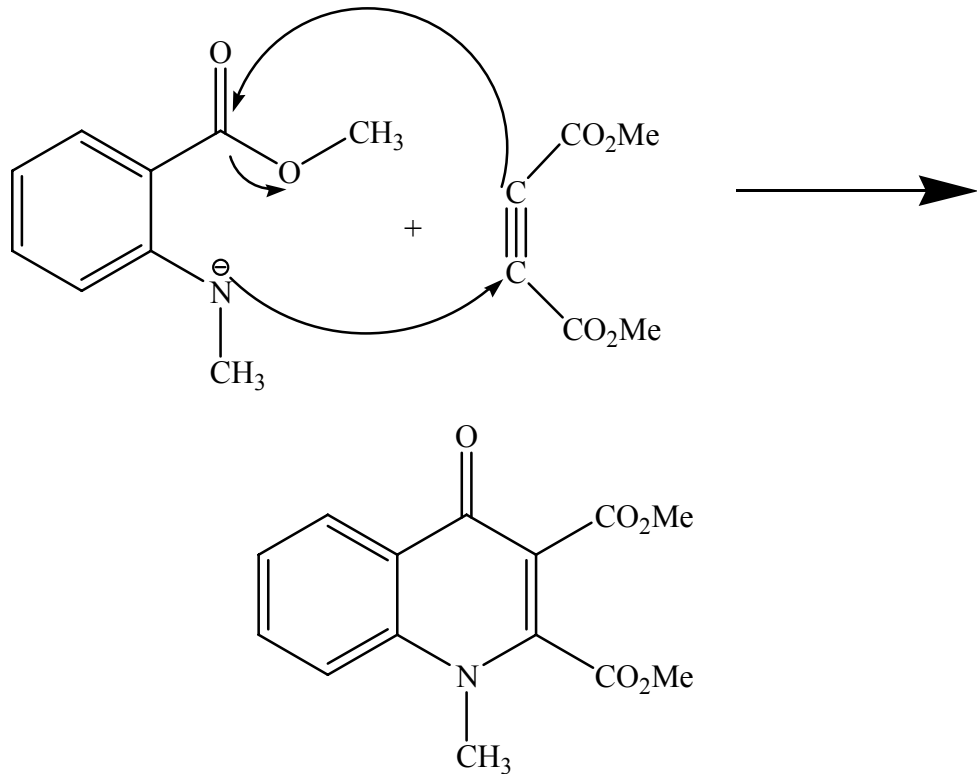
Deneysel çalışmamızda ilk adım da hazırlanmış olan LDA (10 mmol 30 ml THF) çözeltisi damla damla 10 dakika süre içerisinde, metil N-metil antranilat (10mmol 30 ml THF te) çözeltisi üzerine ilave edilerek başlangıç maddesi deprotone edilmiştir. Bu sırada ortama azot gazı girişi yapılmıştır ve sıcaklık  $-78^{\circ}\text{C}$ ' ye ayarlanmıştır.



**Şekil 4.3.2: Deprotonasyon**

Daha sonra oluşan karışım  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye ısıtılmıştır ve turuncu renkte bir çözelti elde edilmiştir.

Oluşan turuncu renkteki çözelti  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye soğutularak üzerine hızlı bir şekilde DMAD ilave edilmiştir.



**Şekil 4.3.3: Halka kapanma mekanizması**

Bu son karışım -40 °C'de 10 dakika bekletildikten sonra oda sıcaklığına kadar ısıtılmıştır.

Oda sıcaklığına kadar ısıtılan son karışım, amonyum klorür çözeltisi kullanılarak içerdiği su uzaklaştırılmıştır. Daha sonra suyu uzaklaştırılmış olan bu karışım dietil eter ile ekstakte edilmiştir ve organik faz, magnezyum sülfat ile kurutulmuştur.

Oluşan kahverengi karışım kolon kromatografisi (silika jel, dikloro metan) ile saflaştırılmıştır fakat istenen ürün sentezlenememiştir.

