

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



**HALOJENLİ SUMANEN VE TRİGERMASUMANEN BİLEŞİKLERİ-
NİN ÇEŞİTLİ HESAPSAL YÖNTEMLERLE TEORİK İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DUYGU EMİR

BALIKESİR, HAZİRAN - 2019

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



HALOJENLİ SUMANEN VE TRİGERMASUMANEN BİLEŞİKLERİ-
NİN ÇEŞİTLİ HESAPSAL YÖNTEMLERLE TEORİK İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DUYGU EMİR

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

Doç. Dr. Onur TURHAN

Dr. Öğr. Üyesi Sema ÇARIKÇI

BALIKESİR, HAZİRAN - 2019

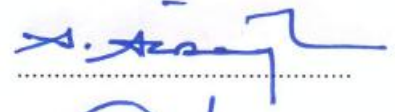
KABUL VE ONAY SAYFASI

Duygu EMİR tarafından hazırlanan “**HALOJENLİ SUMANEN VE TRİGERMASUMANEN BİLEŞİKLERİNİN ÇEŞİTLİ HESAPSAL YÖNTEMLERLE TEORİK İNCELENMESİ**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 18.06.2019 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof. Dr. Akın AZİZOĞLU



Üye
Doç. Dr. Onur TURHAN



Üye
Dr. Öğr. Üyesi Sema ÇARIKÇI



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

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

Bu tez çalışması Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
mi tarafından 2016-156 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

**HALOJENLİ SUMANEN VE TRİGERMASUMANEN BİLEŞİKLERİNİN
ÇEŞİTLİ HESAPSAL YÖNTEMLERLE TEORİK İNCELENMESİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
DUYGU EMİR
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. AKIN AZİZOĞLU)

BALIKESİR, HAZİRAN - 2019

Moleküler π -kaselelerinin bir temsilcisi olan sumanen beş üyeli ve altı üyeli halkalardan oluşan bir kase yapısına sahiptir. 2003 yılında ilk başarılı sentezinin ardından sumanene olan ilgi artmış, deneysel ve hesapsal yöntemlerle yoğun olarak incelenmiştir.

Bu çalışmada, sumanen bileşiğinde H atomları F, Cl ve Br atomları ile yer değiştirerek yeni yapılar elde edilmiştir. Ayrıca üç benzilik karbon atomunun Ge atomlarıyla değiştirilmesiyle de, trigermasumanen yapısı oluşturulmuştur. Bu yeni bileşiklerin geometri optimizasyonları, B3LYP/6-31G(d,p), B3LYP/6-31+G(d,p), X3LYP/6-31G(d,p), X3LYP/6-31+G(d,p), HF/6-31G(d,p) ve HF/6-31+G(d,p) seviyelerinde Gaussian 09 paket programı yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Ayrıca kase devrilmesi enerjileri, kase derinlikleri ve titreşim hareketleri incelenmiştir. Elde edilen bileşiklerden 1Fb bileşiği geçiş yapısı ve 2Bra bileşiği geçiş yapısı için kenar benzen halkasındaki bağ uzunluğu değişimi, merkeze göre daha büyük tespit edilmiştir.

Sumanen bileşiği için, en düşük kase devrilmesi enerjisi değeri 16.4 kkal/mol (B3LYP/6-31G(d,p)), en yüksek enerji değeri 18.9 kkal/mol (HF/6-31+G(d,p)) olarak hesaplanmıştır. Özellikle 12 tane F ve Br içeren sumanen (12F ve 12Br) için kase devrilmesi enerjileri sırasıyla 17.5 ve 17.4 kkal/mol (B3LYP/6-31G(d,p)) iken, 12 tane Cl içeren sumanen (12Cl) için kase devrilmesi enerjisi 13.4 kkal/mol (B3LYP/6-31G(d,p)) bulunmuştur.

Trigermasumanen bileşiği için yapılan tüm hesaplamalarda literatürdeki deneysel ve hesapsal çalışmalarla tutarlı olarak kase geometrisi elde edilememiş, yalnızca düzlemsel bir yapı elde edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Sumanen, halojenli sumanen, trigermasumanen, YFT.

ABSTRACT

THE THEORETICAL INVESTIGATION OF HALOGENATED SUMANENES AND TRIGERMASUMANENE COMPOUNDS BY VARIOUS COMPUTATIONAL METHODS

MSC THESIS

DUYGU EMİR

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY

(SUPERVISOR: PROF. DR. AKIN AZİZOĞLU)

BALIKESİR, JUNE 2019

Sumanene, a representative of the molecular π -bowls, has a bowl structure consisting of five-membered and six-membered rings. After the successful synthesis of sumanene in 2003, the interest in this compound increased and it has intensively been studied experimentally and theoretically.

In this study, new structures were obtained by replacing H atoms of sumanene with F, Cl and Br atoms. In addition, trigermasumanene structure was formed by replacing three benzylic carbon atoms with three Ge atoms. The geometry optimizations of these new compounds were performed at the B3LYP/6-31G(d,p), B3LYP/6-31+G(d,p), X3LYP/6-31G(d,p), X3LYP/6-31+G(d,p), HF/6-31G(d,p) and HF/6-31+G(d,p) level of theory with the help of Gaussian 09 package software. The bowl-to-bowl inversion energies, bowl depths and vibrational analyses of the structures were also investigated. The transition structure of the compounds 1Fb and 2Bra has higher bond alternation in hub six-membered ring than centered six-membered ring.

The lowest bowl-to-bowl inversion energy value for sumanene was calculated as 16.4 kcal/mol at the B3LYP/6-31G(d,p), and the highest one was 18.9 kcal/mol at the HF/6-31+G(d,p). Especially bowl-to-bowl inversion energies for sumanenes having twelve F (12F) and twelve Br (12Br) was found to be 17.5 and 17.4 kcal/mol, respectively, but that for chlorinated sumanene (12Cl) was calculated as 13.4 kcal/mol.

In the theoretical calculations made for the trigermasanene compound, bowl structure could not be obtained consistently with previous experimental and computational studies, only a planar structure was obtained.

KEY WORDS: Sumanene, halogenated sumanene, trigermasumanene, DFT.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	iv
TABLO LİSTESİ	viii
SEMBOL LİSTESİ	xii
ÖNSÖZ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1 Sumanen	3
2. HESAPLAMALI KİMYA	38
2.1 Moleküler Mekanik (MM)	39
2.2 Kuantum Mekaniği.....	40
2.2.1 Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	41
2.2.2 Hartree-Fock Yaklaşımı	41
2.2.3 LCAO Yaklaşımı	42
2.2.4 Ab-Initio Metodu.....	42
2.3 Hartree-Fock Metodu	43
2.3.1 Hartree-Fock Self Consisten Field Metodu (HF-SCF).....	43
2.4 Temel Kümeler (Basis Functions/Basis Sets)	45
2.4.1 Hartree-Fock Ötesi Yöntemler ve Elektron Korelasyonu	45
2.4.2 Möller-Plesset Düzensizlik Teorisi (MP)	46
2.5 Semiempirik (Yarıdeneyysel) Metodlar	46
2.5.1 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT).....	47
3. ARAÇLAR VE YÖNTEMLER	51
3.1 Kullanılan Bilgisayar Programları	51
3.2 Kullanılan Bilgisayar Donanımları	51
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	52
4.1 Geometrik Parametreler	53
4.2 Kase Derinliği	61
4.3 Kase Devrilmesi Bariyer Enerjisi	64
4.4 IR Spektroskopik Analiz	67
4.5 Trigermasumanen	73
5. KAYNAKLAR	76
6. EKLER	82

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Benzenin lineer füzyonu (a) antrasen, (b) pentasen, (c) hekzasen, (d)heptasen.....	1
Şekil 1.2: Benzenin Küme Halinde Düzenlenmesi (a) trifenilen, (b)piren, (c)perilen, (d)koronen.....	2
Şekil 1.3: C ₆₀ molekülünün altbirimleri (a) koranulen, (b) sumanen	3
Şekil 1.4: PAH (a)fulleren, (b)sumanen, (c)ucky bowl.....	4
Şekil 1.5: Sumanenin ilk başarılı sentezi.....	5
Şekil 1.6:Triazasumanen ve sumanen yapıları (a)triazasumanen ve sumanen, (b)triazasumanenin enantiyomerleri.....	6
Şekil 1.7: Trifenilenden trisilasumanen ve trigermasumanen sentezi	6
Şekil 1.8: Tanımlanan bağ uzunlukları.....	8
Şekil 1.9: Sumanenin kase devrilmesi.....	9
Şekil 1.10: Sumanen bileşiğinde değiştirilen CH ₂ grupları.....	11
Şekil 1.11: Hesaplamalarda kullanılan geometrik notasyonlar	11
Şekil 1.12: Kase Derinliği (KD).....	13
Şekil 1.13: Kase Derinliği Ve Heteroatom Arasındaki İlişki	13
Şekil 1.14: Sumanenin benzilik (a)monoanyoni (b) danyon ve (c) trianyon türevleri	15
Şekil 1.15: Naftosumanen türevleri (a) mono-annulated, (b1)-(b2) di-annulated, (c)tri-annulated sumanen.....	16
Şekil 1.16: Tritiasumanen.....	18
Şekil 1.17: Trisilasumanen	18
Şekil 1.18: Trisilasumanen moleküler yapısı (a) üst (b) yan taraftan görünümü	19
Şekil 1.19: Sumanenin C-C bağları	20
Şekil 1.20: Sumanene azotoksit katılımının reaksiyon mekanizması.....	21
Şekil 1.21: Azot oksitin sumanene katılmasında "rim" pozisyonuna ait enerji profili.....	22
Şekil 1.22: Azot oksitin sumanene katılmasında "flank" pozisyonuna ait enerji profili.....	23
Şekil 1.23: Azot oksitin sumanene katılmasında "spoke" pozisyonuna ait enerji profili.....	23
Şekil 1.24: Azot oksitin sumanene katılmasında "hub6" pozisyonuna ait enerji profili.....	24
Şekil 1.25: Azot oksitin sumanene katılmasında "hub5" pozisyonuna ait enerji profili.....	24
Şekil 1.26: Diazometanın sumanen ile reaksiyonu için verilen yollar	25
Şekil 1.27: Diazometanın sumanene katılmasında "rim" pozisyonuna ait enerji profili.....	26
Şekil 1.28: Diazometanın sumanene katılmasında "flank" pozisyonuna ait enerji profili.....	27
Şekil 1.29: Diazometanın sumanene katılmasında "spoke" pozisyonuna ait enerji profili.....	27
Şekil 1.30: Diazometanın sumanene katılmasında "hub6" pozisyonuna ait enerji profili.....	28

Şekil 1.31: Diazometanın sumanene katılmasında "benzilik pozisyonuna" ait enerji profili	28
Şekil 1.32: Sumanenin yapısal özellikleri	29
Şekil 1.33: Sumanenin tanımlanan karbon atomları	34
Şekil 1.34: Sumanenin izomerleri	35
Şekil 2.1: Hesapsal Yöntemler	39
Şekil 4.1: F, Cl, Br atomlarının sumanene katılmasıyla elde edilen bileşikler	52
Şekil 4.2: 1Fa bileşiğinin optimize edilmiş hali	54
Şekil 4.3: 1Fb1 Ve 1Fb2 bileşiklerinin optimize halleri	54
Şekil 4.4: 2Fa bileşiğinin optimize edilmiş hali	55
Şekil 4.5: 2Fb bileşiğinin optimize edilmiş hali	55
Şekil 4.6: 12F bileşiğinin optimize hali	55
Şekil 4.7: 1Cla bileşiği optimize hali	56
Şekil 4.8: 1Clb1 ve 1Clb2 bileşikleri optimize geometrileri	57
Şekil 4.9: 2Cla bileşiği optimize edilmiş geometrisi	57
Şekil 4.10: 2Clb bileşiği optimize edilmiş geometrisi	58
Şekil 4.11: 12Cl bileşiği optimize edilmiş geometrisi	58
Şekil 4.12: 1Bra Bileşiğinin Optimize Edilmiş Geometrisi	59
Şekil 4.13: 1Brb1 ve 1Brb2 bileşikleri optimize geometrileri	59
Şekil 4.14: 2Bra bileşiğinin optimize edilmiş geometrisi	60
Şekil 4.15: 2Brb bileşiğinin optimize edilmiş geometrisi	60
Şekil 4.16: 12Br bileşiğinin optimize edilmiş geometrisi	61
Şekil 4.17: F katılarak elde edilen bileşik için kase derinlikleri	62
Şekil 4.18: Cl katılarak elde edilen bileşikler için kase derinlikleri	62
Şekil 4.19: Br katılarak elde edilen bileşikler için kase derinliği	63
Şekil 4.20: Numaralandırılan sumanen molekülü	67
Şekil 4.21: Sumanen bileşiği için B3LYP 6-31g(d) seviyesinde IR spektrumları (a) salınma, (b) sallanma, (c) makaslama, (d) simetrik gerilme, (e) anti simetrik gerilme titreşim hareketleri	68
Şekil 4.22: 1Fa bileşiği için B3LYP 6-31g(d) seviyesinde IR spektrumları (a) salınma, (b) burkulma, (c) sallanma, (d) makaslama titreşim hareketleri	69
Şekil 4.23: 1Fa bileşiği için B3LYP 6-31g(d) seviyesinde IR spektrumları (a) simetrik gerilme, (b) antisimetrik gerilme titreşim hareketleri	69
Şekil 4.24: 1Cla bileşiği B3LYP 6-31g(d) seviyesinde salınma titreşim hareketi gözlenen IR spektrumları	70
Şekil 4.25: 1Cla bileşiği için B3LYP 6-31g(d) seviyesinde IR spektrumları (a) sallanma, (b) makaslama titreşim hareketleri	71
Şekil 4.26: 1Cla bileşiği için B3LYP 6-31g(d) seviyesinde IR spektrumları (a) simetrik gerilme, (b) antisimetrik gerilme titreşim hareketleri	71
Şekil 4.27: 1Bra bileşiği B3LYP 6-31g(d) seviyesinde salınma titreşim hareketi gözlenen IR spektrumları	72
Şekil 4.28: 1Bra bileşiği için B3LYP 6-31g(d) seviyesinde IR spektrumları (a) sallanma, (b) makaslama titreşim hareketleri	72
Şekil 4.29: 1Bra bileşiği için B3LYP 6-31g(d) seviyesinde IR (a) simetrik gerilme, (b) antisimetrik gerilme titreşim hareketleri	72
Şekil 4.30: Trigermasumanen bileşiği önden ve yandan görünen optimize geometrileri	73
Şekil 4.31: Numaralandırılan trigermasumanen molekülü	74

Şekil 4.32: Trigermasumanen bileşiği B3LYP 6-31(G) seviyesi titreşim spektrumu	75
Şekil E.1: Sumanen bileşiği titreşim spektrumları (a) B3LYP 6-31G(d), (b) B3LYP 6-31G(d,p), (c) X3LYP 6-31G(d), (d) X3LYP 6-31G(d,p), (e) HF 6-31G(d), (f) HF 6-31G(d,p) teori seviyelerinde.....	133
Şekil E.2: 1Fa bileşiği titreşim spektrumları (a) B3LYP 6-31G(d), (b) B3LYP 6-31G(d,p), (c) X3LYP 6-31G(d), (d) X3LYP 6-31G(d,p), (e) HF 6-31G(d), (f) HF 6-31G(d,p) teori seviyelerinde.....	134
Şekil E.3: 1Fb1 bileşiği titreşim spektrumları (a) B3LYP 6-31G(d), (b) B3LYP 6-31G(d,p), (c) X3LYP 6-31G(d), (d) X3LYP 6-31G(d,p), (e) HF 6-31G(d), (f) HF 6-31G(d,p) teori seviyelerinde.....	135
Şekil E.4: 1Fb2 bileşiği titreşim spektrumları (a) B3LYP 6-31G(d), (b) B3LYP 6-31G(d,p), (c) X3LYP 6-31G(d), (d) X3LYP 6-31G(d,p), (e) HF 6-31G(d), (f) HF 6-31G(d,p) teori seviyelerinde.....	135
Şekil E.5: 2Fa bileşiği titreşim spektrumları (a) B3LYP 6-31G(d), (b) B3LYP 6-31G(d,p), (c) X3LYP 6-31G(d), (d) X3LYP 6-31G(d,p), (e) HF 6-31G(d), (f) HF 6-31G(d,p) teori seviyelerinde.....	136
Şekil E.6: 2Fb bileşiği titreşim spektrumları (a) B3LYP 6-31G(d), (b) B3LYP 6-31G(d,p), (c) X3LYP 6-31G(d), (d) X3LYP 6-31G(d,p), (e) HF 6-31G(d), (f) HF 6-31G(d,p) teori seviyelerinde.....	137
Şekil E.7: 12F bileşiği titreşim spektrumları (a) B3LYP 6-31G(d), (b) B3LYP 6-31G(d,p), (c) X3LYP 6-31G(d), (d) X3LYP 6-31G(d,p), (e) HF 6-31G(d), (f) HF 6-31G(d,p) teori seviyelerinde.....	137
Şekil E.8: 1Cla bileşiği titreşim spektrumları (a) B3LYP 6-31G(d), (b) B3LYP 6-31G(d,p), (c) X3LYP 6-31G(d), (d) X3LYP 6-31G(d,p), (e) HF 6-31G(d), (f) HF 6-31G(d,p) teori seviyelerinde.....	138
Şekil E.9: 1Clb1 bileşiği titreşim spektrumları (a) B3LYP 6-31G(d), (b) B3LYP 6-31G(d,p), (c) X3LYP 6-31G(d), (d) X3LYP 6-31G(d,p), (e) HF 6-31G(d), (f) HF 6-31G(d,p) teori seviyelerinde.....	139
Şekil E.10: 1Clb2 bileşiği titreşim spektrumları (a) B3LYP 6-31G(d), (b) B3LYP 6-31G(d,p), (c) X3LYP 6-31G(d), (d) X3LYP 6-31G(d,p), (e) HF 6-31G(d), (f) HF 6-31G(d,p) teori seviyelerinde.....	139
Şekil E.11: 2Cla bileşiği titreşim spektrumları (a) B3LYP 6-31G(d), (b) B3LYP 6-31G(d,p), (c) X3LYP 6-31G(d), (d) X3LYP 6-31G(d,p), (e) HF 6-31G(d), (f) HF 6-31G(d,p) teori seviyelerinde.....	140
Şekil E.12: 2Clb bileşiği titreşim spektrumları (a) B3LYP 6-31G(d), (b) B3LYP 6-31G(d,p), (c) X3LYP 6-31G(d), (d) X3LYP 6-31G(d,p), (e) HF 6-31G(d), (f) HF 6-31G(d,p) teori seviyelerinde.....	141
Şekil E.13: 12Cl bileşiği titreşim spektrumları (a) B3LYP 6-31G(d), (b) B3LYP 6-31G(d,p), (c) X3LYP 6-31G(d), (d) X3LYP 6-31G(d,p), (e) HF 6-31G(d), (f) HF 6-31G(d,p) teori seviyelerinde.....	141
Şekil E.14: 1Bra bileşiği titreşim spektrumları (a) B3LYP 6-31G(d), (b) B3LYP 6-31G(d,p), (c) X3LYP 6-31G(d), (d) X3LYP 6-31G(d,p), (e) HF 6-31G(d), (f) HF 6-31G(d,p) teori seviyelerinde.....	142
Şekil E.15: 1Brb1 bileşiği titreşim spektrumları (a) B3LYP 6-31G(d), (b) B3LYP 6-31G(d,p), (c) X3LYP 6-31G(d), (d) X3LYP 6-31G(d,p), (e) HF 6-31G(d), (f) HF 6-31G(d,p) teori seviyelerinde.....	143
Şekil E.16: 1Brb2 bileşiği titreşim spektrumları (a) B3LYP 6-31G(d), (b) B3LYP 6-31G(d,p), (c) X3LYP 6-31G(d), (d) X3LYP 6-31G(d,p), (e) HF 6-31G(d), (f) HF 6-31G(d,p) teori seviyelerinde.....	143

- Şekil E.17:** 2Bra bileşigi titreşim spektrumları (a) B3LYP 6-31G(d), (b) B3LYP 6-31G(d,p), (c) X3LYP 6-31G(d), (d) X3LYP 6-31G(d,p), (e) HF 6-31G(d), (f) HF 6-31G(d,p) teori seviyelerinde..... 144
- Şekil E.18:** 2Brb bileşigi titreşim spektrumları (a) B3LYP 6-31G(d), (b) B3LYP 6-31G(d,p), (c) X3LYP 6-31G(d), (d) X3LYP 6-31G(d,p), (e) HF 6-31G(d), (f) HF 6-31G(d,p) teori seviyelerinde..... 145
- Şekil E.19:** 12Br bileşigi titreşim spektrumları (a) B3LYP 6-31G(d), (b) B3LYP 6-31G(d,p), (c) X3LYP 6-31G(d), (d) X3LYP 6-31G(d,p), (e) HF 6-31G(d), (f) HF 6-31G(d,p) teori seviyelerinde..... 145
- Şekil E.20:** Trigermasumanen bileşigi titreşim spektrumları (a) B3LYP 6-31G(d,p), (b) X3LYP 6-31G(d), (c) X3LYP 6-31G(d,p), (d) HF 6-31G(d), (e) HF 6-31G(d,p) teori seviyelerinde 146

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: Sumanenin çeşitli teori seviyelerinde elde edilmiş geometrik parametreleri (Å).....	7
Tablo 1.2: Sumanenin düzlemsel geçiş yapısı için çeşitli teori seviyelerinde elde edilen seçilmiş geometrik parametreleri (Å).....	8
Tablo 1.3: Sumanenin çeşitli teori seviyelerinde düzlemsel geçiş durumu ve kase devrilmesi bariyerleri	10
Tablo 1.4: Heteroatomlar için kase yapı ve düzlemsel yapıların geometrik parametreleri.....	12
Tablo 1.5: 3X İçin Elde Edilen Kase Derinliği Ve Kase devrilmesi Enerji Değerleri.....	14
Tablo 1.6: Sumanenin benzilik monoanyon, dianyon ve trianyon türevleri için kase devrilmesi bariyerleri	15
Tablo 1.7: Naftoumanenin benzilik monoanyon, dianyon ve trianyon türevleri için kase devrilmesi bariyerleri	16
Tablo 1.8: CO, CO ₂ ve NH ₃ molkeüllerinin cnt, grafen, fulleren ve sumanen tarafından adsorpsiyon enerjileri.....	17
Tablo 1.9: Sumanenin bağ uzunluğu.....	30
Tablo 1.10: H ₂ adsorpsiyonu sonrası homo-lumo enerji değişimi.....	32
Tablo 1.11: Süstitüsyona bağlı kase derinlikleri	32
Tablo 1.12: Sumanenin deneysel kase devrilmesi enerji değerleri.....	33
Tablo 1.13: Sumanen ve izomerlerine ait kase derinliği ve relatif enerji değerleri.....	36
Tablo 1.14: Sumanen ve hidroksisumanenin kase devrilmesi bariyer enerjileri ve kase derinlikleri	37
Tablo 4.1: Sumanen bileşiği benzilik C atomlarına bağlı H atomlarında (H ₂₈ C ₁₉ H ₂₉ , H ₃₀ C ₂₀ H ₃₁ ve H ₃₂ C ₂₁ H ₃₃) titreşim hareketleri.....	67
Tablo 4.2: 1Fa bileşiği benzilik c atomlarına bağlı h atomlarında (H ₂₈ C ₁₉ H ₂₉ , H ₃₀ C ₂₀ H ₃₁ ve H ₃₂ C ₂₁ H ₃₃) titreşim hareketleri.....	70
Tablo 4.3 : 1Cla Bileşiği bileşiği benzilik C atomlarına bağlı H atomlarında (H ₂₈ C ₁₉ H ₂₉ , H ₃₀ C ₂₀ H ₃₁ ve H ₃₂ C ₂₁ H ₃₃) titreşim hareketleri.....	71
Tablo 4.4: 1Bra Benzilik C atomlarına bağlı H atomlarında (H ₂₈ C ₁₉ H ₂₉ , H ₃₀ C ₂₀ H ₃₁ ve H ₃₂ C ₂₁ H ₃₃) bileşiği titreşim hareketleri.....	73
Tablo 4.1: Trigermasumanenin geometrik parametreleri.....	74
Tablo 4.2: Trigermasumanen Benzilik Ge atomlarına bağlı H atomlarında (H ₂₇ Ge ₃₁ H ₂₈ , H ₂₅ Ge ₃₂ H ₂₆ ve H ₂₉ Ge ₃₃ H ₃₀) Titreşim Hareketleri.....	75
Tablo A.1: Sumanen bileşiği kase devrilmesi bariyer bariyeri	82
Tablo A.2: 1Fa bileşiği kase devrilmesi bariyeri	82
Tablo A.3: 1Fb1 bileşiği kase devrilmesi bariyeri	82
Tablo A.4: 1Fb2 bileşiği kase devrilmesi bariyeri	83
Tablo A.5: 2Fa bileşiği kase devrilmesi bariyeri	83
Tablo A.6: 2Fb bileşiği kase devrilmesi bariyeri	83
Tablo A.7: 12F bileşiği kase devrilmesi bariyeri	84
Tablo A.8: 1Cla bileşiği kase devrilmesi bariyeri.....	84
Tablo A.9: 1Clb1 bileşiği kase devrilmesi bariyeri	84

Tablo A.10: 1Clb2 bileşigi kase devrilmesi bariyeri	85
Tablo A.11: 2Cla bileşigi kase devrilmesi bariyeri	85
Tablo A.12: 2Clb bileşigi kase devrilmesi bariyeri	85
Tablo A.13: 12Cl bileşigi kase devrilmesi bariyeri	86
Tablo A.14: 1Bra bileşigi kase devrilmesi bariyeri	86
Tablo A.15: 1Brb1 bileşigi kase devrilmesi bariyeri	86
Tablo A.16: 1Brb2 bileşigi kase devrilmesi bariyeri	87
Tablo A.17: 2Bra bileşigi kase devrilmesi bariyeri	87
Tablo A.18: 2Brb bileşigi kase devrilmesi bariyeri	87
Tablo A.19: 12Br bileşigi kase devrilmesi bariyeri	88
Tablo B.1: Sumanen bileşigine ait geometrik parametreler	89
Tablo B.2: Sumanen geçiş yapısına ait geometrik parametreler	89
Tablo B.3: 1Fa bileşigine ait geometrik parametreler	90
Tablo B.4: 1Fa bileşigi geçiş yapısına ait geometrik parametreler	90
Tablo B.5: 1Fb1 bileşigine ait geometrik parametreler	91
Tablo B.6: 1Fb2 bileşigine ait geometrik parametreler	91
Tablo B.7: 1Fb bileşikleri geçiş yapısına ait geometrik parametreler	92
Tablo B.8: 2Fa bileşigine ait geometrik parametreler	92
Tablo B.9: 2Fa bileşigi geçiş yapısına ait geometrik parametreler	93
Tablo B.10: 2Fb bileşigine ait geometrik parametreler	93
Tablo B.11: 2Fb bileşigi geçiş yapısına ait geometrik parametreler	94
Tablo B.12: 12F bileşigine ait geometrik parametreler	94
Tablo B.13: 12F bileşigi geçiş yapısına ait geometrik parametreler	95
Tablo B.14: 1Cla bileşigine ait geometrik parametreler	95
Tablo B.15: 1Cla bileşigi geçiş yapısına ait geometrik parametreler	96
Tablo B.16: 1Clb1 bileşigine ait geometrik parametreler	96
Tablo B.17: 1Clb2 bileşigine ait geometrik parametreler	97
Tablo B.18: 1Clb1-2 bileşikleri geçiş yapısına ait geometrik parametreler	97
Tablo B.19: 2Cla bileşigine ait geometrik parametreler	98
Tablo B.20: 2Cla bileşigi geçiş yapısına ait geometrik parametreler	98
Tablo B.21: 2Clb bileşigine ait geometrik parametreler	99
Tablo B.22: 2Clb bileşigi geçiş yapısına ait geometrik parametreler	99
Tablo B.23: 12Cl bileşigine ait geometrik parametreler	100
Tablo B.24: 12Cl bileşigi geçiş yapısına ait geometrik parametreler	100
Tablo B.25: 1Bra bileşigine ait geometrik parametreler	101
Tablo B.26: 1Bra bileşigi geçiş yapısına ait geometrik parametreler	101
Tablo B.27: 1Brb1 bileşigine ait geometrik parametreler	102
Tablo B.28: 1Brb2 bileşigine ait geometrik parametreler	102
Tablo B.29: 1Brb1-2 bileşikleri geçiş yapısına ait geometrik parametreler	103
Tablo B.30: 2Bra bileşigine ait geometrik parametreler	103
Tablo B.31: 2Bra bileşigi geçiş yapısına ait geometrik parametreler	104
Tablo B.32: 2Brb bileşigine ait geometrik parametreler	104
Tablo B.33: 2Brb bileşigi geçiş yapısına ait geometrik parametreler	105
Tablo B.34: 12Br bileşigine ait geometrik parametreler	105
Tablo B.35: 12Br bileşigi geçiş yapısına ait geometrik parametreler	106
Tablo C.1: Sumanen bileşigine ait enerji değerleri	107
Tablo C.2: Sumanen bileşigi geçiş yapısına ait enerji değerleri	107
Tablo C.3: 1Fa bileşigine ait enerji değerleri	108
Tablo C.4: 1Fa bileşigi geçiş yapısına ait enerji değerleri	108
Tablo C.5: 1Fb1 bileşigine ait enerji değerleri	109

Tablo C.6: 1Fb2 bileşiğine ait enerji değerleri	109
Tablo C.7: 1Fb bileşiği geçiş yapısına ait enerji değerleri.....	110
Tablo C.8: 2Fa bileşiğine ait enerji değerleri.....	110
Tablo C.9: 2Fa bileşiği geçiş yapısına ait enerji değerleri	111
Tablo C.10: 2Fb bileşiğine ait enerji değerleri	111
Tablo C.11: 2Fb bileşiği geçiş yapısına ait enerji değerleri.....	112
Tablo C.12: 12F bileşiğine ait enerji değerleri	112
Tablo C.13: 12F bileşiği geçiş yapısına ait enerji değerleri.....	113
Tablo C.14: 1Cla bileşiğine ait enerji değerleri	113
Tablo C.15: 1Cla bileşiği geçiş yapısına ait enerji değerleri	114
Tablo C.16: 1Clb1 bileşiğine ait enerji değerleri.....	114
Tablo C.17: 1Clb2 bileşiğine ait enerji değerleri.....	115
Tablo C.18: 1Clb bileşiği geçiş yapısına ait enerji değerleri	115
Tablo C.19: 2Cla bileşiğine ait enerji değerleri	116
Tablo C.20: 2Cla bileşiği geçiş yapısına ait enerji değerleri	116
Tablo C.21: 2Clb bileşiğine ait enerji değerleri.....	117
Tablo C.22: 2Clb bileşiği geçiş yapısına ait enerji değerleri	117
Tablo C.23: 12Cl bileşiğine ait enerji değerleri.....	118
Tablo C.24: 12Cl bileşiği geçiş yapısına ait enerji değerleri	118
Tablo C.25: 1Bra bileşiğine ait enerji değerleri.....	119
Tablo C.26: 1Bra bileşiği geçiş yapısına ait enerji değerleri	119
Tablo C.27: 1Brb1 bileşiğine ait enerji değerleri.....	120
Tablo C.28: 1Brb2 bileşiğine ait enerji değerleri.....	120
Tablo C.29: 1Brb bileşiği geçiş yapısına ait enerji değerleri	121
Tablo C.30: 2Bra bileşiğine ait enerji değerleri.....	121
Tablo C.31: 2Bra bileşiği geçiş yapısına ait enerji değerleri	122
Tablo C.32: 2Brb bileşiğine ait enerji değerleri.....	122
Tablo C.33: 2Brb bileşiği geçiş yapısına ait enerji değerleri.....	123
Tablo C.34: 12Br bileşiğine ait enerji değerleri.....	123
Tablo C.35: 12Br bileşiği geçiş yapısına ait enerji değerleri.....	124
Tablo C.36: Trigermasumanen bileşiğine ait enerji değerleri.....	124
Tablo D.1: 1Fb1 bileşiği benzilik C atomlarına bağlı H atomlarında ($H_{30}C_{20}H_{31}$) ve ($H_{32}C_{21}H_{33}$) titreşim hareketleri.....	125
Tablo D.2: 1Fb2 bileşiği benzilik C atomlarına bağlı H atomlarında ($H_{30}C_{20}H_{31}$ ve $H_{32}C_{21}H_{33}$) titreşim hareketleri	125
Tablo D.3: 2Fa bileşiği benzilik C atomlarına bağlı H atomlarında ($H_{28}C_{19}H_{29}$, $H_{30}C_{20}H_{31}$ ve $H_{32}C_{21}H_{33}$) titreşim hareketleri.....	126
Tablo D.4: 2Fb bileşiği benzilik C atomlarına bağlı H atomlarında ($H_{30}C_{20}H_{31}$ ve $H_{32}C_{21}H_{33}$) titreşim hareketleri	126
Tablo D.5: 12F bileşiği bileşiği benzilik C atomlarına bağlı F atomlarında ($F_{28}C_{19}F_{29}$, $F_{30}C_{20}F_{31}$ ve $F_{32}C_{21},F_{33}$) titreşim hareketleri.....	127
Tablo D.6: 1Clb1 bileşiği benzilik C atomlarına bağlı H atomlarında ($H_{30}C_{20}H_{31}$ ve $H_{32}C_{21}H_{33}$)titreşim hareketleri	127
Tablo D.7: 1Clb2 bileşiği benzilik C atomlarına bağlı H atomlarında ($H_{30}C_{20}H_{31}$ ve $H_{32}C_{21}H_{33}$) titreşim hareketleri	128
Tablo D.8: 2Cla bileşiği bileşiği benzilik C atomlarına bağlı H atomlarında ($H_{28}C_{19}H_{29}$, $H_{30}C_{20}H_{31}$ ve $H_{32}C_{21}H_{33}$) titreşim hareketleri.....	128
Tablo D.9: 2Clb bileşiği benzilik C atomlarına bağlı H atomlarında ($H_{30}C_{20}H_{31}$ ve $H_{32}C_{21}H_{33}$)titreşim hareketleri	129

Tablo D.10: 12Cl bileşigi bileşigi benzilik C atomlarına bağlı Cl atomlarında (Cl ₂₈ C ₁₉ Cl ₂₉ , Cl ₃₀ C ₂₀ Cl ₃₁ ve Cl ₃₂ C ₂₁ Cl ₃₃) titreşim hareketleri	129
Tablo D.11: 1Brb1 bileşigi benzilik C atomlarına bağlı H atomlarında (H ₃₀ C ₂₀ H ₃₁ ve H ₃₂ C ₂₁ H ₃₃) titreşim hareketleri	130
Tablo D.12: 1Brb2 bileşigi benzilik C atomlarına bağlı H atomlarında (H ₃₀ C ₂₀ H ₃₁ ve H ₃₂ C ₂₁ H ₃₃) titreşim hareketleri	130
Tablo D.13: 2Bra bileşigi bileşigi Benzilik C atomlarına bağlı H atomlarında (H ₂₈ C ₁₉ H ₂₉ , H ₃₀ C ₂₀ H ₃₁ ve H ₃₂ C ₂₁ H ₃₃) titreşim hareketleri.....	131
Tablo D.14: 2Brb bileşigi benzilik C atomlarına bağlı H atomlarında (H ₃₀ C ₂₀ H ₃₁ ve H ₃₂ C ₂₁ H ₃₃) titreşim hareketleri	131
Tablo D.15: 12Br bileşigi benzilik C atomlarına bağlı Br atomlarında (Br ₂₈ C ₁₉ Br ₂₉ , Br ₃₀ C ₂₀ Br ₃₁ ve Br ₃₂ C ₂₁ Br ₃₃) titreşim hareketleri	132

SEMBOL LİSTESİ

Sembol Listesi Tanımı

DFT	: Density Functional Theory
YFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
HF	: Hartree-Fock
MNDO	: Modified Neglect of Diatomic Overlap
AM1	: Austin model 1
MP	: Möller-Plesset
BLYP	: Becke Lee Yang Parr
B3LYP	: Becke 3 parameter functional and Lee, Yang, Parr correlation functional
X3LYP	: Extended hybrid functional combined with Lee–Yang–Parr correlation functional
HOMO	: Dolu Olan En Yüksek Enerjili Moleküler Orbital
LUMO	: Boş Olan En Düşük Enerjili Moleküler Orbital
IR	: Infrared
H	: Hamiltonyen
Ψ	: Dalga fonksiyonu
h	: Plank sabiti
ρ	: Yoğunluk
E	: Enerji
V	: Potansiyel enerji
M	: Kütle
PAH	: Polisiklik aromatik hidrokarbonlar
E_{ZPVE}	: Sıfır noktası titreşim enerjisi
ZP-co	: Sıfır noktası düzeltmesi
co_T to E	: Enerji için ısı düzeltme
co_T to H	: Entalpi için ısı düzeltme
co_T to G	: Gibbs serbest enerjisi için ısı düzeltme
$\sum E_{E-ZP}$: Elektronik ve sıfır noktası enerjileri toplamı
$\sum E_{E-T}$: Elektronik and ısı enerjileri toplamı
$\sum H_{E-T}$: Elektronik and ısı entalpileri toplamı
$\sum G_{E-T}$: Elektronik and ısı Gibbs serbest enerjileri toplamı

ÖNSÖZ

Üniversiteden mezun olduktan sonra ilk iş deneyimim körfezde oldu. Bu deneyim, sahada bir mühendis olarak değil hayatıma akademik alanda devam edersem mutlu olacağımı anlamamı sağladı. Yüksek Lisans için başvuruları takip ettiğim sırada devamlı bir gelirim ve işim yoktu. Zaman ve maddiyat isteyen yüksek lisans sürecinde ilana başvuru yaptığımda alandışı bir mülakata gireceğim için oldukça heyecanlıyım. Başarıyla sonuçlanan mülakattan sonra kendi üniversitesinden olmadığım ve beni hiç tanımadığı halde bana bu şansı tanıyan, akademik bilgisi ve tecrübesiyle yardımcı olan, tüm bu süreç içerisinde el attığım her konuda sabırla beni destekleyen, maddi ve manevi her sorunumu içtenlikle dinleyen değerli danışmanım Prof. Dr. Akın Azizoğlu'na ,

Hayatımın en büyük şansı olan, sevgisi, bilgisi ve sabrıyla en karanlık düşüncelerimi aydınlatan, çıkmazlarıma yeni yollar açan, bu deneyimin her anında bana gerektiğinde öğretmen, arkadaş, anne-baba ve sevgili olabilen en önemlisi ben vazgeçtiğimde dahi bana inancını hiç yitirmeyen değerli hayat arkadaşım Öğr. Gör. Olgü Süleyman KILIÇ'a

Artık bir an önce iş güç sahibi olmam konusunda sabırsızlansalar da eğitim hayatımı her zaman destekleyen, her koşulda ayakta kalmayı ve dik durmayı öğreten, sırtımı yasladığım koca dağım anne ve babama,

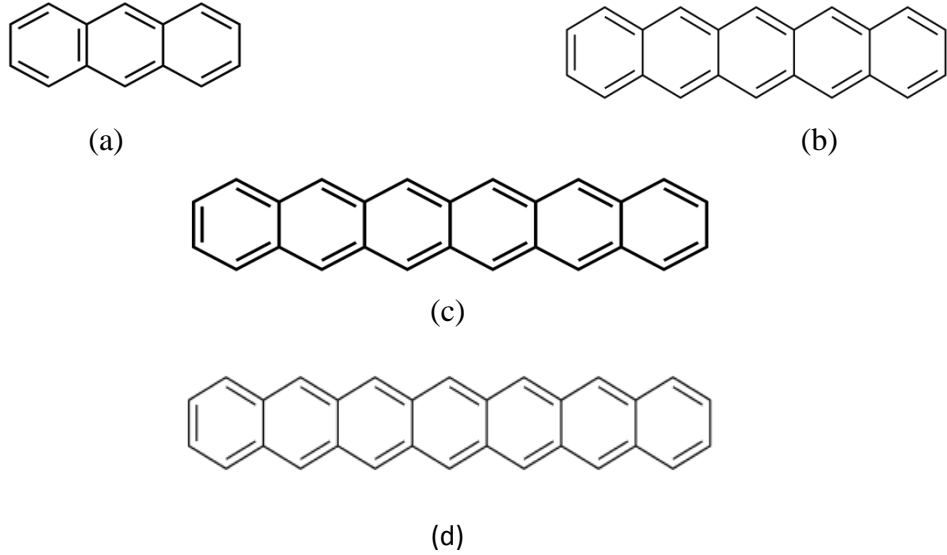
Çalışmalarımın son dönemlerinde bana anne-baba-kardeş olan desteğini esirgemeyen çalışma arkadaşlarıma,

Sonsuz teşekkürler...

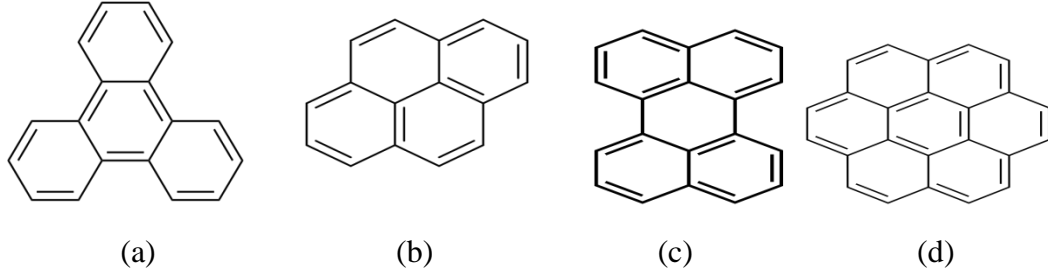
Duygu EMİR

1. GİRİŞ

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH), iki veya daha fazla benzen halkasının lineer (Şekil 1.1) ya da açısal füzyonu veya küme halinde düzenlenmesi (Şekil 1.2) ile meydana gelen geniş bir organik sınıfı teşkil eder. Başka bir ifadeyle PAH'lar 2 veya daha fazla kaynaşmış benzen halkaları olarak düzenlenmiş hidrojen ve karbondan oluşan organik bileşiklerin farklı bir grubu olarak tanımlanır [1]. Son yıllarda PAH'ların mükemmel optik ve elektriksel özellikler gösterdiği kanıtlanmış, bu nedenle PAH'lar çeşitli organik elektronikleri imal etmek için yaygın bir şekilde kullanılmıştır [2].