## 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Bu çalışmada 1,4 dipolar siklo katılma reaksiyonları teorik olarak incelenmiştir. Reaksiyonlarda, reaktifler, ürünler, ara ürünler ve geçiş hali yapılarının enerjileri hesaplanarak, reaksiyonda meydana gelen enerji değişimleri ile reaksiyonun gidişi incelenmiştir.

İlk teorik çalışma, metil N-metilantranilat ve dinitro asetilen arasında gerçekleşen 1,4 dipolar siklo katılma reaksiyonudur ikinci teorik çalışmamız yine aynı reaksiyon üzerinde dinitro asetilen olan reaktifin DMAD olarak değiştirilmesiyle yapılmıştır. Teorik hesaplamalarımız; başlangıç maddesi, reaktifler ve ürünün optimizasyonu ile başlamıştır ve bu yapıların enerjileri hesaplanmıştır.

Bir sonraki aşamada halka kapanma reaksiyonu için tarama hesaplaması başlatılmıştır. Bu aşamada reaksiyonun ilerlediği 3 farklı oriantasyon gözlenmiştir.

Bu 3 farklı oriantasyonun optimize edilmesiyle hesaplamalarımız devam etmiştir. 3 farklı oriantasyonda ilk olarak sadece 3.orientasyonda başlangıç kompleksinin optimize edilebildiği saptanmıştır ve başlangıç kompleksi enerjisi hesaplanmıştır.

Reaksiyonlarda daha sonra ilk katılma ürünün trans formunda gerçekleştiği gözlenmiştir.

Sonraki adım halka kapanması reaksiyonu için yapıların cis formlarına çevrilip optimize edilmesi olarak planlanmıştır.

Cis yapılarının optimizasyonundan sonraki aşama halka kapanması tarama hesaplamasının yapılması, halka kapanması geçiş hali hesaplamalarının yapılması olarak belirlenmiştir.

Hesaplamaların son aşamasında halka kapanması tarama hesaplamasının optimize edilerek son kompleksin (ürün ve lityum metoksit yapısının oluşturduğu kompleks) enerjisi hesaplanmıştır.

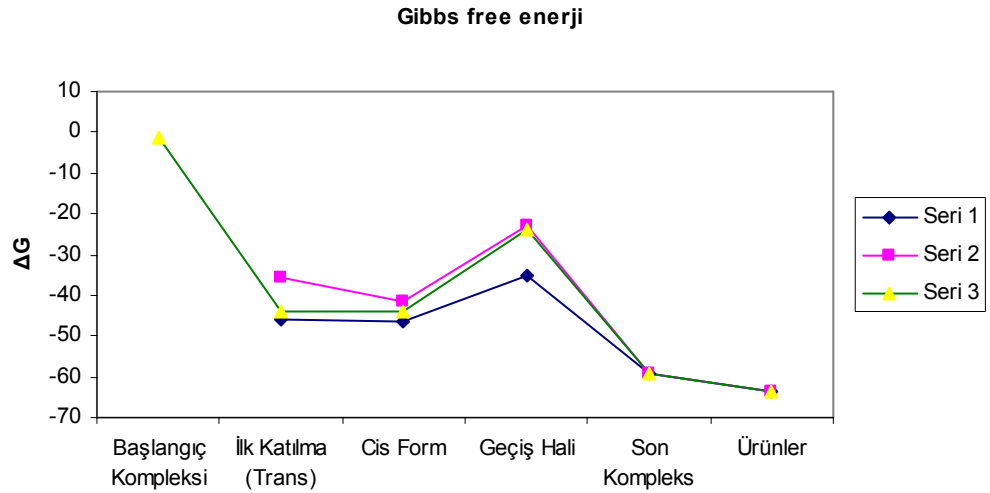
Her iki teorik çalışmada da au olarak hesaplanan enerji değerleri daha sonra kcal/mol'e çevrilmiştir.

İlk teorik çalışmamız, Metil N-metilantranilat ve dinitro asetilen arasında gerçekleşen reaksiyon üzerinde oda sıcaklığında yapılan hesaplamalar ile gerçekleştirilmiştir.

	1. Orientasyon	2. Orientasyon	3. Orientasyon
Başlangıç Kompleksi			-1,337939
İlk Katılma (Trans)	-46,129503	-35,650640	-43,788062
Cis Form	-46,673949	-41,619160	-43,855300
Geçiş Hali	-35,098793	-22,942830	-24,016477
Son Kompleks	-59,218476	-59,218476	-59,218476
Ürünler	-63,652964	-63,652964	-63,652964

**Tablo 5.1: 1. Teorik çalışma 1, 3 farklı orientasyon için enerji değerleri (T=25 °C, kcal/mol)**

İlk teorik çalışmamızın sonunda, elde edilen enerji değerlerini incelediğimizde; 1.orientasyon geçiş hali yapısının -35,098793 kcal/mol olan enerjisinin, 2. orientasyon (-22,942830 kcal/mol) ve üçüncü orientasyona (-24,016477 kcal/mol) göre çok daha düşük olması nedeniyle reaksiyonun 1. orientasyon üzerinden yürüdüğü kanıtlanmıştır. Ayrıca ilk orientasyon için ilk katılma (-46,129503 kcal/mol) ve cis form (-46,673949 kcal/mol) yapıları enerjilerinde diğer iki orientasyona göre daha düşük olduğu yapılan hesaplamalar sonucunda bulunmuştur.



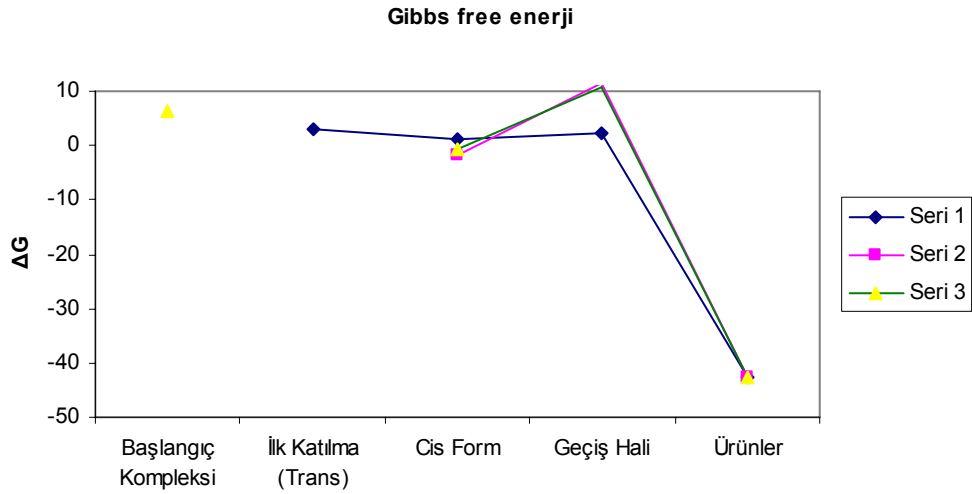
**Şekil 5.1: Teorik çalışma 1; 3 farklı orientasyon için enerji değişimleri (T=25 °C)**

İkinci teorik çalışmamızda metil N-metilantranilat ve DMAD arasında gerçekleşen 1,4 dipolar siklo katılma reaksiyonu hem oda sıcaklığında hem de deneyin yapılmış olduğu sıcaklıklarda yapılan hesaplamalarla yürütülmüştür.

Oda sıcaklığında yürütülen hesaplamalardaki enerji değerleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

	1. Oriantasyon	2. Oriantasyon	3. Oriantasyon
Başlangıç Kompleksi			6,139790
İlk Katılma (Trans)	3,021272		
Cis Form	1,346542	-1,792871	-0,495520
Geçiş Hali	2,137631	11,589181	10,776223
Ürünler	-42,604700	-42,604700	-42,604700