Şekil 1.1: Benzenin lineer füzyonu (a) antrasen, (b) pentasen, (c) hekzasen, (d)heptasen



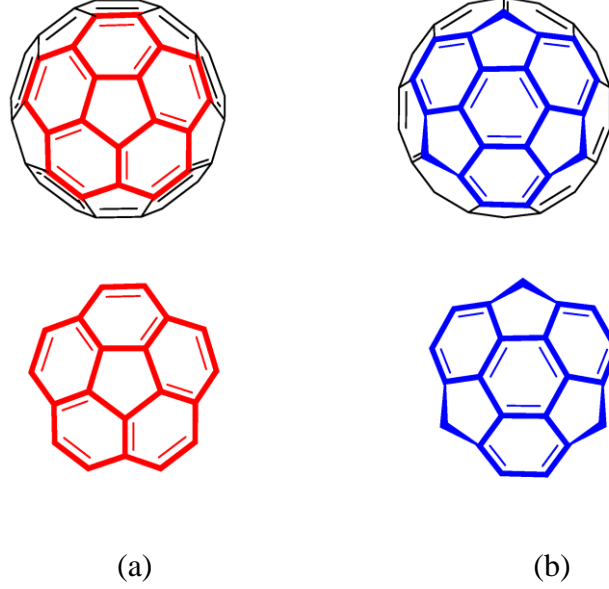
Şekil 1.2: Benzenin Küme Halinde Düzenlenmesi (a) trifenilen, (b)piren, (c)perilen, (d)koronen

Düzlemsel π -konjuge sisteme sahip PAH'lara baktığımızda, düzlemsel olmayan PAH'lar benzersiz fiziksel, kimyasal ve birleşme özellikleri göstermektedir. Kroto, Curl ve Smalley 1996 yılında Fullereni keşfederek Kimya alanında Nobel Ödülü almışlardır ve keşfiyle birlikte fulleren türevlerine olan ilgi yoğunlaşmıştır[24]. Fullerenler kavisli konjügasyona sahip moleküllerdir ve elektron eksikliği olan konveks yüzeye sahiptirler [2]. Eğrilik yalnızca molekül içindeki gerginliği arttırmakla kalmaz aynı zamanda daha reaktif hale getirir ve konveks ve konkav olmak üzere iki ayrı yüzey oluşturur [38]. Bu özellikleri sayesinde Fullerenler, Organik fotovoltailerde (OPV) elektron alıcısı ve organik süperiletkende bileşen olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Fullerenlerin sıradışı özellikleri, kavisli π -elektron sistemi ile PAH'lar üzerine yapılan çalışmalara ilgiyi arttırmaktadır. Bu çalışmalar yalnızca "kapalı" sistemle sınırlı kalmamakta, "açık" sistemler üzerinde de çalışmalar yapılmaktadır. "Kapalı" sistemle karşılaştırıldığında "açık" sistemi, kimyasal işlevselleştirmeyle çeşitli yapı ve özelliklerinin niteliği değiştirilebilir [2]. Bu özelliklerinden dolayı hesapsal ve deneysel karşılaştırmalar bu bileşikler üzerinde oldukça önem arz etmektedir. kase devrilmesi bariyerinin kantitatif analizi ve geometrileri bu bileşik sınıflarını anlamının ilk basamağıdır [33].

Bucky bowl veya π -bowl olarak da adlandırılan çanak şeklindeki PAH'lar, açık kavisli π yüzeyi olan PAH'lardır. Koranulen ($C_{20}H_{10}$) ve sumanen($C_{21}H_{12}$) (Şekil 1.3), C_{60} molekülünün iki parçasından türetilen Bucky bowl yapılarıdır [2].

Preda ve Scott'un 2000 yılında yapmış olduğu bir çalışmada "koranulen" molekülüne dihalokarben eklenmesi fulleren tip reaksiyonla araştırılmıştır. Koranulene dihalokarben eklenmesi, açık jeodezik poliarenelerin iç karbon atomlarının reaktifli-

ğine çarpıcı bir örnek oluşturmuştur. Polisiklik π -sistemlerine dihalokarben eklenmesinin daha önceki örnekleri fullerene benzer reaktivlik gösteren bir fullerene parçası olan alken merkezli kase yapılı diindenokrisene ($C_{26}H_{12}$) ve fullerene dihalokarben eklenmesi iki benzen kalkasında siklik konjugasyonun parçalanmasıdır [27].



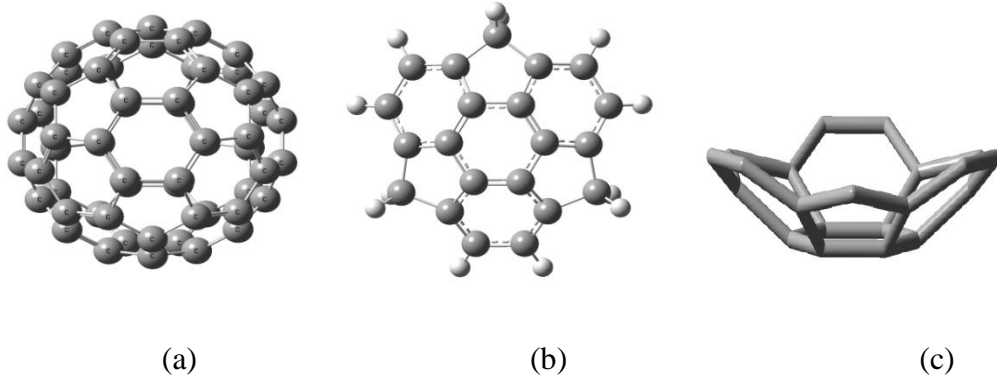
Şekil 1.3: C_{60} molekülünün altbirimleri (a) koranulen, (b) sumanen

Bucky bowllar farklı π -elektron dağılımı ile konveks ve konkav yüzeylere sahiptir. Fullerenler ile karşılaştırıldığında farklı özellikler ve birleşme özellikleri gösterirler. Çeşitli metal iyonlarını koordine ederek fullerenleri sarmalayabilirler [2]. Küresel π -konjuge karbon sistemlerinde karbon nanotüpler ve C_{60} molekülüne katılmada farklı bir anahtar materyal yerine tercih edilebilirler [26].

1.1 Sumanen

Sumanen ($C_{21}H_{12}$, C_{3v}) konveks ve konkav tarafları olan, moleküler kase, π -bowl yada bucky bowl olarak bilinen bileşikler sınıfının tipik bir örneğidir [6]. Boş valansları hidrojen ile eşlenmiş 21 karbon atomlu bukminster fullerenin yarım dilimi olarak tanımlanabilir (Şekil 1.4). Hintçe bir çiçek adı olan “suman” kelimesinden türetilmiştir, şekil olarak çiçeğe benzetilmektedir [14]. 1966 yılında koranulenin sentezi ile π -bowl kimyası başlamıştır [32]. Derin kase yapısı sentetik kimya için büyük bir zorluk oluşturmuş ancak 2003 yılında Skurai ve ekibinin sumaneni sentezlemesiyle başarıya ulaşılmıştır [14]. Arenin çekirdeğinde benzen halkası yer alır ve onu çevreleyen benzen ve siklopentadien halkalarından oluşur[6]. IUPAC ismi 4,7-

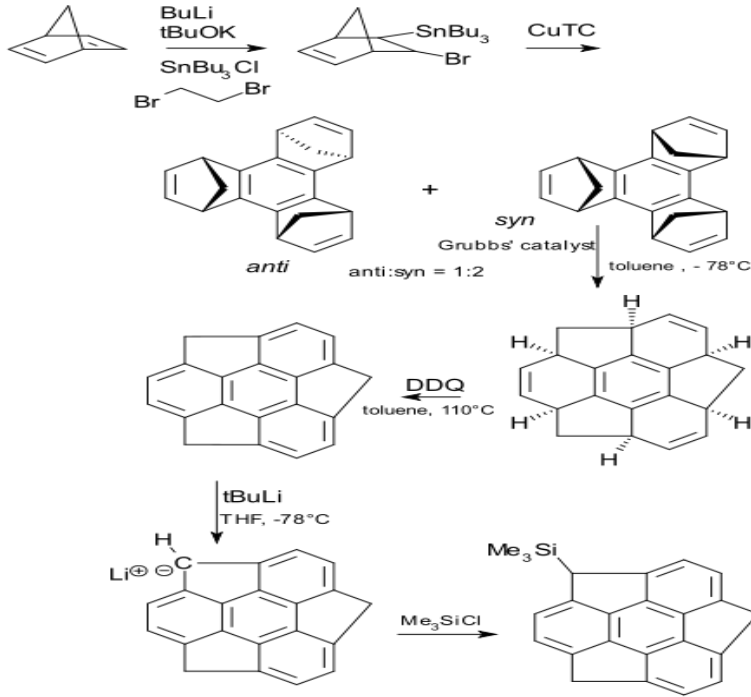
dihidro- H-trisiklopenta[*def,jkl,qpr*]trifenilen'dir [32]. Merkezde 6 karbonlu bir halka ve etrafında ona kaynaşmış 3 tane 6 karbonlu ve 3 tane 5 karbonlu halkadan oluşan sumanen polisiklik aromatik ve kaynaşmış halkalarla doymamış hidrokarbondur. Kase yapılı bileşikler moleküler küresellik, büyüklük ve simetriye bağlı olarak farklı yapılar sergilemektedir. Kase derinliği koranulene kıyasla daha derin olan sumanen moleküller arası uzaklığı 3.86 Å olan yapısıyla konveks-konkav taraflarından katılıma olanak sağlar [36]. Fullerenin aksine sumanen organik reaksiyonları mümkün kılan benzil pozisyona sahiptir. Bu özellikleriyle sumanen deneysel ve teorik çalışmalara yoğun bir şekilde konu olmuştur [6]. Sumanen ve koranulen gibi kase şekilli π konjuge bileşikler kendi fiziksel ve kimyasal özellikleri olan fullerenin alt yapılarıdır.



Şekil 1.4: PAH (a)fulleren, (b)sumanen, (c)bucky bowl

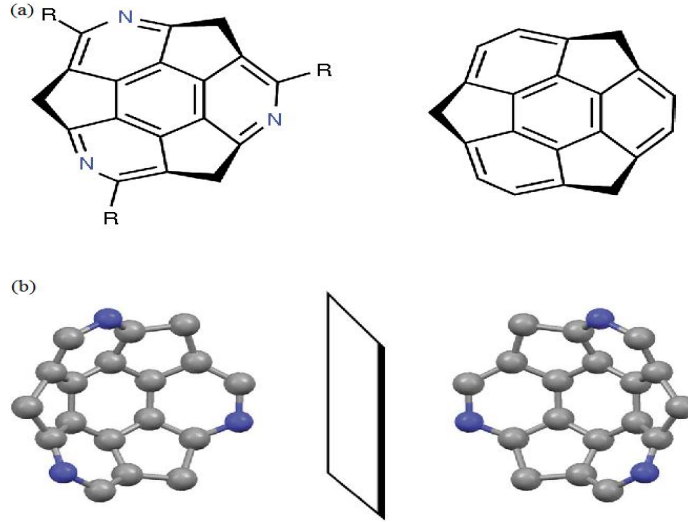
Xue-Qing Hou ve arkadaşlarının oluşturduğu derleme makale çalışmasında küre şekilli konjuge çok halkalılar incelenmiştir. Yapılan derlemede sumanen ve türevlerinin sentezine yer verilmiştir. Çalışmada belirtildiği üzere konjuge çok halkalılar gösterdiği harika optik ve elektriksel özelliklerle çok çeşitli organik elektronik uygulamaları için uygundur. Düzlemsel olmayan konjuge çok halkalılar bilezik, eyer, küre, Möbius şeridi, helisin gibi geometrilerle oluşturulmuştur [2] .

Koranulen ile karşılaştırıldığında, sumanen üç pentagonal halkanın altıgen tabakalara gömülmesinden dolayı daha gergin bir bucky bowldur. Bu nedenle, sumanenin sentezi, geniş gerinim enerjisinden dolayı oldukça zordur. Mehta ve arkadaşları sumaneni bromometiltrifenilenden sentezlemeyi denemişler ancak sadece tek halkalı ve iki halkalı ürünler elde edebilmişlerdir. Sumenin ilk başarılı sentezi 2003'te Hirao ve ekibi tarafından gerçekleştirilmiştir (Şekil 1.5) [2].



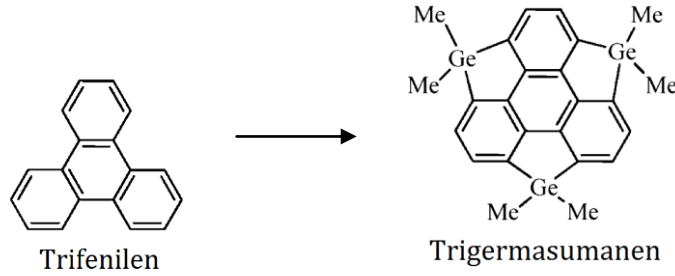
Şekil 1.5: Sumanenin ilk başarılı sentezi

Sumanenin çekirdeği bir benzen halkasıdır, çevresinde üç benzen halkası ve üç siklopentadien halkasından oluşmaktadır. Siklopentadienin CH_2 grubu heteroatom ikamesine olanak sağlamaktadır [37]. Böylece sumanenin modifikasyonu çalışmaları sumanen omurgasına heteroatom sokulmasına dönüştürülmüş ve heterosumanen sentezi ile sonuçlanmıştır. Heterosumanen iki stratejiyle elde edilebilir. Bunlardan biri yan benzendeki sp_2 karbonuyla heteroatomların yer değiştirmesi diğer strateji ise benzilik karbonun heteroatomlarla yer değiştirmesidir. Skurai grubu 3 komşu benzen ile pridin'in yerini değiştirerek triazasumanen (Şekil 1.6) sentezini gerçekleştirmişlerdir [2].



Şekil 1.6:Triazasumanen ve sumanen yapıları (a)triazasumanen ve sumanen, (b)triazasumanenin enantiyomerleri

Saito ve arkadaşları kenar benzen halkasına grup 14 elementleri (Si, Ge, Sn) katılmış sumanenin süstitüentsiz sentezini gerçekleştirmişlerdir. Trifenilenden fosfor katılmış bir sumanen türevi olan trigermasumanen sentezlemeyi başarmışlardır (Şekil 1.7) [2].



Şekil 1.7: Trifenilenden trisilasumanen ve trigermasumanen sentezi

Bu kısa derleme çalışması ile küre şekilli konjuge çok halkalılar kimyasındaki gelişmeler aydınlatılmıştır. Küre şekilli moleküller fullerenin başlıca temel iki alt birimi olan koranulen ve sumanendir. Bu temel iki omurganın sentezindeki dönüm noktası, çoklu heteroatomlarla iki boyutlu konjuge moleküllerdeki sp^2 karbonun yer değiştirmesine ek olarak, sumanen ve koranulene heteroatom katılması ve periferik yüzey işlevselleştirmesini içeren küre şekilli çok halkalılar üzerindeki araştırmalara ilham vermiştir. Çok halkalılar sentezindeki başarı sentetik kimya, koordinasyon

kimyası, çok moleküllü kimya ve malzeme biliminde küre şekilli moleküllerin çoklu uygulamalarına dayanmaktadır [2].

Priyakumar ve Sastry buckminster fullerenin bulunmaz anahtar yapısal motifi sumanenin yapı, eğiklik, kase sertliği, titreşim spektrumu, yük analizi ab initio ve yoğunluk fonksiyonu teorisi metodlarını kullanarak geniş aralıklı bir temelde ilk kez çalışmışlardır. Tablo 1.1’de, Şekil 1.8’de verilmiş olan etiketlemeye dayanarak, çeşitli teori seviyelerinde elde edilen minimum enerji kase yapısı için temel geometrik parametreleri vermektedir. Benzer şekilde, kase devrilmesi geçiş durumu için temel geometrik parametreler Tablo 1.2’de verilmiştir [3]. Tabloda verilen $\Delta 1$ ve $\Delta 2$ bağ değişimini temsil etmektedir. $\Delta 1$ merkez benzen halkasında ki, $\Delta 2$ kenar benzen halkasında ki bağ değişimini göstermektedir. $\Delta 1$ ve $\Delta 2$ için sırasıyla Eşitlik 1 ve Eşitlik 2 kullanılmıştır.

$$\Delta 1=r1b - 21a \dots \dots \dots \text{Eşitlik 1}$$

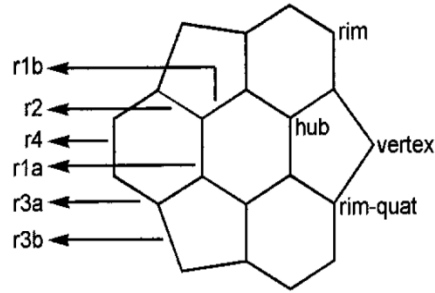
$$\Delta 2=r4 - r1a \dots \dots \dots \text{Eşitlik 2}$$

Tablo 1.1: Sumanenin çeşitli teori seviyelerinde elde edilmiş geometrik parametreleri (Å)

Seviye	r1a	r1b	r2	r3a	r3b	r4	$\Delta 1$	$\Delta 2$
HF/6-311G**	1,368	1,431	1,385	1,385	1,553	1,424	0,063	0,056
HF/cc-pVDZ	1,371	1,433	1,389	1,389	1,553	1,427	0,062	0,056
B3LYP/6-311G**	1,385	1,432	1,397	1,397	1,553	1,429	0,047	0,044
B3LYP/cc-pVDZ	1,389	1,435	1,402	1,402	1,554	1,433	0,046	0,044
BLYP/cc-Pvdz	1,401	1,444	1,413	1,412	1,565	1,443	0,943	0,042
BP86/cc-pVDZ	1,399	1,440	1,410	1,410	1,555	1,439	0,041	0,040

Tablo 1.1: (devamı)

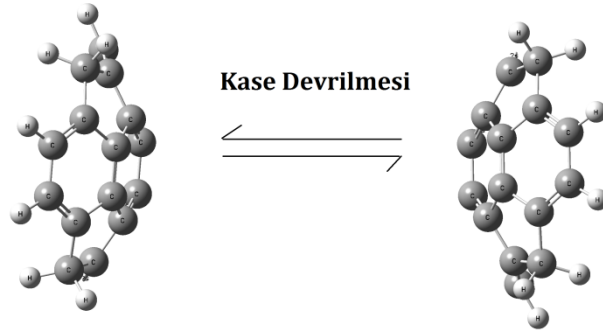
B3P86/cc- pVDZ	1,386	1,431	1,398	1,399	1,544	1,428	0,045	0,042
BPW91/cc- pVDZ	1,397	1,438	1,409	1,409	1,553	1,438	0,041	0,041
B3PW91/cc- pVDZ	1,387	1,432	1,399	1,400	1,545	1,429	0,045	0,042

**Şekil 1.8:** Tanımlanan bağ uzunlukları**Tablo 1.2:** Sumanenin düzlemsel geçiş yapısı için çeşitli teori seviyelerinde elde edilen seçilmiş geometrik parametreleri (Å)

Seviye	r1a	r1b	r2	r3a	r3b	r4	$\Delta 1$	$\Delta 2$
HF/6-311G**	1,350	1,398	1,362	1,405	1,594	1,444	0,048	0,094
HF/cc-pVDZ	1,354	1,401	1,366	1,409	1,595	1,446	0,047	0,092
B3LYP/6- 311G**	1,364	1,398	1,374	1,415	1,596	1,452	0,034	0,088
B3LYP/cc- pVDZ	1,369	1,401	1,379	1,420	1,596	1,456	0,032	0,087
BLYP/cc-Pvdz	1,380	1,409	1,389	1,431	1,610	1,467	0,029	0,087
BP86/cc-pVDZ	1,377	1,406	1,387	1,429	1,598	1,464	0,029	0,087
B3P86/cc-pVDZ	1,365	1,397	1,375	1,417	1,585	1,451	0,032	0,086
BPW91/cc- pVDZ	1,375	1,404	1,386	1,427	1,595	1,462	0,029	0,087
B3PW91/cc- pVDZ	1,366	1,398	1,376	1,418	1,587	1,453	0,032	0,087

Beklenen şekilde, HF ile yapılan hesaplamalarda tutarlı bir şekilde tüm bağ uzunlukları düşük çıkmıştır. Geometrilere tüm YFT seviyelerinde hemen hemen aynıdır. Bağ değişkenliği, özellikle yetersiz temel kümelerle yarı-ampirik ve HF düzeylerinde olduğundan fazla değerler çıkmıştır. Sumanene'deki bağ değişkenliği, kenar altı-üyelik halka ile karşılaştırıldığında, merkez altı-üyelik halkada daha yüksektir. Şaşırtıcı bir şekilde, r2 ve r3a'nın aromatik C-C bağ uzunluğuna daha yakın olan r1a'nınkine çok benzer bağ uzunlukları vardır. Hesaplamalar 6-31G * seviyesinde gerçekleştirildiğinde, geometrilere ve bağ değişkenliklerinde kayda değer değişiklikler görülmemiştir. Merkezi altı üyelik halka belirgin bir bağ değişkenliği gösterir ki bu mevcut C₆₀ molekülünün 1.398 ve 1.455 Å olan bağ değişkenliği değerinden nispeten daha azdır. Aksine, flank altı altı elemanlı halkanın bağ uzunluklarının beşi, küçük bir miktar uzamış rim bağı (r4) ile esasen aynıdır [3].