**Tablo 5.2: Teorik çalışma 2, 3 farklı Oriantasyon için enerji değerleri (T=25 °C, kcal/mol)**



**Şekil 5.2: Teorik çalışma 2; 3 farklı orientasyon için enerji değişimleri (T=25 °C)**

İkinci teorik çalışmamızda hesaplamış olduğumuz enerji değerlerini karşılaştırdığımızda, cis formu enerjisinin -1,792871 kcal/mol olduğu 2.orientasyonun, cis formu enerjileri 1,346542 kcal/mol olan 1.orientasyon ve -0,495520 kcal/mol olan

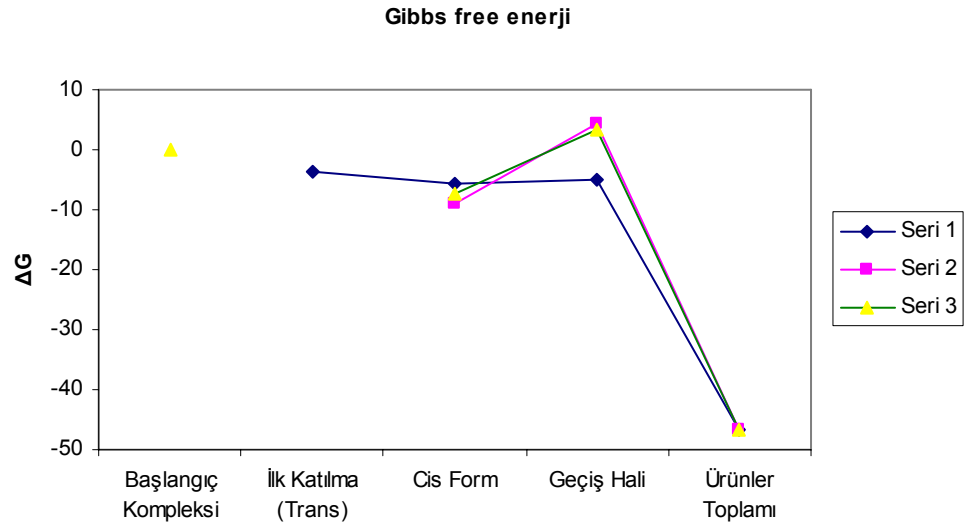


3.orientasyona göre daha düşük olduğu gözlenmiştir. Fakat geçiş hali yapılarının enerjilerini karşılaştırdığımızda 2,137631 kcal/mol'lük enerjisiyle 1.orientasyonun geçiş hali enerjisinin, diğer iki orientasyona göre çok daha düşük olması nedeniyle reaksiyonun daha rahat ilerleyebileceği 1.orientasyon üzerinden yürüdüğü kanıtlanmıştır.

2. teorik çalışmada ayrıca deneysel verilerle hesaplamaların birebir örtüşmesi için hesaplamalar deneyin gerçekleştiği sıcaklıklarda yapılmıştır ve bu hesaplamalardan elde edilen sıcaklık düzeltmeleri kullanılarak Gibbs-Free enerjiler hesaplanmıştır.

	1. Orientasyon	2. Orientasyon	3. Orientasyon
Başlangıç Kompleksi			-0,069421
İlk Katılma (Trans)	-3,580133		
Cis Form	-5,574893	-8,847339	-7,453350
Geçiş Hali	-5,129562	4,293749	3,334582
Ürünler Toplamı	-46,699200	-46,699200	-46,699200

**Tablo 5.3: Teorik çalışma 2, 3 farklı Orientasyon için enerji değerleri (kcal/mol, sıcaklık düzeltmeleri yapılmıştır)**



**Şekil 5.3: Teorik çalışma 2; 3 farklı orientasyon için enerji değişimleri (sıcaklık düzeltmeleri eklenmiştir)**

Bu çalışmada tabloda verilmiş olan enerjileri karşılaştırdığımızda, ilk olarak, cis formu enerjilerinde -8,847339 kcal/mol ile 2. orientasyonun enerjisinin diğer iki orientasyona göre daha düşük olduğu saptanmıştır. Fakat geçiş hali enerjilerini karşılaştırdığımızda -5,129562 kcal/mol olan enerjisiyle 1.orientasyonun, 4,293749 kcal/mol enerjiye sahip olan 2.orientasyon ve 3,334582 kcal/mol enerjiye sahip olan 3.orientasyondan, çok daha düşük enerjiye sahip olduğu gözlenmiştir ve reaksiyonun gerçekleşmesi için daha az enerjiye gereksinimi olan 1.orientasyon üzerinden yürüyeceği kanıtlanmıştır.