Oda sıcaklığında corannulene tarafından sergilenen kase devrilmesi, bucky bowllar'ın en çarpıcı özelliğidir (Şekil 1.9). Bucky bowllar, π-elektronların ve yüklerin ayrılmasını tetikleyen C-H bağlarının anizotropik dağılımı nedeniyle düzlemsel aromatik hidrokarbonların aksine polar yapıdadırlar. Çeşitli teori seviyelerinde kase devrilmesi bariyerleri ile birlikte toplam enerjiler Tablo 1.3'te verilmiştir [3].



Şekil 1.9: Sumanenin kase devrilmesi

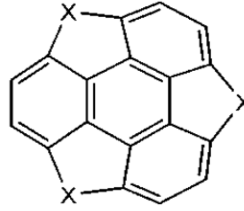
Tablo 1.3: Sumanenin çeşitli teori seviyelerinde düzlemsel geçiş durumu ve kase devrilmesi bariyerleri

Seviye	Kase(C_{3v})	Geçiş yapısı (D_{3h})	ΔE (kkal/mol)
HF/6-311G**	-802,338	-802,308	18.8
HF/cc-Pvdz	-802,242	-802,213	19.1
B3LYP/6-311G**	-807,606	-807,576	18.8
B3LYP/cc-pVDZ	-807,476	-807,447	18.2
BLYP/6-31G*	807,077	-807,052	15.5
BLYP/cc-pVDZ	-807,119	807,091	17.1
BP86/6-31G*	-807,430	-807,403	16.8
BP86/cc-pVDZ	-807,483	-807,453	18.3
B3P86/6-31G*	-809,934	-807,905	17.9
B3P86/cc-pVDZ	-809,986	-809,955	19.3
BPW91/6-31G*	-807,347	-809,320	16.8
BPW91/cc-pVDZ	-807,398	-807,369	18.4
B3PW91/6-31G*	-807,138	-807,110	17.7
B3PW91/cc-pVDZ	-807,190	-807,159	19.1
B3LYP/6-311+G**^a	-807,594	-807,564	18.4
B3LYP/6-311++G**^a	-807,595	-807,564	18.4
B3LYP/cc-pVDZ	-807,684	-807,656	16.9

HF seviyesi, 3-21G temel setinden başlayarak inversiyon bariyerine karşı duyarsızlık gösterir. Tablo 1.3, çeşitli teori seviyelerinde kase devrilmesi bariyerinin büyüklüğünü göstermektedir. Hesaplanan bariyer esasen HF ve DFT seviyelerinde benzer ve çift- ξ kalitesinin üzerinde belirlenen esaslara daha az duyarlı olmasına rağmen, yoğunluk fonksiyonel yöntemlerin cc-pVDZ veya üçlü- ξ kalitesinde bir temel seti gerektirdiği görülmektedir. Seviye 14'e kadar listelenen enerjiler, aynı teori seviyesinde ki geometriler üzerinde elde edilen enerjilerdir. Ayrıca, tek nokta enerji hesaplamaları, cc-pVTZ, 6-311 + G * ve 6-311 ++ G * temel setleri kullanılarak B3LYP seviyesinde gerçekleştirilmiştir. Semiempirik metodların bariyer yüksekliğini kantitatif olarak tahmin etmek için yeterli olmadığı, MNDO'nun diğerlerinden daha iyi olduğu görülmüştür. B3LYP / cc-pVDZ seviyesinde gerçekleştirilen entalpi düzeltmesinden sonra, kase devrilmesi bariyeri için en iyi değer 16.2 kkal/mol'dür ve

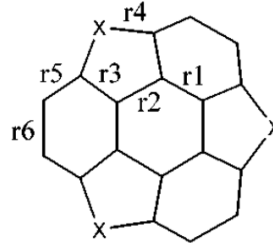
bu da, daha önceki MNDO 24.2 kkal/mol hesaplamalarından önemli ölçüde daha küçüktür [3].

Yine Priyankumar ve Sastry'nin 2001 yılında yapmış oldukları bir çalışmada Şekil 1.10'da gösterilen sumanende ki 3 CH₂ grubunu O, NH, BH, S, PH, PH₃, Si, SiH₂, and AlH ile değiştirerek inversiyon bariyeri, geometrileri ve sentezinin uygulanabilirliğini detaylı bir şekilde çalışmışlardır. Heteroatomun büyüklüğü ile kase derinliği ve inversiyon bariyeri arasındaki ilişki, bu bileşik sınıfındaki bağ uzunluğu değişimi, yapı; enerji korelasyonu, homodermik denklemler ve sertlik yoluyla kararlılık ve heterosumanenlerin iki farklı yol boyunca sentetik olarak uygulanabilirliği konularına değinilmiştir. Merkez ve kenar benzen halkasının minimum enerji yapısında ki(3X) başlıca geometrik parametreler ve bağ uzunluğu değişimleri ve tüm heterosumanenlerin düzlemsel geçiş yapıları (3X') Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi B3LYP metodu cc-pVDZ temel seti ile optimize edilmiştir ve elde edilen değerler Tablo 1.4'de sunulmuştur [25].



X = O, NH, BH, S, PH, PH₃, Si, SiH₂ ve AlH

Şekil 1.10: Sumanen bileşiğinde değiştirilen CH₂ grupları



Şekil 1.11: Hesaplamalarda kullanılan geometrik notasyonlar

Şekil 1.11'de verilen geometrik parametreler hesaplanmıştır. 3X'ten 3X'e geçerken merkez (r1 ve r2) ve yan (r3) bağ uzunlukları büzülürken, kenar bağ uzun-

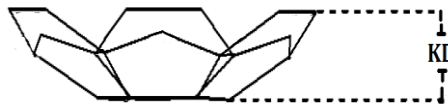
lukları (r_4 , r_5 , r_6) uzamıştır. Tüm geometrik parametreler için kase yapısından düzlemsel forma geçerken büzülme/uzama derecesi, 3PH molkeütlü istisna olmak üzere, X yapısı büyüdükçe yavaş yavaş azalmaktadır. Merkez bağ uzunluklarının daralması ve kenar bağ uzunluklarının uzaması, kase yapısından düzlemsel geçiş durumuna geçerken oluşan gerilme enerjisinden kaynaklanmaktadır. Tüm X molekülleri için merkez altı üyeli halkada ki bağ değişimi 3X' de kase formundan daha düşük çıkmıştır. Buna karşılık kaseden düzlemsel yapıya geçerken kenar altı üyeli halkanın bağ değişiminde önemli bir artış gözlenmiştir. Bu farkın heteroatomun büyüklüğü ile kademeli olarak azaldığı, 3PH için tam tersi olduğu bulunmuştur ($\Delta_{rim}(3PH) > \Delta_{rim}(3PH')$). Kase yapıda Δ_{rim} düzlemsel yapınıninkine benzer sonuçlar verse de, heteroatomun boyutu ne kadar küçük olursa değişim o kadar büyük olmuştur. Bu nedenle, genel olarak, bu bileşikler sınıfında, hem trinden hem de sumanenlerde, merkez altı üyeli halkadaki bağ uzunluğu değişimi esas olarak elektronik faktörlerle kontrol edildiği ve heteroatomun boyutundan bağımsız olduğu belirtilmiştir [25].

Tablo 1.4: Heteroatomlar için kase yapı ve düzlemsel yapıların geometrik parametreleri

3X	R₁	R₂	R₃	R₄	R₅	R₆	Δ_{hub}	Δ_{rim}
2O	1,401	1,430	1,392	1,407	1,411	1,419	0,029	0,027
3O'	1,351	1,372	1,354	1,482	1,442	1,476	0,021	0,125
3NH	1,399	1,424	1,402	1,420	1,420	1,417	0,025	0,021
3NH'	1,357	1,377	1,371	1,466	1,445	1,464	0,020	0,107
3CH₂	1,389	1,435	1,402	1,554	1,402	1,433	0,046	0,044
3CH₂'	1,369	1,401	1,379	1,596	1,420	1,456	0,032	0,087
3BH	1,380	1,442	1,420	1,604	1,404	1,438	0,062	0,058
3BH'	1,369	1,422	1,404	1,635	1,415	1,448	0,053	0,079
3S	1,394	1,416	1,393	1,816	1,413	1,421	0,022	0,028
3S'	1,385	1,405	1,386	1,830	1,417	1,429	0,020	0,044

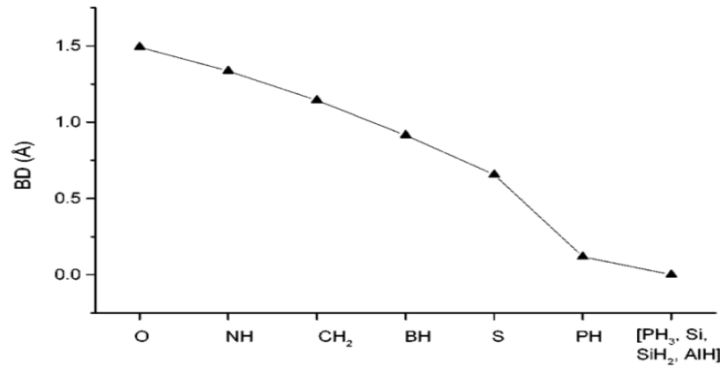
Tablo 1.4: (devamı)

3PH	1,391	1,426	1,397	1,899	1,407	1,427	0,035	0,036
3PH'	1,397	1,419	1,409	1,797	1,419	1,410	0,022	0,022
3PH₃	1,395	1,436	1,392	1,879	1,401	1,427	0,041	0,035
3Si	1,388	1,438	1,415	1,971	1,404	1,431	0,050	0,043
3SiH₂	1,399	1,449	1,413	1,917	1,400	1,421	0,050	0,022
3AlH	1,407	1,470	1,429	1,971	1,396	1,415	0,063	0,033



Şekil 1.12: Kase Derinliği (KD)

Sumanenin kase derinliği (KD) merkez atomların ve kenarda bulunan atomların oluşturduğu düzlemlerin arasındaki en kısa mesafe olarak adlandırılabilir (Şekil 1.12). CH₂ atomuyla değiştirilen daha büyük bir heteroatom kase derinliğini azaltırken, daha küçük bir heteroatom kase derinliğini arttırmıştır. Şekil 1.13 heteroatom ve kase derinliği arasında ki ilişkiyi açıkça göstermektedir.



Şekil 1.13: Kase Derinliği ve Heteroatom Arasındaki İlişki

Ayrıca heteroatomun büyüklüğü ile birlikte kase devrilmesi bariyer enerjisinin (ΔE) kademeli bir artış görülmüştür. Elde edilen değerler Tablo 1.5'de verilmiştir. 3O ve 3NH'nin ΔE değerleri o kadar yüksek çıkmıştır ki, oda sıcaklığında kase devrilmesi beklenmez, örneğin, tek taraflı bir kase yapıda kilitlenmeleri beklenir. Oda

sıcaklığında sumanen molekülünde yavaş kase devrilmesi olması beklenir. 3BH ve 3S için hızlı bir inversiyon beklenir. 3PH₃, 3Si, 3SiH₂, ve 3AlH düzlemsel yapılar minimum potansiyel enerji yüzeyine karşılık geldiğinden kase yapıda olmadıkları anlaşılmıştır. Kase devrilmesi bariyerinin heteroatomun büyüklüğü ile ilişkili olduğu ve elektronik etkenlerden bağımsız olduğu görülmüştür [25].

Tablo 1.5: 3X İçin Elde Edilen Kase Derinliği Ve Kase Devrilmesi Enerji Değerleri

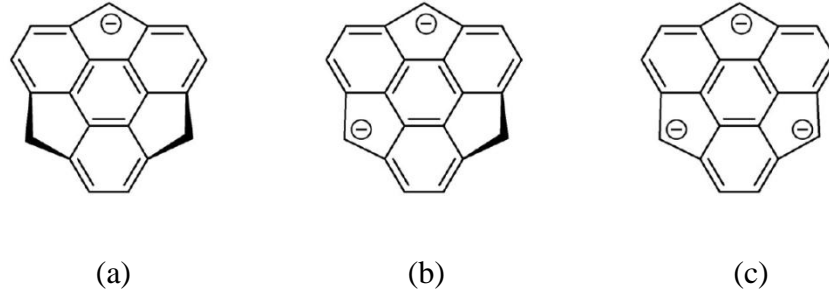
3X	KD(Å)	ΔE(kkal/mol)
3O	1,492	69,6
3NH	1,336	44,1
3CH ₂	1,143	18,2
3BH	0,914	6,6
3S	0,656	1,9
3PH	0,118	- ^a

^a C_{3v} and D_{3h} yapıları arasındaki 85,6 kkal/mol enerji farkı, bu durumda inversiyon engeline karşılık gelmez.

Sonuç olarak kase derinliği ve kase devrilmesi enerji bariyerinin büyük ölçüde heteroatomun büyüklüğü ile ilişkili olduğu anlaşılmıştır. Kase derinliği ve inversiyon bariyeri, heteroatomun boyutuna ve polisiklik iskeletteki eşlik eden gerilme enerjisi birikimine bağlı olsa da, bağ değişiminin esas olarak elektronik faktörler tarafından kontrol edildiği anlaşılmıştır.

Amaya ve ekibi sumanen ve türevlenin yarım küre şeklideki yapısının inversiyonunu teorik bir çalışmayla incelemişlerdir. Yapılan çalışmada kase devrilmesi bariyeri, geçiş hali için düzlemsel yapı ve en uygun kase yapı arasındaki enerji farkından hesaplanmıştır. B3LYP/6-311G(d,p) düzeyinde optimize edilmiş geometriler için B3LYP/6-311 +G(2d,p) düzeyinin kullanımı, sumanen küresinin inversiyonu ve Şekil 1.14'da gösterilen sumanenin benzilik monoanyon, dianyon ve trianyon türevlerinin deneysel değerlerini yaklaşık olarak göstermiştir. Trianyon değeri yaklaşık

21 kkal/mol olarak hesaplanmıştır. Sumanenin benzilik mono-, di, ve trianyon türevleri için enerji bariyerleri Tablo 1.6'da verilmiştir [4].



Şekil 1.14: Sumanenin benzilik (a)monoanyon (b) dianyon ve (c)trianyon türevleri

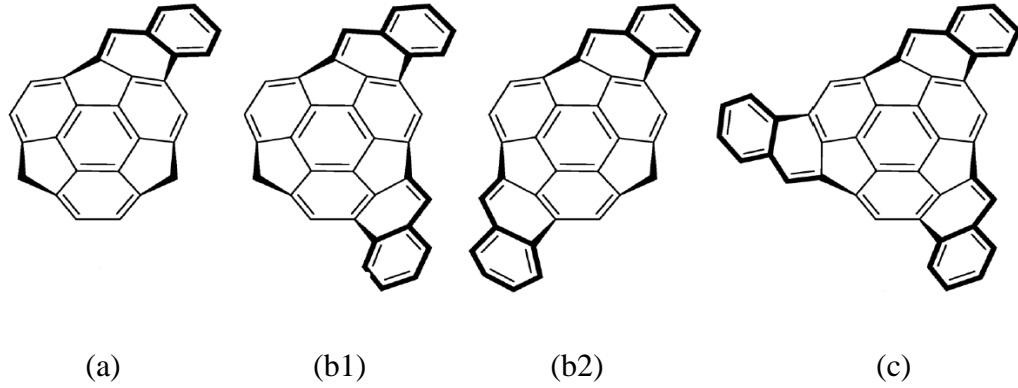
Tablo 1.6: Sumanenin benzilik monoanyon, dianyon ve trianyon türevleri için kase devrilmesi bariyerleri

Teori Seviyesi	$\Delta G(\text{kkal/mol})$			
	Sumanen	monoanyon	dianyon	trianyon
Deneysel	19,7 – 20,4 ^a	21,8	21,5	– ^c
B3LYP/6-31G(d,p)	17,0	18,3	17,2	12,1
B3LYP/6-311+G(2d,p)	19,0	21,6	22,5	20,9
B3LYP/6-311+G(2d,p) SCRF	– ^b	21,1	22,4	21,2
B3LYP/aug-cc-pVTZ	18,3	20,9	21,4	– ^b
MP2/6-311+G(2d,p)	19,0	21,6	22,6	21,10

^aSolvente bağlı olarak değişmektedir. ^bDenenmedi. ^cDeneysel veri elde edilemedi.

Naftosumenen araştırmaları kaynaşmış ek halkaların evrilme bariyerinde dikkate değer bir artışı işaret etmiştir. Şekil 1.15'te naftosumanen türevleri gösterilmiştir. Naftosumenen için enerji bariyeri 32.2 kkal/mol olan deneysel değere yaklaşık bir sonuç olarak B3LYP/6-311 +G(2d,p) seviyesinde 31.4 kkal/mol olarak hesaplanmıştır (Tablo 1.7). Böylelikle, B3LYP/6-311G(d,p) düzeyinde optimize edilmiş geometriler için B3LYP/6-311 +G(2d,p) düzeyinde tek nokta enerji hesabının bu zamana kadar ki sumanen küresinin evrilme hesapları içindeki en iyi koşullar gibi görülmektedir. Trinaphthosumanene için hesaplanan bariyer 63.8 kkal /mol seviyesi-

ne ulaşmıştır, bu nedenle trinaftosumanen için benzilik trianyon türevinin kase devrilmesi, gerçekçi koşullar altında meydana gelme ihtimali daha düşüktür [4].



Şekil 1.15: Naftosumanen türevleri (a) mono-annulated, (b1)-(b2) di-annulated, (c) tri-annulated sumanen

Tablo 1.7: Naftoumanenin benzilik monoanyon, dianyon ve trianyon türevleri için kase devrilmesi bariyerleri

Seviye	$\Delta G(\text{kcal/mol})$			
	monoanyon	dianyon ¹	dianyon ²	trianyon
Deneysel	32,2	– ^b	– ^b	– ^b
B3LYP/6-31G(d,p)	29,1	43,7	42,5	61,0
B3LYP/6-311+G(2d,p)	31,4	46,4	45,2	63,8

Fullerenin aksine sumanen organik reaksiyonları mümkün kılan benzilik pozisyona sahiptir. Bu özelliği sayesinde sayısız araştırmaya konu olmuştur. Bor ve nitrojen atomlarıyla değiştirilen sumanenin aromatik ve doğrusal olmayan optik özellikleri YFT hesaplamalarıyla Armaković ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. CO, CO₂ ve NH₃ gibi küçük moleküllerin sumanen tarafından adsorpsiyonu da sunulmuştur [5].

Bu çalışma sumanenin adsorpsiyon özelliklerinin karbonnanotüpler (CNT), fullerene ve grafen tabakalarının adsorpsiyon özellikleri ile karşılaştırılabileceğini göstermektedir. Adsorpsiyon enerjileri Tablo 1.8’de verilmiştir. En yüksek adsorpsiyon enerjisi NH₃ molekülünün adsorpsiyonundan elde edilmiştir. Değerler adsorpsiyon enerjisinin bu molekül için en yüksek olduğunu gösteren nanotüplerin, fülle-

renlerin ve grafenin adsorpsiyon özelliklerine ilişkin önceki çalışmalarla tutarlılık göstermiştir. CO₂ molekülünün sumanene katılmasından elde edilen adsorpsiyon enerjisi, fullerenler ve grafen tabakaları ile CO₂'nin adsorpsiyon enerjilerinden daha yüksektir [5].

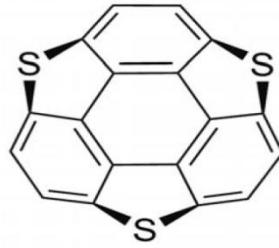
Tablo 1.8: CO, CO₂ ve NH₃ moleküllerinin cnt, grafen, fulleren ve sumanen tarafından adsorpsiyon enerjileri

Adsorbe Edilen Molekül	E _{ad} (kcal/mol)				
	CNT	Grafen	Fulleren	Sumanen (knv)	Sumanen (knvx)
CO	-	-0,10 - -0,32	-0,92 - -1,85	-0,83	-0,41
CO ₂	-1,28 - -3,34	-0,20 - -0,30	-0,53 - -0,85	-1,55	-1,34
NH ₃	-0,33	-0,35 - -0,72	-	-2,50	-1,61

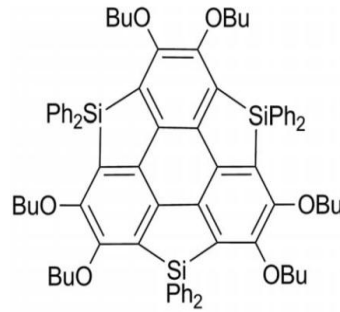
Biglari ve ekibiye sumanenin BH ve NH gruplarıyla işlevseliğini ve ozon eklenmesini içeren teorik bir çalışma sunmuşlardır. Çalışmalarında yoğunluk fonksiyonu teorisi ile pristin ve modifiye edilmiş sumanenin konveks ve konkav her iki tarafından ozon eklenmesi süreci hesaplanmıştır. NH ve BH ile işlevselleştirilmiş sumanene ozon eklenmesi kuantum kimyası tanımları göz önüne alınarak çalışılmıştır. Ozon molekülü sumanen ve onun türevlerinin sadece konkav tarafından soğurulmasına rağmen, eşdeğerli şekilde konveks tarafında eklenmiştir. Ozonun konveks tarafına eklenmesi halinde gözlemlenen etkileşim enerjileri NH gruplarının düzenleyiciyken, BH gruplarının nispeten uyarıcı olduğunu işaret etmektedir. Çalışmada BH ve NH gurplarıyla modifiye edilmiş sumanenin çeşitli elektronik ve enerji özellikleriyle sumanene ozon eklenmesini etkilediği bulunmuştur. Ayrıca bu yapıların elektronik özellikleri HUMO-LUMO boşlukları ve elektrofilik belirteçlerle araştırılmıştır. Sonuçlar ozon eklenmesinde NH ile modifiye edilmiş sumanenin BH ile işlevselleştirilmiş olana kıyasla daha etkili olduğunu işaret etmektedir [6].

Özetle görülüyor ki, pristinin konveks tarafı ve BH modifiyeli sumanen yapıları ozonun giderilmesi çalışmaları için daha uygundur. Bu çalışma ozon kirliliğinin giderilmesi için uygun materyallerin tasarlanmasına katkı sağlayabilir [6].

Sumanen bilindiği üzere ilk olarak 2003 yılında Sakurai ve Hirao tarafından sentezlenmiştir ve sonrasında pek çok çalışmaya konu olmuştur. Heterasumanen, Sumanenin iskeletinde 3 flüoren birimi olduğu düşünülürse, iskeletinde 3 9-heteraflüoren bulunan heteroatomik sumanen türevi olarak adlandırılabilir. Yeni bulunmamış olsa da heterasumanen kimyası tam anlamıyla keşfedilmemiştir. 1999 yılında Otsubo ve arkadaşları heterasumanenin ilk örneği olan tritiasumanen sentezini çalışmışlardır (Şekil 1.16). Son yıllarda Kawashima ve arkadaşları orjinal sila-Friedel-Crafts reaksiyonunu kullanarak trisilasumanen sentezinde başarılı olmuşlardır (Şekil 1.17).



Şekil 1.16: Tritiasumanen

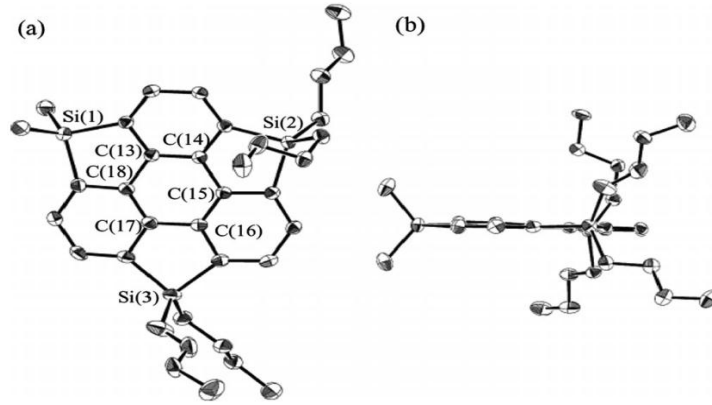


Şekil 1.17: Trisilasumanen

Aynı yıl Tanikawa ve arkadaşları farklı heteroatom fonksiyonlarına sahip yeni heterasumanenlerin, trifenilotiyofenin adım adım işlevselleştirilmesi yoluyla sentezini gerçekleştirmişlerdir ve bu yöntem çok çeşitli heterasumanen sentezine olanak sağlamıştır. Çok yakın bir zamanda azot içeren bir sumanen türevi olan triazumanen Sakurai ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir [15].

Rasemik karışımların dolgusu, sumaneninkine benzeyen tek yönlü sütunlu bir yapı göstermektedir. Sumanen çerçevesine N atomu katılması LUMO seviyesinde düşüşe ve elektronik yapıda bozulmaya yol açmıştır [34].

Tanikawa ve arkadaşları son çalışmalarında grup 14 elementleri ve bileşiklerini içeren heterosumanen sentezi, yapıları ve optik özelliklerini gösteren bir çalışma yapmışlardır. Benzen halkası üzerinde süstitüentsiz ilk trigermasumanen sentezini gerçekleştirmişlerdir. Trisilasumanenin yapısı ve optik özelliklerine değinmişlerdir Exosiklik fonksiyonellerin yokluğundan dolayı trisilasumanen düzlemsel bir yapı sergilemektedir. Trisilasumanenin moleküler yapısı Şekil 1.18'de gösterilmiştir. Teorik hesaplamalar ve X-ray kırınım analizi düzlemsel yapıyı doğrulamaktadır. Trisilasumanenin merkez altı üyeli halkada ki C-C bağlarında ki değişim 1.381'den 1.445 Å değerine ulaşmıştır. 3 benzen halkasında ki C-C bağlarında kayda değer bir değişim olmamıştır. Ayrıca çalışmaya derinlik katmak amacıyla B3LYP seviyesinde YFT hesaplamaları yapılmıştır. Ge için 6-311+G(2d) basis seti kullanılarak optimizasyon geometrieleri elde edilmiştir. Trigermasumanen için absorpsiyon maksimum değeri 319 nm olarak elde edilmiştir [15].

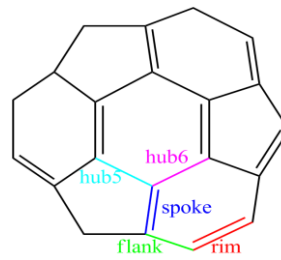


Şekil 1.18: Trisilasumanen moleküler yapısı (a) üst (b) yan taraftan görünümü

Yine yakın zamanda Zhou ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada rodyum dehidrojenasyonu ile silikon ve germanyum içeren heterosumanen sentezi, germanyum-hidrojen ve karbon-hidrojen bağları araştırılmıştır. 2012 yılında yapmış oldukları çalışmada kenar benzen halkasında ki üç sp^2 karbon atomuyla nitrojen atomlarının yer değiştirilmesiyle trizasumanen sentezini gerçekleştirmiş yine sumanenin sahip olduğu benzilik karbon atomlarının Si, Ge ve Sn atomlarını içeren grup

14 elementleriyle yer deęiřtirmesi ile heterosumanen sentezi çalıřılmıřtır. Si ve Ge ile heterosumanen sentezi daha önce de gerçekleřtirilmiř ancak dūřuk verim ve uzun proses basamakları içermesinden dolayı çalıřmalar sūrdūrūlmūřtır. Zhou ve ekibi trisilasumanen ve trigermasumanen sentezini 1,5,9-triaminotrifenilen ile bařlatarak 3 basit adımda sırasıyla % 72 ve % 80 verim ile gerçekleřtirmiřlerdir. Daha nceki çalıřmalarda da olduęu gibi yapılan X-ıřını difraksiyon analizinde trisilasumanen ve trigermasumanenin dūzlemsel yapılar olduęu grūlmūřtır. Merkez benzen halkasında ki C-C baę uzunlukları 1.395'ten 1.460 Å' a uzarken, kenar benzen halkalarında kayda deęer bir deęiřim gözlenmemiřtir. Heteroatom katılımın elektronik özellikleri üzerinde ki etkisini daha iyi anlamak için yoęunluk fonksiyonu (YFT) alıřması yapılmıřtır. alıřmalar trisilasumanen, germasumanen ve sumanen için benzer HOMO enerjileri vermiř olup en yūksek HOMO enerji seviyesi sumanen ve en dūřuk trisilasumanen molekūlū için elde edilmiřtir. Bu sonuç daha önce gözlemlenen silikon atomlarının dahil edilmesinin daha dūřuk LUMO enerji seviyelerine yol açtıęını doęrulamaktadır[14].

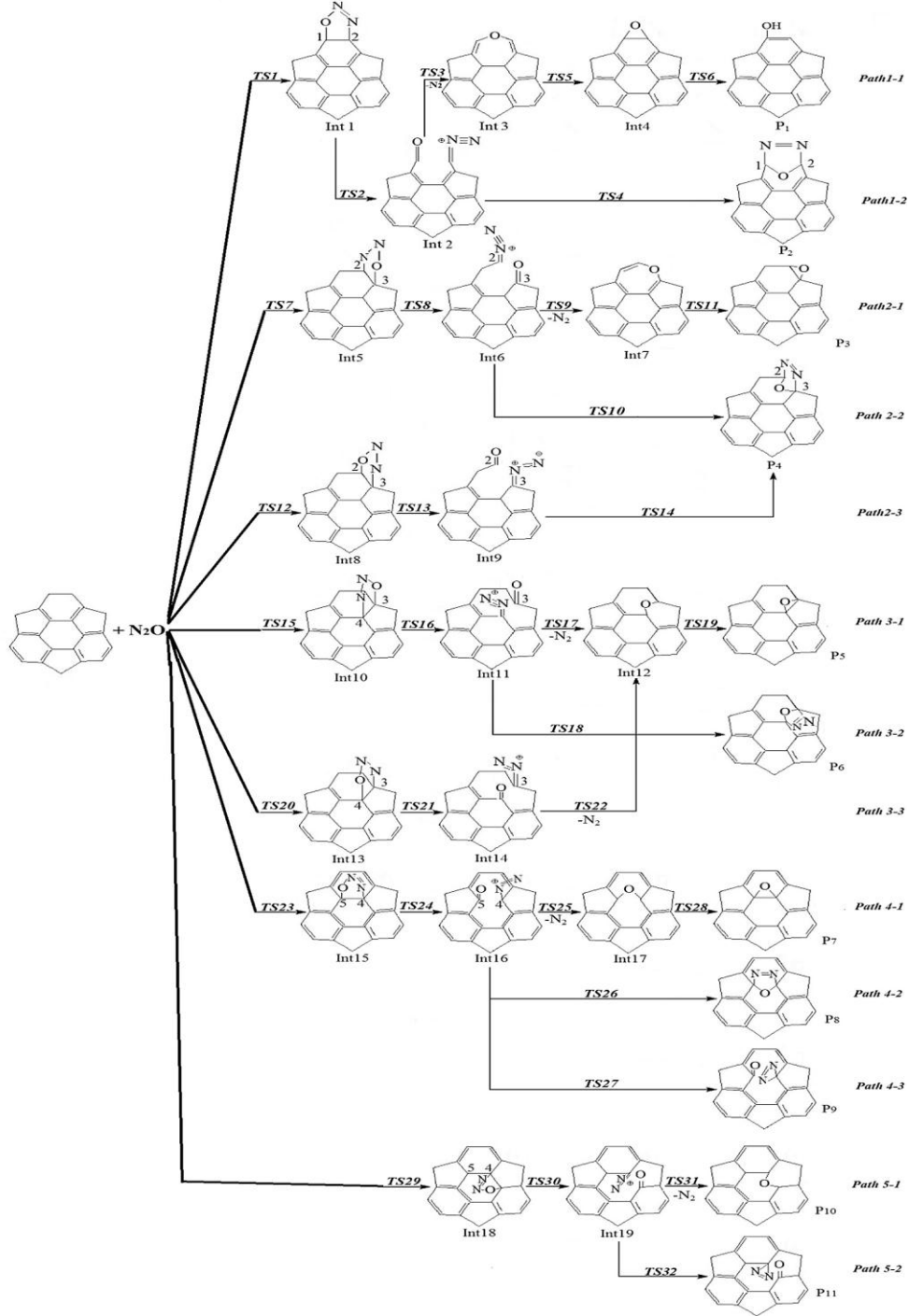
Azot gibi bir veya daha fazla izovalent atomun varlıęı, gneiřletilmiř π -elektron sistemini deęiřtirebilir. Bu nedenle literatūrde karbonbazlı nanomalzemelere heteroatomların katılmasının etkileri ile ilgili bir dizi çalıřma grūlmektedir [35]. Vanani ve arkadařları, sumanenin azot oksit ile iřlevselleřtirilmesini mekanik bir çalıřmayla incelemiřlerdir. Sumanenin řekil 1.19'de belirtilen farklı C-C baęlarına azot oksit eklenmesinin mekanik çalıřması kuantum kimyası metodlarıyla sistematik bir řekilde yūrūtūlmūřtır [7]



şekil 1.19: Sumanenin C-C bağları

Reaksiyonlar sonucunda 19 ara őrūn, 33 geçiř yapısı ve 11 őrūn elde edilmiřtir. Bu alıřma gaz fazındaki muhtemel mekanizmaları hesaplamak için azot oksit ile sumanen yūzey reaksiyonun en dūřuk singlet potansiyel enerjisiyle sınırlı olduęunu

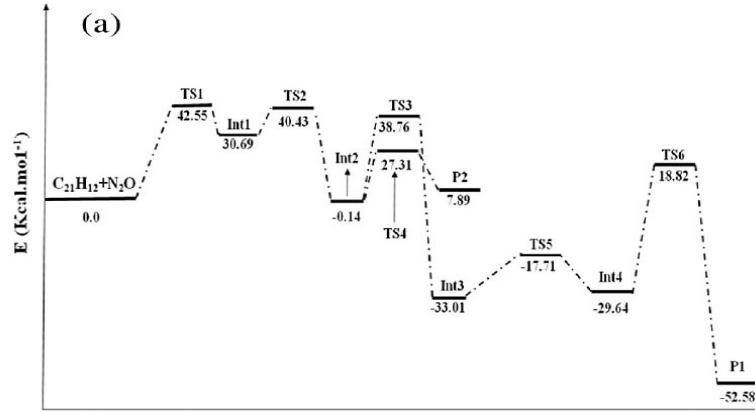
göstermiştir. Reaktantların geometrisi, geçiş yapısı, ara bileşik ve son ürünler B3LYP/6-311+G (d) seviyesinde optimize edilmiştir. Bütün sabit noktalardaki relatif enerjileri ve titreşim frekansları hesaplanmıştır [7].



Şekil 1.20: Sumanene azotoksit katılımının reaksiyon mekanizması

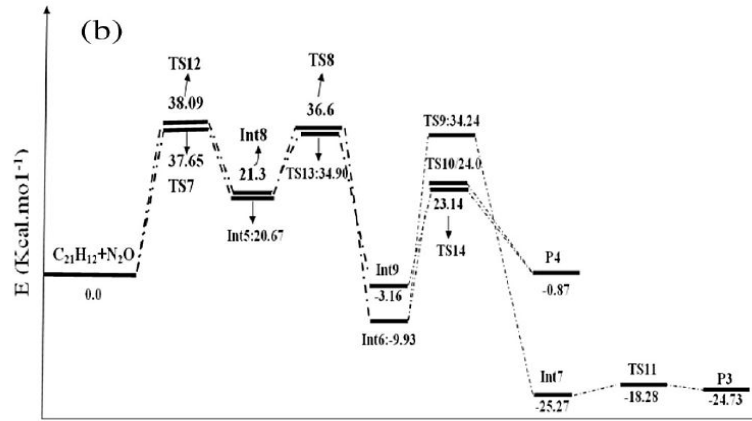
Azot oksitin sumanene katılımının reaksiyon mekanizmaları Şekil 1.20'de gösterilmiştir. Azot oksit sumanene rim pozisyonunda yaklaştırıldığında altı geçiş

yapısı (TS1-TS6) , dört ara ürün (Int1-Int4) iki tane son ürün (P1 ve P2) oluşmuştur. Gerçekleşen reaksiyon ait enerji profili Şekil 1.21’de gösterilmiş olup termodinamik açıdan P1 ürününün P2’den daha kararlı olduğu bununla birlikte kinetik olarak P2’nin oluşumunun P1’den daha kolay olduğu sonucuna varılmıştır.



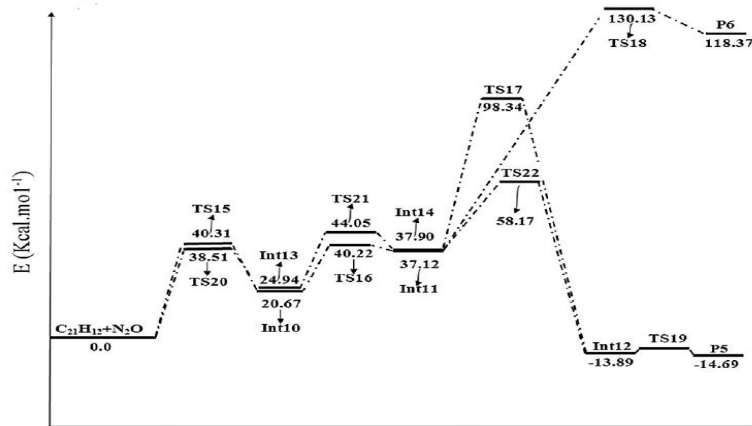
Şekil 1.21: Azot oksitin sumanene katılımasında "rim" pozisyonuna ait enerji profili

Azot oksit flank pozisyonunda eklendiğinde sekiz geçiş yapısı (TS7-TS14), beş ara ürün (Int5-Int9) ve iki son ürün (P3 ve P4) elde edilmiştir. Elde edilen reaksiyonlara ait enerji profili Şekil 1.22’de verilmiş olup bariyer enerjileri aynı olmamakla birlikte oldukça yakındır. Enerji bariyerleri sırasıyla 37.65 ve 38.09 kkal/mol olarak hesaplanmıştır.



Şekil 1.22: Azot oksitin sumanene katılımasında "flank" pozisyonuna ait enerji profili

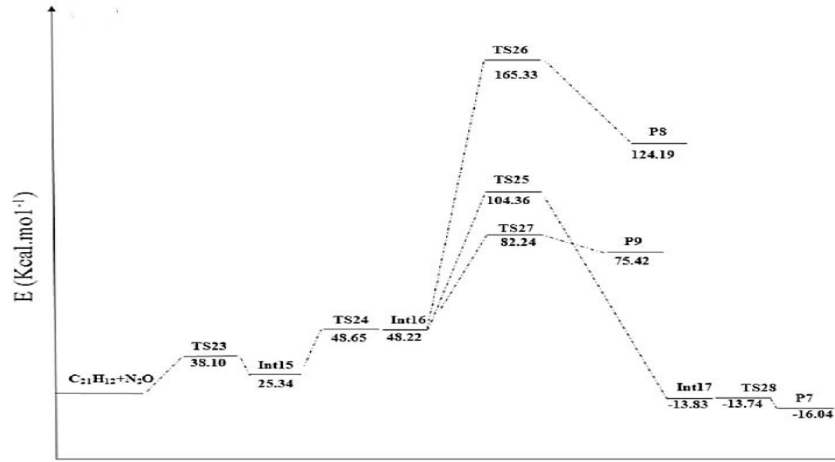
Azot oksitin sumanene spoke pozisyonuna saldırmasından sekiz geçiş yapısı (TS15-TS22), beş ara ürün (Int10-Int14) ve iki son ürün (P5 ve P6) elde edilmiştir. Reaksiyonların enerji profilleri Şekil 1.23'te gösterilmiştir. P6 ürünü için 118.37 kkal/mol olan termal enerji değeri 93.01 kkal/mol olan bariyer enerji değerinden büyük olduğundan P6 ürününün normal şartlarda oluşturulamayacağı sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 1.23: Azot oksitin sumanene katılımasında "spoke" pozisyonuna ait enerji profili

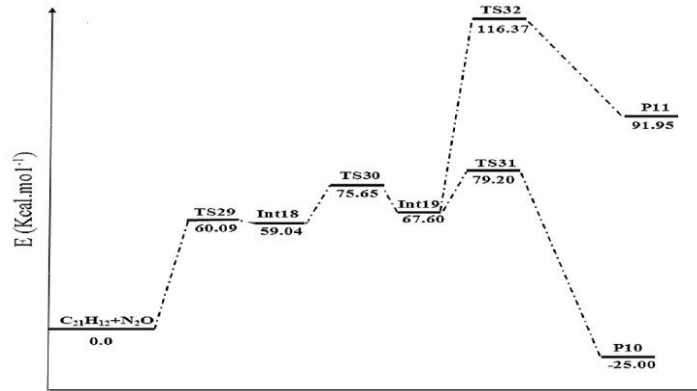
Azot oksitin sumanene hub6 pozisyonunda katılmasıyla altı geçiş yapısı (TS23-TS28), üç ara ürün (Int15-Int17), üç tane ara ürün (P7, P8 ve P9) elde edilmiştir. Enerji profilleri Şekil 1.24'te verilmiş olup kinetik olarak P9'un oluşumunun P7

ve P8'den daha hızlı gerçekleşeceği ancak P7'nin diğerlerinden daha kararlı olduğu görülmüştür.