**KAYNAKLAR**

1. Foresman J.B., Frisch A.; "Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods" Gaussian, Inc, Pittsburgh, PA (1996)
2. [www.gaussian.com/Tech](http://www.gaussian.com/Tech) Support/ Keywords/ DFT
3. Greico P.,Larsen S.D.; "Iminium ion based Diels-Alder reactions: N-Benzyl-2-Azanorbornene" Organic Syntheses, (1993), Vol.8, p.31
4. Hershberg E.B., Ruhoff J. R.; "1-3 Butadiene" Organic Syntheses, (1943), Vol.2., p.102
5. Jursic B.S.; "The inertia principle and implementation in the cyclo addition reaction with aromatic heterocycles performed with AM1 semiempirical and density functional theory study" Journal of Molecular Structure (Theochem) (1999), Vol. 459, 215-220,
6. Kacan M.; "Studies on Lewis Acid catalysed / Mediated synthesis" (1993), p.67
7. Kozmin S., Rawal V. H, Maihmi H.; "(4+2) cycloaddition of 1-Dimethylamino-3-tert-butyldimethoxy-1,3-butadiene with methyl acrylate: 4-hydroxymethyl-2cyclohexene-1-one" Organic Syntheses, (2004) Vol.10, p. 442
8. Kumar A.P., Purohit P., Bardhan, Ishar M.P.S.; "Cycloaddition of a 1,2-diaza-1,3-butadiene to phenylpropionic acid: an efficient route to pyridazonquinolone derivatives" Tetrahedron Letters, (2004) Vol. 45, 8423-8425
9. Nicolaou K.C., Montagnon T., Vassilikogiannakis G.; "TheDiels-Alder reaction in total synthesis" Angew.Chem.Int.Ed. (2002) 41, 1668-1698

10. Noorizadeh S., Maihami H.; "A theoretical study on the regioselectivity of Diels-Alder reactions using electrophilicity index" *Journal of Molecular Structure (Theochem)* (2006), 763, 133-144
11. Paredes E., Brasca R., Kneeteman M. and M.E. Mancini; "A novel application of the Diels-Alder reaction: nitronaphthalenes as normal electron demand dienophiles" *Tetrahedron*, (2007) 63, 3790-3799
12. Quitschalle M., Christmann M., Bhatt U. and Kalesse M.; "Synthesis of unsaturated lactone moieties by asymmetric hetero Diels-Alder reactions with binaphthol-titanium complexes" *Tetrahedron Letters*, (2001) 42, 1263-1265
13. Sakai S., Tomohiro O.; "Theoretical studies on the substituent effects for concerted and stepwise mechanism of the Diels-Alder reaction between butadiene and ethylene" *Journal of Molecular Structure (Theochem)* (2004) 685, 89-95
14. Schlegel H. B.; [www.chem.wayne.edu/schlegel](http://www.chem.wayne.edu/schlegel)
15. Zhu R., Zhang D., Wu J., Liu C.; "A DFT study on the mechanism and regioselectivity of the tandem o-nitroso aldol/Michael reaction of nitroso benzen and cyclohexenone" *Journal of Molecular Structure (Theochem)* (2007) 815, 105-109

## ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Edirne’de doğdum. İlk öğretime Trakya Birlik ilk öğretim okulunda tamamladım. Orta öğretime Edirne Anadolu Lisesinde tamamladıktan sonra 2001 yılında Lisans eğitime Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya bölümünde başladım. 2006 yılında mezun olduktan sonra yine aynı yıl içinde Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalı Organik Kimya Bölümü'nde yüksek lisans eğitime başladım.

Yavuz Selim SAR