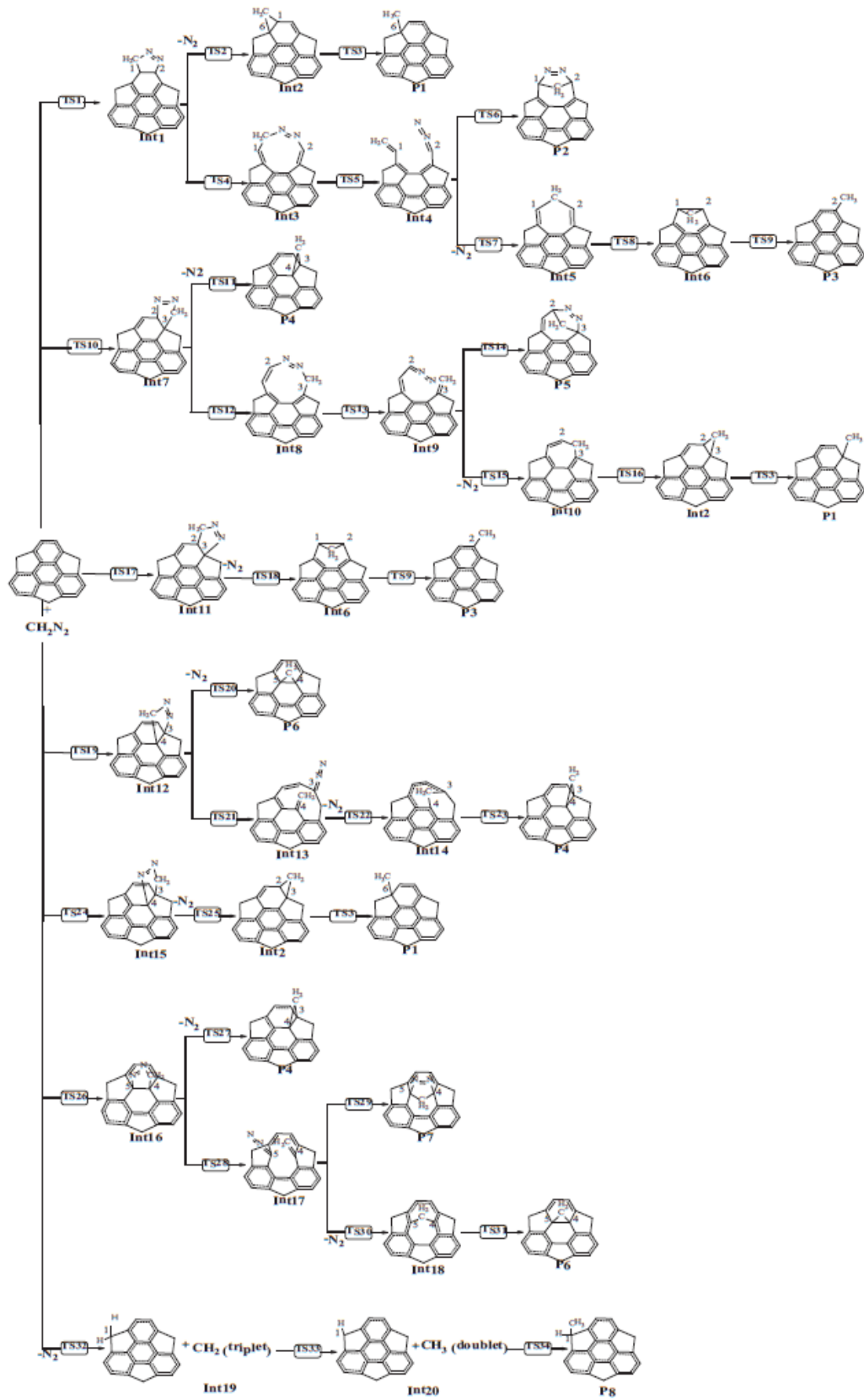


Şekil 1.24: Azot oksitin sumanene katılımında "hub6" pozisyonuna ait enerji profili

Hub5 pozisyonu için dört geçiş yapısı (TS29-TS32), iki ara ürün (Int18-Int19), P10 ve P11 olmak üzere iki son ürün oluşmuştur. Enerji profili Şekil 1.25'te gösterilmiş olup kinetik ve termodinamik olarak P10'un P11'den daha kararlı olduğu, P10 endotermik bir prosesken P11'in çok yüksek bariyer enerji değerine sahip ekzotermik bir reaksiyon olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 1.25: Azot oksitin sumanene katılımında "hub5" pozisyonuna ait enerji profili

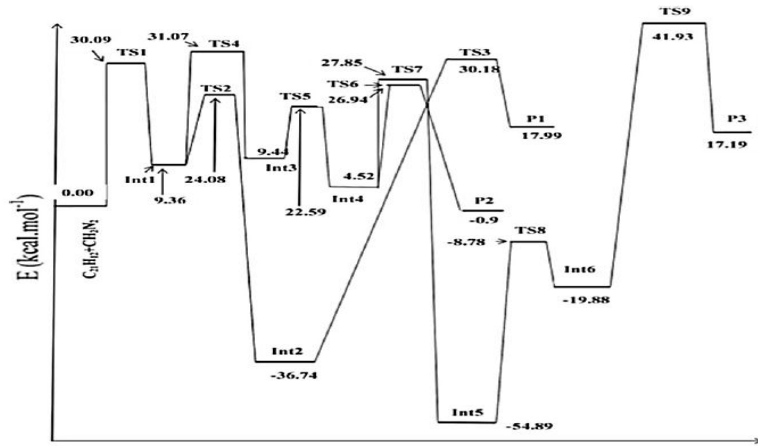


Şekil 1.26: Diazometanın sumanen ile reaksiyonu için verilen yollar

Yine Vanani ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada bir subfulleren olarak sumanene diazometan katılması teorik olarak incelenmiştir. Çalışmalarında gaz fazındaki sumanen ve diazometanın kinetik ve reaksiyon mekanizması kuantum hesaplamalarından B3LYP/6-311+G(d,p) düzeyinde teorik olarak çalışılmıştır.

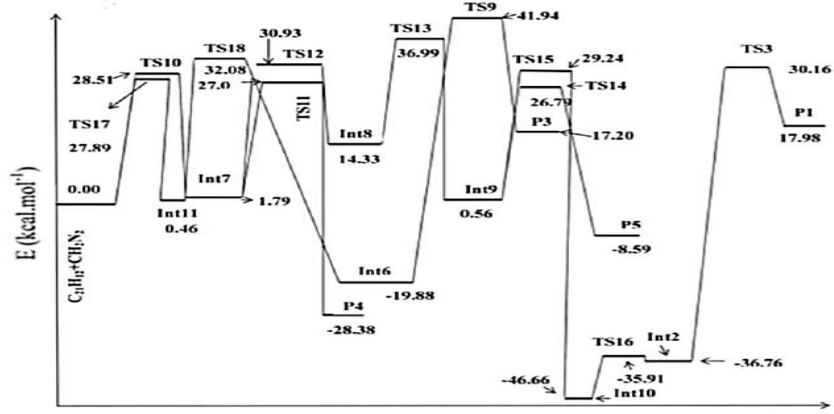
Diazometanın sumanenin farklı C-C bağlarına saldırması, konveks yüzün konumsal olarak daha serbest olması ve konkav yüzün negatif eğriliğinden dolayı sadece konveks yüzden incelenmiştir. Gerçekleşen reaksiyon mekanizmaları Şekil 1.26'da gösterilmiştir. Sanal frekans sayısı (number of imaginary frequency) başlangıç molekülü için "sıfır", geçiş durumu için "bir" olması gerektiği belirtilmiştir [8].

Diazometanın rim pozisyonundan katılımıyla 9 geçiş yapısı (TS1-TS9), 6 ara ürün (Int1-Int6) ve 3 son ürün (P1-P3) elde edilmiştir. Gerçekleşen reaksiyonun enerji mekanizması Şekil 1.27'de verilmiş olup P1 ve P2 termodinamik olarak çok kararlı olmayıp, yüksek bariyer enerjisinden dolayı normal şartlar altında P3'ün oluşamayacağı anlaşılmıştır.



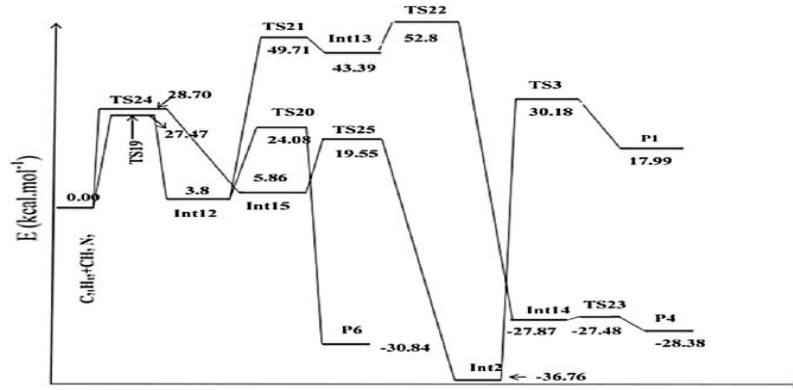
Şekil 1.27: Diazometanın sumanene katılmasında "rim" pozisyonuna ait enerji profili

Flank pozisyonunda gerçekleşen reaksiyon basamaklarında 11 geçiş yapısı (TS3, TS9-TS18), 7 ara ürün (Int2, Int6-Int11) ve 4 son ürün (P1, P3-P5) elde edilmiştir. Flank pozisyonuna ait enerji profili Şekil 1.28'de gösterilmiştir. Oluşan ürünlerden spoke pozisyonunda üçgen halkasıyla P4 ve heptagon halkasıyla Int10 termodinamik olarak bu basamağın en kararlı ürünleridir.



Şekil 1.28: Diazometanın sumanene katılmasında "flank" pozisyonuna ait enerji profili

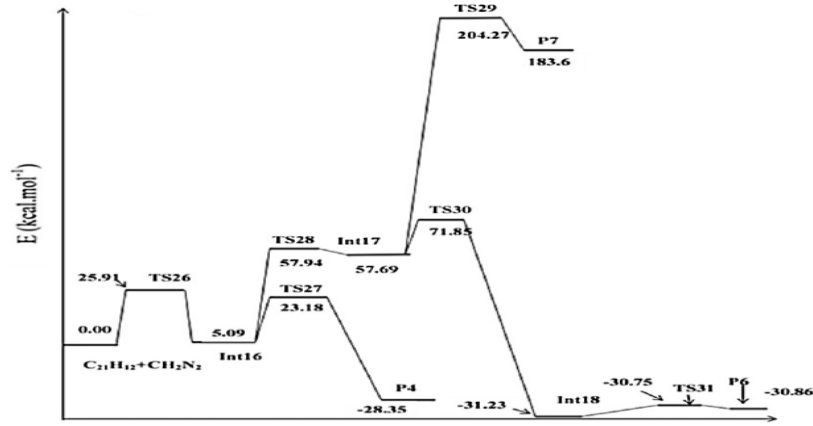
Diazometanın sumanene spoke pozisyonunda katılmasından 5 ara ürün (Int2, Int12-Int15), 5 geçiş yapısı (TS3, TS19-TS25) ve 3 son ürün (P1, P4 ve P6) elde edilmiş olup reaksiyon basamaklarına ait enerji profili Şekil 1.29'da verilmiştir. Hub pozisyonunda üçgen halkasıyla P6, flank pozisyonunda üçgen halkasıyla Int2, spoke pozisyonunda bir CH₂ köprüsüyle Int14 ve spoke pozisyonunda üçgen halkasıyla P4 reaksiyonun en baskın ürünleridir.



Şekil 1.29: Diazometanın sumanene katılmasında "spoke" pozisyonuna ait enerji profili

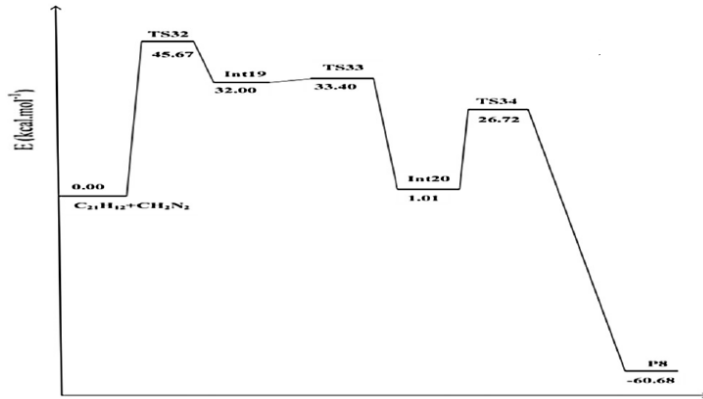
Vanani ve ekibi diazometanın hub5 pozisyonu için hesaplamalarını defalarca tekrarlamış ancak sonuca ulaşamamıştır. Hub6 pozisyonu için ise gerçekleşen reaksiyon basamaklarından 6 geçiş yapısı (TS26-TS31), 3 ara ürün (Int16-Int18) ve 3 son ürün (P4, P6 ve P7) elde edilmiştir. Gerçekleşen reaksiyon mekanizmalarına ait enerji profili Şekil 1.30'da verilmiştir. 18.08 kkal/mol olan bariyer enerjisi ile P4'ü veren

reaksiyon termodinamik ve kinetik olarak oldukça uygun ve etkili olduğu anlaşılmıştır. P7 ürünü ise termodinamik kararsızlığından dolayı normal şartlar altında gerçekleşmeyecek bir üründür. Elde edilen P6 ise oldukça kararludur.



Şekil 1.30: Diazometanın sumanene katılmasında "hub6" pozisyonuna ait enerji profili

Benzilik pozisyondan elde edilen yolda ise oldukça kararlı yapıdaki P8 ürünü elde edilmiştir. Elde edilen tüm rüm ürünler içerisinde en kararlı yapıya sahip olup P1 ve P3 gibi rim pozisyonuna ait relatif enerji değerleri sırasıyla 17.99 ve -60.68 kkal/mol olan ürünlerle kıyaslandığında termodinamik olarak P8'in oldukça uygun olduğu anlaşılmıştır. Elde edilen enerji porfili Şekil 1.31'de verilmiştir.

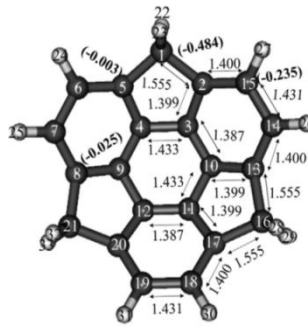


Şekil 1.31: Diazometanın sumanene katılmasında "benzilik pozisyonuna" ait enerji profili

Bugün, dünyanın kaynaklarının sınırlı olmasından ve çevresel problemlerinden dolayı fosil yakıtlara alternatif bir enerji kaynağına ihtiyacı vardır [41]. Çevreye dost, yenilenebilir ve dünya yüzeyindeki en bol üçüncü element olmasından dolayı

alternatifleri arasından en ideali hidrojenidir [9]. Hidrojenin kütle başına kimyasal enerji üretim değeri 142 MJ/kg, sıvı hidrokarbon gibi 47 MJ/kg enerji sağlayan kimyasal bir yakıtın üç katı olduğunu belirtmek yeterli bir sebeptir. Diğer önemli bir özelliği ise temiz bir sentetik yakıt olmasıdır. Oksijen ile yakıldığında sadece su buharı açığa çıkmaktadır [10]. Bu özelliklerinden dolayı hidrojenin enerji kaynağı olarak kullanılabilmesi için standart sıcaklık ve basınçta hidrojen gazını serbest bırakabilen, küçük boyutlu ve hafif hidrojen depolama sistemleri araştırılmaktadır. Enerji taşıyıcı olarak kullanımı açısından hidrojen depolama oldukça önemlidir. Bu alanda araştırmalar yapılmaya başlandığından bu yana hidrojenin tersinir depolanabilmesi için uygun birçok bileşik bulunmuştur ancak gravimetrik depolama kapasitesi pratikte çok düşüktür. Yüksek verimlilikli hidrojen depolayan bileşik elde etmek için iki koşul yerine getirilmelidir. Geniş yüzey alanlı ve uygun enerji bağlayıcı bir bileşik olmalıdır [10].

Karbon nanotüpler, fullerenler ve grafenler gibi nanomalzeme tabanlı karbonlar pek çok uygun özelliğinden dolayı hidrojen depolamak için yapılan araştırmaların merkezindedir [40]. Armaković ve ekibi de nanotüp ve fulleren bileşiklerinin bir modeli olan sumanenin hidrojen depolama özelliklerini incelemişlerdir. 1, 2 yada 3 hidrojen molekülün sumanenin konveks ve konkav yüzeyleri tarafından adsorpsiyonu çalışılmıştır. YFT hesaplamaları için B3LYP/6-31G(d,p) seviyesinde yapılmıştır.



Şekil 1.32: Sumanenin yapısal özellikleri

Şekil 1.32’de verilen etiketlemeye dayanarak sumanene ve nH_2 adsorpsiyonu sonrası elde edilen bileşiklere ait bağ uzunluğu değerleri Tablo 1.9’da verilmiştir. Adsorpsiyon sonrası bağ uzunluğunda nispeten bir değişim olmakla birlikte değişen değerler tabloda koyu renk yazı stili ile yazılmıştır.

Tablo 1.9: Sumanenin bağ uzunluğu

Bağlar	Bağ Uzunlukları [Å]					
	Sumanen	Sumanen +				
		H ₂ cnv	H ₂ cnvx	2H ₂ cnv	2H ₂ cnvx	3H ₂ cnv
C(11)-C(12)	1.387	1.387	1.387	1.387	1.387	1.387
C(11)-C(17)	1.399	1.398	1.399	1.398	1.399	1.398
C(12)-C(20)	1.399	1.398	1.399	1.398	1.399	1.398
C(13)-C(14)	1.400	1.400	1.400	1.400	1.400	1.400
C(13)-C(16)	1.555	1.555	1.555	1.555	1.555	1.555
C(14)-C(15)	1.431	1.431	1.431	1.432	1.432	1.432
C(14)-H(26)	1.087	1.087	1.087	1.087	1.087	1.087
C(15)-H(27)	1.087	1.087	1.087	1.087	1.087	1.087
C(16)-C(17)	1.555	1.555	1.555	1.555	1.555	1.555
C(16)-H(28)	1.095	1.095	1.095	1.095	1.095	1.095
C(16)-H(29)	1.099	1.099	1.099	1.099	1.098	1.099
C(17)-C(18)	1.400	1.400	1.400	1.400	1.400	1.400
C(18)-C(19)	1.431	1.432	1.431	1.432	1.432	1.432
C(18)-H(30)	1.087	1.087	1.087	1.087	1.087	1.087
C(19)-C(20)	1.400	1.400	1.400	1.400	1.399	1.400
C(19)-H(31)	1.087	1.087	1.087	1.087	1.087	1.087
C(20)-C(21)	1.555	1.555	1.555	1.555	1.555	1.555
C(21)-H(32)	1.095	1.095	1.095	1.095	1.095	1.095
C(1)-C(2)	1.555	1.555	1.555	1.555	1.555	1.555
C(10)-C(13)	1.399	1.399	1.398	1.398	1.398	1.398
C(21)-H(33)	1.099	1.099	1.099	1.099	1.099	1.099
C(1)-C(5)	1.555	1.555	1.555	1.555	1.555	1.555
C(1)-H(22)	1.099	1.099	1.099	1.099	1.099	1.099
C(1)-H(23)	1.095	1.095	1.095	1.095	1.095	1.095
C(2)-C(3)	1.399	1.399	1.399	1.398	1.398	1.398
C(2)-C(15)	1.400	1.400	1.400	1.400	1.400	1.400
C(3)-C(4)	1.433	1.433	1.433	1.433	1.433	1.433
C(3)-C(10)	1.387	1.387	1.387	1.387	1.387	1.387
C(4)-C(5)	1.399	1.398	1.398	1.398	1.399	1.398
C(4)-C(9)	1.387	1.387	1.387	1.387	1.387	1.387
C(5)-C(6)	1.400	1.400	1.400	1.400	1.400	1.400
C(6)-C(7)	1.431	1.431	1.431	1.431	1.431	1.432
C(6)-H(24)	1.087	1.087	1.087	1.087	1.087	1.087
C(7)-C(8)	1.400	1.400	1.400	1.400	1.400	1.400
C(7)-H(25)	1.087	1.087	1.087	1.087	1.087	1.087
C(8)-C(9)	1.399	1.399	1.399	1.399	1.399	1.398
C(8)-C(21)	1.555	1.555	1.555	1.555	1.555	1.555
C(9)-C(12)	1.433	1.433	1.433	1.433	1.433	1.433
C(10)-C(11)	1.433	1.433	1.433	1.433	1.433	1.433

Kase derinliğinde çok az değişim gözlenmiş olup, en büyük değişim 3H₂ molekülü adsorbe edilen sumanende meydana gelmiştir. Konveks taraftan bir H₂ molekülü adsorplanmış sumanen derinliği, sumanenin her iki yüzü için de, iki hidrojen molekülü adsorbe edilen sumanenden daha fazla etkilenmiştir.

HOMO ve LUMO enerjileri bir molekülün hassasiyeti ve kararlılığının ölçümünde kullanılan önemli parametrelerdir. LUMO bir molekülün elektron verme yeteneğini temsil ederken, HOMO bir molekülün elektron alma yeteneğini temsil etmektedir. HOMO ve LUMO orbitalleri arasında ki enerji değeri farkı, moleküler kararlılığın önemli bir göstergesidir. HOMO ve LUMO orbitalleri arasındaki enerji boşluğu (ΔE), molekül içindeki nihai yük transfer etkileşimini açıklar.

Konveks ve konkav yüzeyler tarafından adsorbe edilen hidrojen molekülü için HOMO ve LUMO orbitallerinin yerleri göstermiştir ki yük transferi sumanenin beş ve altı üyeli halkalarında meydana gelirken, iki hidrojen molekülünün adsorpsiyonunda yük transferi merkezi olmayan altı üyeli halkada gerçekleşmektedir. Üç hidrojen atomunun adsorpsiyonu durumunda, yük aktarımı yine merkezdeki altı üyeli halkada meydana gelmiş ve böylece diğer atomların yükünü değiştirmiştir. HOMO ve LUMO orbitalleri benzilik pozisyonlarda hiçbir zaman bulunmazlar, bu yüzden benzilik atomlarda ki yük kararlıdır [10].

$$\Delta E = \Delta E_{H-L(\text{sumanen})} - \Delta E_{H-L(\text{sumanen}+H_2)}$$

Sumanenin konveks ve konkav taraflarına bir, iki ve üç H₂ molekülü adsorpsiyonuyla oluşan $\Delta E_{H-L(\text{sumanen}+H_2)}$ ve sumanenin sahip olduğu $\Delta E_{H-L(\text{sumanen})}$ arasındaki fark Denklem 2'de verilmiş olup adsorpsiyon sonrası HOMO-LUMO enerji değişimini vermektedir. Elde edilen değerler Tablo 1.10'da verilmiştir. Sonuçlar göstermektedir ki HOMO-LUMO boşluklarının değişimi, ΔE , önemsizdir. Bu da H₂ molekülünün varlığının gözlenen sistemlerin stabilitesini etkilemediğini göstermiştir [10].

Tablo 1.10: H₂ adsorpsiyonu sonrası homo-lumo enerji değişimi

BİLEŞİK	ΔE(eV)
Sumanen + H ₂ konkav	0.005
Sumanen + H ₂ konveks	0.009
Sumanen + 2H ₂ konkav	0.011
Sumanen + 2H ₂ konveks	0.009
Sumanen + 3H ₂ konkav	0.007

Derrar vd. ise daha sonra hidrojen deposu olarak sumaneni konveks ve konkav taraflarından mono-, di- ve tri- O, S, NH ve NCH₃ grubu katarak çalışmışlardır. sonuçlar sumanenin hidrojen depolama için uygun olduğunu, O-trisubstitute sumanenin en iyi, S-heterosubstitute sumanenin ise en kötü değerleri verdiğini göstermiştir [31].

Yine Armaković ve arkadaşlarının 2013'te yaptığı çalışmada sumanenin bor ve nitrojen depolama özellikleri teorik ve hesapsal bir yaklaşım ile araştırılmıştır. Sumanenin benzilic pozisyonlarına bor ve nitrojen katılımı YFT kullanılarak B3LYP/6-31G(d) düzeyinde hesaplamalar yapılmıştır[9].

Benzilic karbon atomuna bor ve nitrojen süstitüsü ile kase derinliği (Tablo 1.11) ve bağ uzunlukları değişmiştir. Kase derinliği bor süstitüsü ile azalmış, nitrojen atomu süstitüsü ile artmıştır. En yüksek kase derinliği üç benzilic karbon atomuna nitrojen atomu süstitüsü ile elde edilirken (1.325 Å), en düşük kase derinliği üç benzilic karbon atomuna bor süstitüsü ile elde edilmiştir (0.89 Å).

Tablo 1.11: Süstitüsyona bağlı kase derinlikleri

Bileşik	Kase derinliği (Å)
Sumanen	1.126
Sumanen + 1B	1.055
Sumanen + 2B	0.978
Sumanen + 3B	0.889
Sumanen + 1N	1.197
Sumanen + 2N	1.264
Sumanen + 3N	1.325

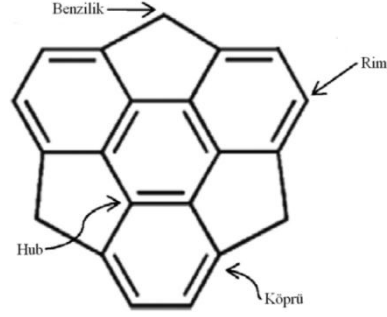
Hesaplamalardan sumanen için inversiyon bariyer enerji değeri 16.8 kkal/mol elde edilmiştir. Sumanenin B3LYP/cc-pVTZ//B3LYP/cc-pVDZ seviyelerinde hesaplanmış bilinen bariyer enerjisi değeri 16.9 kkal/mol'dür. Deneysel olarak ise sumanenin kase devrilmesi bariyer enerjisi 20.0 kkal/mol olarak hesaplanmıştır (kullanılan çözücüye göre 19.6-20.4 aralığında değişmektedir.). Kase devrilmesi bariyeri enerjileri sumanenin optizime edilmiş kase yapısı ve düzlemsel geçiş yapısı enerjilerinin farkı bulunarak hesaplanmıştır. Kase devrilmesi bariyerine çözücü olarak su ve benzenin etkisi araştırılmıştır. Elde edilen kase devrilmesi bariyeri değerleri Tablo 1.12'de gösterilmiştir [11].

Tablo 1.12: Sumanenin deneysel kase devrilmesi enerji değerleri

Bileşik	İnversiyon Bariyeri (kkal/mol)		
	Vakum	Su	Benzen
Sumanen	16.80	16.86	16.81
Sumanen + 1B	12.72	12.75	12.73
Sumanen + 2B	9.09	9.09	9.09
Sumanen + 3B	5.87	5.88	5.89
Sumanen + 1N	24.02	24.11	24.04
Sumanen + 2N	32.42	32.73	32.51
Sumanen + 3N	42.16	42.77	42.41

Sumanenin kase devrilmesi enerjisindeki değişim benzilik pozisyonda belirgin bir değere ulaşmıştır. En büyük değişiklik, suda üç nitrojen atomu olan türev için meydana gelirken, iki bor atomlu sumanen türevleri çözücüler tarafından bozulmadan kalmıştır. Suyun polar bir çözücü olarak etkisi, benzenin etkisinden daha fazla olmuştur. Sonuçlar kase devrilmesi bariyerinin temelde kase derinliğine bağlı olduğunu, sübstant olarak hangi atomun kullanıldığının bariyer enerjisini etkilemediğini göstermiştir [11].

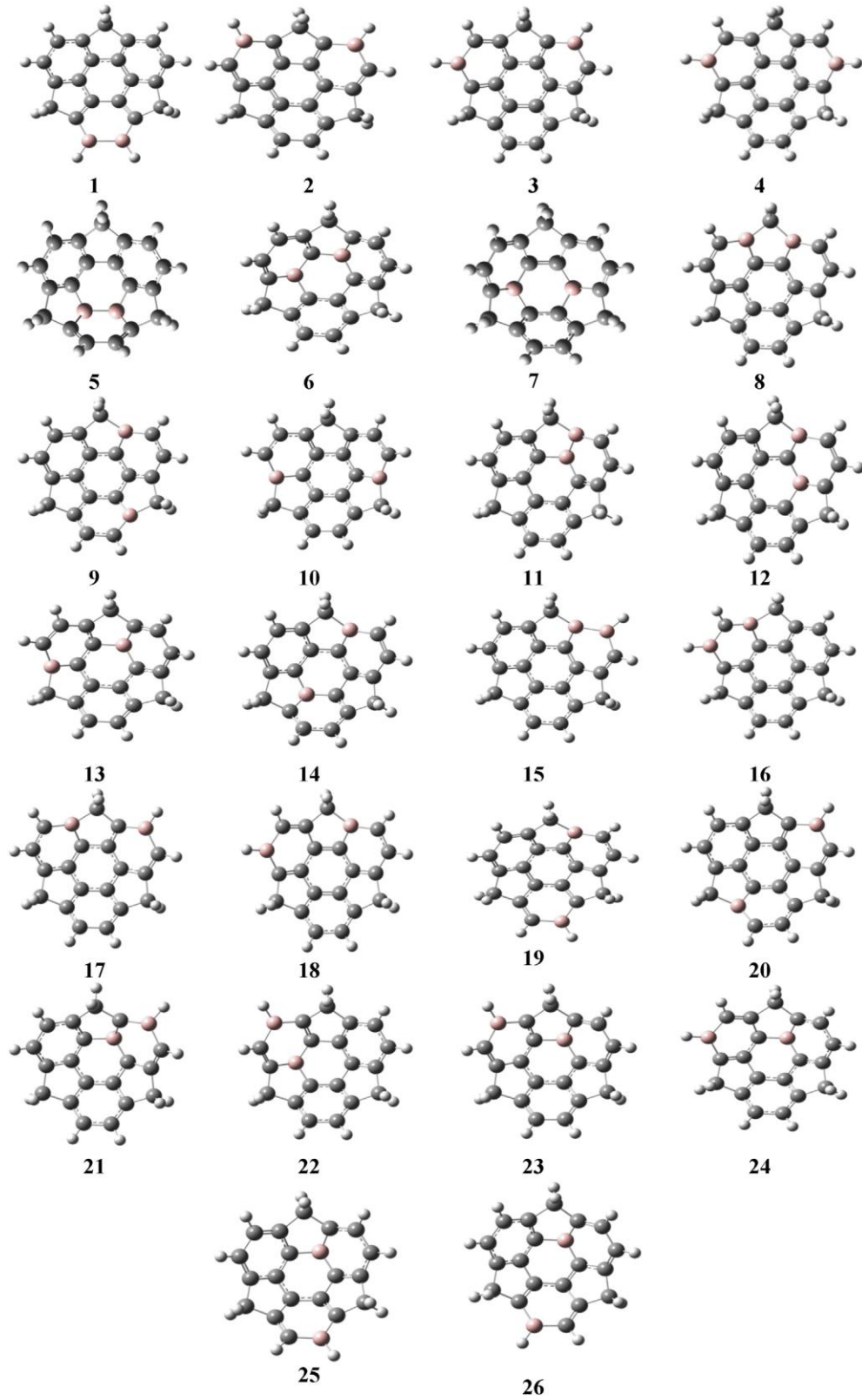
Karbon temelli maddelerle yapılmış çalışmaların hidrojen adsorpsiyonu üzerine göstermiş olduğu başarılı sonuçlardan dolayı Vanani ve Mehrdoust sumanende ki hidrojene doğru bor katılmasının etkileri üzerine çalışmışlardır. 26 bor disubstitüe sumanen izomerlerinin adsorpsiyon özellikleri teorik olarak incelenmiştir.



Şekil 1.33: Sumanenin tanımlanan karbon atomları

Sumanende “hub”, “rim”, “köprü” ve “benzilik” karbon olmak üzere 4 farklı karbon atomu vardır (Şekil 1.33). Bu Çalışmada sumanenin “hub”, “rim” ve “köprü” karbon atomlarına iki bor atomu yerleştirilerek Şekil 1.34’te gösterilen 26 adet izomer elde edilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı üzere yerleştirilen karbon bağına göre 6 farklı izomer çeşidi elde edilmiştir: rim-rim (1-4), hub-hub (5-7), köprü-köprü (8-10), hub-köprü (11-14), rim-köprü (15-20) ve hub-rim (21-26) izomerleri.

Elde edilen izomerlere ait relatif enerji ve kase derinlikleri Tablo 1.13’te gösterilmiştir. Relatif enerji değerleri 4, 8 ve 18 nolu izomerlerin en kararlı, 5-7 nolu izomerlerin ise en az kararlı yapıya sahip olduğunu göstermiştir. İki B atomunun “hub” pozisyonunda substitue edilmesi kararsız yapılar elde edilmesine neden olmuştur. Böylece hub pozisyonu kararsız izomerler oluşturması nedeniyle bor katılımı için uygun olmadığı anlaşılmıştır. Ayrıca sumanende C atomları yerine B eklenmesiyle önemli yapısal değişiklikler meydana gelmiştir. Rim-rim sınıfında ki tüm izomerler normal sumanene göre en düşük, hub-hub sınıfında ki izomerler ise normal sumanene kıyasla en yüksek kase derinliği değerleri göstermiştir. Sonuç olarak “rim” pozisyonuna B eklenmesi kase derinliğini azaltırken, hub pozisyonuna eklenmesi kase derinliğini arttırmaktadır. π -bowl şeklinde ki moleküllerin kase derinliği eklenen heteroatomun çeşidi, büyüklüğü, sayısı ve pozisyonundan etkilenmekte olup tabloda gösterilen kase derinliği değerleri birbirine yakın değerlerdir [9].



Şekil 1.34: Sumanenin izomerleri

Tablo 1.13: Sumanen ve izomerlerine ait kase derinliği ve relatif enerji değerleri

İzomer Çeşidi	İzomer numarası	Relatif Enerji (kkal/mol)	Kase Derinliği (Å)
-	Sumanen	-	1.34
Rim-rim	1	14.88	0.84
	2	11.38	0.98
	3	20.73	0.83
	4	1.01	0.95
Hub-hub	5	34.57	1.54
	6	39.22	1.54
	7	30.32	1.56
Köprü-köprü	8	0.00	1.31
	9	17.72	1.20
	10	7.47	1.19
Hub-köprü	11	20.66	1.39
	12	19.76	1.40
	13	22.56	1.40
	14	22.14	1.39
Rim-köprü	15	3.12	1.09
	16	18.24	1.18
	17	19.82	1.06
	18	1.49	1.08
	19	8.32	1.08
	20	15.94	1.08
Hub-rim	21	22.98	1.18
	22	4.47	1.28
	23	30.89	1.33
	24	20.97	1.31
	25	28.21	1.32
	26	16.68	1.31

Ngamsomprasert ve arkadaşları hidroksisumanen sentezi ve inversiyon hareketi sırasında hidroksi grubun sübstant etkisiyle elektronik yapısı üzerine çalışmışlardır. Hidroksisumanen Baeyer-Villiger oksidasyonu ile açıl sumanenden sentezlenmiştir. Sumanen ve hidroksisumanenin deneysel ve hesapsal kase devrilmesi enerjileri ve kase derinlikleri Tablo 1.14’te verilmiştir. Hesaplamalara göre hidroksisumanenin kase derinliği sumanenden daha fazladır. Benzer şekilde hidroksisumanenin hesapsal kase devrilmesi bariyer enerjisi değeri, kase derinliğine bağlı olarak sumaneninkinden 0.3 kkal/mol daha fazladır. Hidroksisumanenin deneysel kase devrilmesi bariyer enerjisi değeri (21.2 kkal/mol) sumanenin kase devrilmesi bariyer enerjisi değerinden (20.3 kkal/mol) 0.9 kkal/mol daha yüksektir [13].

Tablo 1.14: Sumanen ve hidroksisumanenin kase devrilmesi bariyer enerjileri ve kase derinlikleri

Bileşik	Kase Devrilmesi Bariyer Enerjisi (kkal/mol)		Hesapsal Kase Derinliği (Å)
	Deneysel	Hesapsal	
Sumanen	20.3	19.7	1.555
Hidroksisumanen	21.2	20.0	1.559

Ayrıca “sumanin” olarak adlandırılan sumanen yapısında bir arın yapısı üretmeyi başaran yine Ngamsomprasert ve diğerlerinin 2016 yılında yapmış olduğu çalışma sayesinde küresel π -yapılı çeşitli aromatik bileşiklerin sentetik olarak sentezlenmesine olanak sağlayacaktır [38].

2. HESAPLAMALI KİMYA

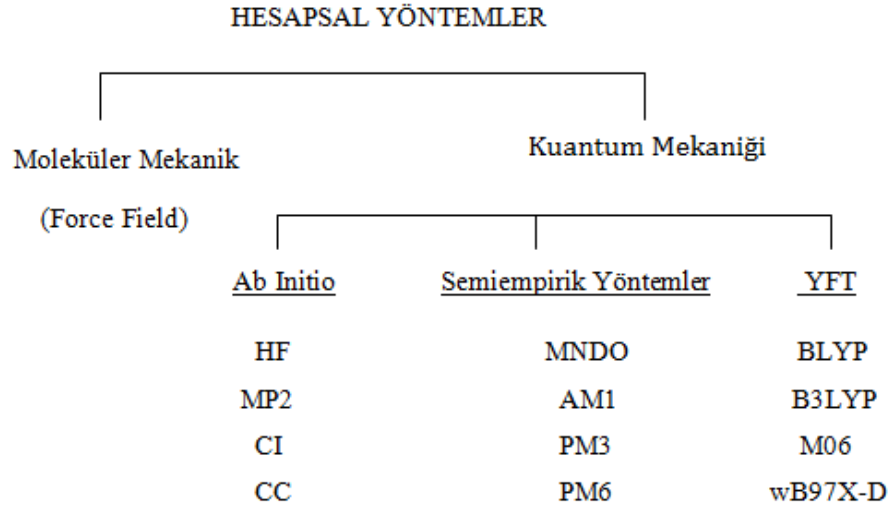
Hesapsal ve teorik kimya moleküllerin yapı problemleri, özellikleri, enerjileri, zayıf etkileşimleri, reaksiyon mekanizmaları, katalizleri ve reaksiyon hızları hakkında çeşitli algoritmalar kullanan bilgisayar programları yardımıyla kaliteli ve orijinal raporlar sunmamızı sağlar. Çeşitli ölçeklerde moleküllere bakılır ve sonuçları farklı moleküllerle karşılaştırılmaktadır.

Deneysel kimyanın aksine, hesapsal kimyada hiçbir sentezleme, ayrıştırma, spektrometre, fiziksel ölçüm vs. yapmaksızın bilinmeyen moleküller, reaktif ara ürünler, reaksiyonların geçiş konumları hatta varolmayan maddeler bile incelenebilmektedir. Hesapsal yöntemlerle her çeşit molekül kolay, ucuz ve tehlikesiz bir yolla deneysel yöntemlerle karşılaştırıldığında çok daha kısa sürelerde incelenebilmekte ve bir çok kimyasal olay açıklanabilmektedir. Ancak doğru bir sonuç için yöntemi doğru seçmek oldukça önemlidir. doğru yöntem seçilerek hesaplamalar yapıldığında sonuçlar güvenilirdir ve deneysel olarak da ispatlanmalarına gerek yoktur.

Hesaplamaların tümü çeşitli programlar acılığı ile yapıldığından dolayı, kullanılan programların tamamının nasıl ve ne amaçla kullanıldığı bilinmelidir. Yapılan hesaplamalar sonucunda alınan veriler literatürle uyumlu olmak zorundadır. Böylece hesaplamanın kalitesi gözlemlenebilir [20].

Hesapsal yöntemler “Moleküler Mekanik” ve “Kuantum Mekniği” olmak üzere ikiye ayrılır. Moleküler mekanik molekül yapılarını klasik yöntemlerle hesaplarlarken kuantum meknaği yöntemleri çok daha karmaşık ve uzun hesaplamalar ya-

parlar.



Şekil 2.1: Hesapsal Yöntemler

2.1 Moleküler Mekanik (MM)

Geometrik hesaplama metodu ve mevcut moleküllerin karakteristik enerjileri klasik mekanikten alınan empirik potansiyel fonksiyonlara dayanmaktadır. Moleküler mekanik molekülü birbirlerine bağlanmış atomlar olarak düşünür ama bağlı olmayan atomlar arasındaki etkileşimleri de göz önüne alır. Kimyasal bağlar ise yaylar olarak ele alınır ve yayların sertliği birbirine bağlanmış elementlere ve bağın tekli, çiftli veya üçlü olmasına göre değişir.

En basit modellerde molekülün içindeki atomların potansiyel enerjisi (V);

$$V_{\text{toplam}} = \sum V_{\text{Gerilme}} + \sum V_{\Theta} + \sum V_{\text{vdw}} + \sum V_{\Phi} + \sum V_{\text{es}}$$

V_{gerilme} , bağların esneyip gerilmesinden, V_{Θ} , bağların bükülmesinden, V_{vdw} , Van der Waals etkileşiminden, V_{Φ} , molekül içindeki tekli bağların dönmesinden (internal rotation), V_{es} , elektostatik etkileşimden kaynaklanan terimlerdir. Moleküler mekanik hesaplamaları oldukça hızlı olduğu için protein yada enzim gibi büyük moleküller için kullanılabilir. Ancak elektronik özelliklerinin hesaplanması ve deneysel verilerin gerekli olması, bu metodun götürülerindedir.

2.2 Kuantum Mekanigi

Bu yöntemdeki hesaplamalarda moleküler orbital teorisi geçerlidir ve kuantum fiziği yöntemleriyle yapılmaktadır. Atomik ve atomik altı seviyede diğer teorilerin açıklayamadığı tanımları daha tam ve kesin olarak açıklamayı sağlar. Moleküller, moleküler orbitaller ve bu orbitallere ait dalga fonksiyonları şeklinde ifade edilir. Kuantum mekaniğine göre, elektronlar tanecik değildirler. Elektronlar dalgaya benzer bir karaktere sahiptirler. Modern elektronik yapı tespit etme yöntemlerinin temelleri 1920 yılında Schrödinger tarafından öne sürülen denklem ile atılır.

$$H\Psi = E\Psi$$

İfadesinde H, Hamilton operatörü, moleküldeki parçacıkların enerjisini ve bütün parçacıkların birbirleri arasındaki elektrostatik etkileşimlerini simgeler. Ψ , dalga fonksiyonu (dalga fonksiyonu), E, taneciğin kuantlaşmış veya izin verilmiş enerjisidir.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right)\Psi = E\Psi$$

Schrödinger Denklemi

Burada m parçacığın kütlesi, V potansiyel enerjisi, E taneciğin enerjisi ve Ψ dalga fonksiyonudur. Denklemde, m ve V bilinmemektedir. E ve Ψ denklemin çözümünden elde edilir. Dalga fonksiyonu kütlesi m, potansiyel enerjisi V ve toplam enerjisi E olan bir tanecik içindir.

Schrödinger denklemi ; Bir molekülün elektronlarının ve çekirdeğinin uzayda bulunduğu yeri, konfigürasyon, yapı, şekil ve boyutlarının çözülmesinde, belirli koşullar altında oluşum ısıları, yapısal kararlılıkları, kimyasal reaktivlikleri ve spektral özellikleri hakkında bilgi verir.

Yalnızca hidrojen atomu için tam olarak çözülebilmştir. Bu çözümler atomik orbitallerdir. (s, p, d,...) Denklem çok elektronlu sistemler içinde çözülebilmesi için Born Oppenheimer, Hartree-Fock ve LCAO (Linear Combination of Atomic Orbital) yaklaşımları kullanılır. Schrödinger denklemi moleküler sistemler için yalnızca yaklaşık sonuçlar sunar.

2.2.1 Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Atomlar biraraya gelerek son yörüngelerinde serbest halde dolaşan elektronlar çekirdekler arasında yoğunlaşıp (elektron alış-verişi veya ortaklaşa elektron kullanımı yoluyla) molekülü oluştururlar [21]. Tek elektronlu sistemden daha büyük sistemlerde Schrödinger denkleminin çözülebilmesi için ihtiyaç duyulan yaklaşımlardan biri Born-Oppenheimer yaklaşımıdır. Bu yaklaşımlardan her birinde hesaplanması gereken sonuçlarda hataların olduğu kabul edilir.

Born-Oppenheimer yaklaşımı, Schrödinger denklemini daha karmaşık eşitlikler halinde çözmeye çalışır. Bu yaklaşımda çekirdeğin kütlesinin elektron kütlesinden çok daha büyük olduğunu ve bundan dolayı çekirdek ile elektronun devinimlerini farklı kabul eder. Sadece elektronların hareketi hesaba katılır. Elektron hareketi oldukça düzgün ve hızlıdır. Bu da elektron dağılımının çekirdeğin hızına değil, yalnızca pozisyonuna bağlı olduğu yaklaşımına yol açarak çekirdeğin kinetik enerjisini ihmal etmemizi sağlar. Eşitlik bir moleküler sistem için Hamiltonian ifadesini direkt olarak gösterir.

$$H=[\text{Kinetik Enerji}]_E + [\text{itme}]_{EE} + [\text{itme}]_{NN} + [\text{çekme}]_{NE}$$

Burada elektronların kinetik enerjisi E, elektron-elektron EE, çekirdek-çekirdek NN ve çekirdek-elektron etkileşimi NE operatörleri ile gösterilmiştir.

2.2.2 Hartree-Fock Yaklaşımı

Elektron hareketlerinin ayrıştırılması yöntemidir. Çok elektronlu dalga fonksiyonu, çok elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımlarının toplamları halinde yazılır ve bir determinanta dönüştürülür.

$$\Psi \text{ Determinant} = \frac{1}{n^{1/2}} \begin{vmatrix} X1(1) & X2(1) & X3(1) & X4(1) & \dots & Xn(1) \\ X1(2) & X2(2) & X3(2) & X4(2) & \dots & Xn(2) \\ X1(3) & X2(3) & X3(3) & X4(3) & \dots & Xn(3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ X1(n) & X2(n) & X3(n) & X4(n) & \dots & Xn(n) \end{vmatrix}$$

Slater Determinantı

Burada $X_1, X_2, X_3 \dots$ vs orbitalleri, (1), (2), (3) ... vs. elektronları göstermektedir. $1/n^{1/2}$! ifadesi normalizasyon sabitidir.

2.2.3 LCAO Yaklaşımı

Her bir moleküler orbitalin atomik orbitallerinin lineer kombinasyonu halinde düşünülmesi durumudur. Bu yaklaşım sayesinde problem en iyi fonksiyonu bulmak yerine basitleşerek en iyi lineer katsayıları bulmak şekline dönüşür. LCAO (Atomik Orbitallerin Lineer Kombinasyonu) yaklaşımında molekülün dalga fonksiyonu, kendini oluşturan atomların dalga fonksiyonlarının toplamı olarak yazılır.

$$\Psi = c_1 X_1 + c_2 X_2 + \dots + c_n X_n$$

Bu eşitlikte; Ψ moleküler dalga fonksiyonu, X_1, X_2, X_n atomik orbitaller, c_1, c_2, c_n katsayılarıdır.

2.2.4 Ab-Initio Metodu

Ab-initio kelimesi moleküler orbital teorisi prensiplerinin doğrudan uygulanması anlamına gelir. Temeli kuantum fiziğine dayanır ve çok matematikselidir. Ancak yapılan sadeleştirmeler ve basitleştirmelerden dolayı tam olarak doğru değildir. Yine de Moleküler Orbital Teorisi prensiplerinin hemen hemen tamamen uygulandığı, en hassas hesapların yapılabildiği en güvenilir yöntemlerdendir. Bu hesapların yapılabilmesi için çok fazla bilgisayar zamanı gerektiğinden çok büyük moleküllere uygulanması mümkün değildir. Moleküldeki atom sayısı (elektron sayısı) arttıkça hesaplar zorlaşmaktadır.

Teori kendi içinde arttıkça hesaplamaların daha hassas yapıldığı ve daha güvenilir sonuçlar elde edilen seviyelere ayrılmıştır. Büyük moleküller sadece düşük seviyeli yöntemlerle çalışabilir. Orta ve küçük boyutlu moleküller için yüksek seviyeli ab-initio yöntemleri ile kesin sonuçlar bulunabilmektedir.

Ab-initio, Born Oppenheimer yaklaşımı kullanılmaktadır. Bu yaklaşımda atom çekirdeğinin sahip olduğu ancak elektronların çekirdek etrafında hareket ettiği göz önüne alınmaktadır. Bu da elektronik dalga fonksiyonlarının nükleer hareketlerden etkilenmediği anlamına gelmektedir.

Ab-initio hesaplamaları atomların dış yüzeyleri için sınırlandırılmıştır ve çok hızlı bilgisayarlar kullanılarak en iyi sonuç elde edilebilmektedir. Bu hesaplamalar organik maddele, organo-metalik ve enzimin katalitik bileşenleri gibi moleküler parçalara uygulanabilmektedir.

2.3 Hartree-Fock Metodu

Hesapsal fizikte ve kimyada Hartree-Fock (HF) taban durumundaki dalga fonksiyonunun ve çoklu kuantum sistemlerinin enerjisini hesaplamaya yarayan bir yaklaşıklık metodudur. Özellikle eski literatürde self consistent metodu (SCF) olarak bilinir.

2.3.1 Hartree-Fock Self Consistent Field Metodu (HF-SCF)

Shrödinger denkleminin çözümü ve moleküllerin enerji hesapları için kuantum mekaniği prensiplerine dayanan hesapsal yöntemler HF-SCF teorisini kullanırlar. Denkemin çözümü çok zor olduğundan kuantum mekaniğinin temel yaklaşımlarında LCAO yaklaşımını kullanırlar.

Genel olarak moleküler Hamilton şöyle ifade edilir;

$$H = \underbrace{-\frac{\eta^2}{2} \sum_a \frac{1}{m_a} \Delta_a^2}_{1.\text{terim}} - \underbrace{\frac{\eta^2}{2m_e} \sum_i \Delta_i^2}_{2.\text{terim}} + \underbrace{\sum_a \sum_{b>a} \frac{Z_a Z_b e^2}{r_{ab}}}_{3.\text{terim}} - \underbrace{\sum_a \sum_i \frac{Z_a e^2}{r_{ia}}}_{4.\text{terim}} + \underbrace{\sum_j \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}}_{5.\text{terim}}$$

1.terim

2.terim

3.terim

4.terim

5.terim

Burada a, b çekirdekleri, Z_a , Z_b atom numaralarını, i, j elektronları temsil eder.

$$\eta = \frac{h}{2\pi}$$

Hamilton 1.terimi çekirdeklerin kinetik enerjisine ait kısımdır.

2.terim, elektronların kinetik enerjisine ait kısım.

3.terim, çekirdeklerin itme enerjisine ait kısım.

4.terim, elektronar e çekirdeklerin çekimlerinin potansiyel enerjisine ait kısım.

5.terim, Elektronlar arası itmenin potansiyel enerjisine ait kısım.

Born Oppenheimer yaklaşımı ile denklem basitleştirilerek 1.terim ve 3. Terim ihmal edilerek elektronik Hamilton operatörü elde edilir. Denklemin yeni hali;

$$H_{el} = - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \Delta_i^2 - \sum_a \sum_i \frac{Z_a e^2}{r_{ia}} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

Bu denklemi çözmeyen en büyük zorluğu elektron-elektron etkileşiminden kaynaklanan sondaki terimin varlığıdır. Böyle bir denkleme analitik bir çözüm bulmak çok zordur. Bu tür hesapların yapılabilmesi için HF-SCF metodu denilen iteratif işlemler gerçekleştirilir. Bu işlemler, orbitalleri her döngüde geliştirerek, sonunda enerji sabit bir minimum değere ulaşana kadar devam eder. Ulaşılan bu son duruma kendi içinde tutarlı alan (self consistent field) denir.

İki çeşit HF-SCF yöntemi vardır. Kuantum mekaniği hesaplamaları dalga fonksiyonlarını, sınırlanmış Hartree-Fock (RHF) veya sınırlanmamış Hartree-Fock (UHF) şeklinde kullanır.

RHF en basit HF-SCF yöntemidir. Moleküldeki bütün elektronların çiftleşmiş olduğunu varsayar. Elektronların hepsi çiftleşmiş olduğundan elektron spinlerini hesaba ktmadan işlemleri yapar. Böyle moleküllere kapalı kabuk sistemler denir. Bu nedenle RHF yöntemi redikaller için uygulanmaz. Ancak yine de çift sayıda elektron bulduran bütün moleküllerin temel durum tariflerini yeterince iyi yapabileceğinden en yaygın kullanılan yöntemdir.

UHF açık kabuk sistemlerinin hesaplamaları için alternatif bir yöntemdir. Bu yöntemde, her MO α ve β diye ikiye ayrılır; α elektronun bir yörüngedeki spinini, β ters yöndeki spinini temsil eder.

2.4 Temel Kümeler (Basis Functions/Basis Sets)

1951 yılında Roothan Hartree Fock orbitallerinin, bilinen bazı fonksiyon kümelerinin lineer kombinasyonları şeklinde yazılabileceğini ortaya koydu. Bunun üzerine, şu ana kadar iki önemli temel küme geliştirilmiştir.

1. Slater Tipi (STO)
2. Gaussian Tipi Orbital (GTO)

GTO ile integraller daha hızlı hesaplanabildiği için, bu tip fonksiyonlar günümüzde daha popüler olarak kullanılmaktadır. Bunlarla ilgili, 4 seviye temel küme geliştirilmiştir ve aşağıda kısaca belirtilmiştir.

- a) Minimal Basis Set; En basit temel küme çeşididir. STO ve GTO fonksiyonlarının karışımı ile elde edilmiştir. (STO-nG) : STO-3G, STO-4G gibi.
- b) Split-Valance Basis Set; Bölünmüş valans temel kümesi anlamına gelmektedir. GTO fonksiyonlarının kullanılması ile elde edilmiştir. 4-21G, 6-31G gibi.
- c) Polarizasyon Fonksiyonları; Polarizasyon temel kümeleri ile elde edilmiştir. 6-31G*, 6-31G** gibi.
- d) Difüzyon Fonksiyonları; Geniş s ve p orbital fonksiyonlarının tanımlanması ile elde edilmiştir. 6-31+G*, 6-31+G** gibi.

2.4.1 Hartree-Fock Ötesi Yöntemler ve Elektron Korelasyonu

Bu yöntemler, HF yöntemlerden farklı olarak elektron korelasyonuna ait fonksiyonları da dahil ettiği için çok daha doğru sonuçlar vermektedir. Bu yöntemlerde atomik orbitalleri tanımlayan fonksiyonlar HF temel kümelerinden alınır ve üzerine elektron korelasyonuna ait fonksiyonlar eklenir. Bu fonksiyon sayıları arttıkça daha iyi hesaplamalar yapılmasına rağmen hesaplamalar bir o kadar zorlaşır.

Elektron korelasyonu hesaplamalar iki şekilde dahil edilebilmektedir.

- 1- Varyasyon Yöntemleri: CIS, CID, CISD
- 2- Moller-Pleset Pertürbasyon Yöntemi: MP2, MP3, MP4

Bu yöntemlerden MP2 yöntemi diğer MP yöntemlerinde yapılamayan geometri optimizasyonu yaptığı ve temel düzeyde elektron korelasyonu ekleyerek yeteri kadar doğru sonuçlar verebildiği için en yaygın olarak kullanılanıdır.

2.4.2 Möller-Plesset Düzensizlik Teorisi (MP)

Möller-Plesset düzensizlik teorisi (MP), hesapsal kimya alanında HF ab-initio yöntemlerinden sonra ortaya konan birkaç kuantum kimya metotlarından birisidir. Bu teori Rayleigh-Schrödinger düzensizlik aracılığıyla elektron korelasyonunun eklemesi sonucu oluşan, HF metodunun geliştirilmiş şeklidir. Genellikle ikinci (MP2), üçüncü (MP3) ve dördüncü (MP4) olarak sıralanır.

MP2, MP3 ve MP4 Möller Plesset hesaplamaları, daha küçük sistemleri hesaplamada kullanılan standart hesaplama düzeyleridir ve birçok hesapsal kimya programında bulunmaktadır. Daha yüksek MP hesaplamaları, genellikle MP5 bazı kodlarda mümkündür. Bununla birlikte, bilgisayarın zamanını çok almasından dolayı bilim adamları tarafından nadiren kullanılır.

2.5 Semiempirik (Yarıdeneysel) Metodlar

Büyük moleküller için ab-initio metodları çok fazla bilgisayar olanakları gerektirdiğinden daha çabuk ve daha güvenilir hesaplar yapılabilmesi için yarıdeneysel yöntemler geliştirilmiştir.

Yarı deneysel yöntemler, Hartree-Fock teorisini kullanır fakat deneysel sonuçlarla ilişkili parametrelerle yaklaşımlar yaparak eşitliklerin sayısını azaltır. Yarıdeneysel yöntemler, Hückel teorisi ve PMO (Perturbation of Molecular Orbital) teorisini esas alan yöntemlerdir. Yarı deneysel yöntemler sadece valans elektronları kullanır, diğer elektronları dikkate almaz.

CNDO, INDO ve NDDO yarı deneysel yöntemleri ilk geliştirilen yöntemler olup, molekül geometrilerini doğru hesaplayabilmesine rağmen bağlanma enerjilerini tam olarak hesaplayamadığından modifiye edilerek MNDO, AM1 ve PM3 gibi yöntemler

geliştirilmiştir. Sistemde parametrizasyon doğru yapıldığında PM3 temel durum tespiti ve hidrojen bağı içeren sistemlerin tarifinde diğerlerine göre daha başarılıdır.

2.5.1 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)

Hohenberg-Kohn (1964) ve Kohn-Sham (1965) tarafından geliştirilen yoğunluk fonksiyonu teorisi, bir elektron sisteminin taban durum elektronik enerjisi elektron yoğunluğunun (ρ) bir fonksiyoneli olarak ifade eder [28]. Taban durum yoğunluk ve enerji fonksiyonu ile sistemin taban durum özellikleri tanımlanabilir [22]. Yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT), metal, yalıtkan ve yarı iletkenlerin temel durum özelliklerini belirlemek için oldukça başarılı bir yaklaşımdır. Son yıllarda katıların bulk ve yüzey özelliklerinin yanı sıra protein ve karbon nano tüplerin fiziksel özelliklerinin incelenmesinde de kullanılmaktadır [29, 30].

DFT, Ab-initio yönteminde kullanılan enerji ifadesini hesaplamaları zorlaştırmayacak şekilde biraz değiştirerek HF yönteminin etkilerini gidermeye çalışır. Gerçek yoğunlukları tam olarak bilinen basit model sistemlerinin yoğunluğunu elde edebilecek şekilde uygun parametreler kullanılarak türetilirler.

DFT, atom ve moleküllerin elektronik yapılarını tespit etmek için ortaya çıkmış bir yaklaşımdır. HF yaklaşımında çok elektronlu dalga fonksiyonu Slater determinantı ile ifade edilir. DFT yaklaşımı tek elektronlu dalga fonksiyonlarını kullanır. Ancak yalnızca toplam elektronik enerjisi ve elektronik yoğunluk dağılımını hesaplamaya çalışır. Günümüzde DFT metodları elektronik enerjisi bir kaç terimin toplamı olarak tanımlar.

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC}$$

Burada E^T , elektronların hareketinden ortaya çıkan kinetik enerjisi; E^V çekirdek-elektron çekimlerine ve çekirdek çiftlerinin itmesine ait potansiyel enerjisi; E^J elektron-elektron itmesini; E^{XC} geriye kalan diğer elektron-elektron etkileşimlerini kapsar. Değişim korelasyon terimi olarak adlandırılır.

En ucuz ab-initio yöntemi olan HF teorisi ile hemen hemen aynı bilgisayar zamanı gerektirirler ancak DFT yönteminin en önemli özelliği, hesaplamalarına elektron korelasyonunu dahil etmiş olmasıdır. Elektron korelasyonu, bir moleküler

sistemde elektronların hareketlerinden etkilenerek birbirlerinden uzak durma eğiliminde olmaları durumudur. HF teorisi bu etkiyi yalnızca bir averaj etkileşimi olarak hesaplayabilir. Elektron korelasyonunu daha hassas hesaba katan MP2, MP4 gibi HF ötesi yöntemler ise ters spinere sahip her farklı elektron çiftinin anlık etkileşimlerini hesaplayabilirler. Böylece daha doğru ve hassas sonuçlar elde edilir. Bu tarz hesaplamalar bilgisayar kaynakları ve zaman açısından çok masraflıdır. Ancak aynı hemen hemen aynı sürede elektron korelasyonunu da hesaba katan sonuçlar verdiği için ab-initio yöntemlerinden daha üstündür.

DFT modelinde elektronların birbirlerini itme ve birbirlerinden uzak durma eğilimleri sistemin elektron yoğunluk dağılımını etkiler. Elektron etkileşiminin (korelasyon) oluşturduğu bu enerji, elektronların korelasyon enerjisi elektronların o bölgede bulunma yoğunluğuna dayanan bir dağılım fonksiyonunun integrali ile hesaplanır. Bu yoğunluğa bağlı nE enerjisi tanımlanarak toplam enerji ifadesine katılır. İlk kez Hohenberg ve Kohn tarafından taban durumda (dejenere) olmamış bir molekül için, taban durum molekül enerjisi, dalga fonksiyonu ve sistemin taban durumdaki bütün özellikleri elektron olasılık yoğunluğuna $n(x,y,z)$ bağlı olarak hesaplanmıştır [42]. Ayrıca Hohenberg-Kohn teoremi sistemin doğru taban durumu elektron yoğunluğunu minimize eden enerji fonksiyonunu tanımlar.

Çok elektronlu sistemlerin taban durum özelliklerini belirlemek için N_e tane elektron ele alalım. Bu elektronların bir dış $v(r)$ potansiyelinde hareket ettiğini düşünelim [19].

DFT modelinde önce N elektronlu sistem için yazılan

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right)\Psi = E\Psi$$

Schrodinger denklemi, N tane elektron Schrodinger denklemine indirgenir. Ψ tek elektron dalga fonksiyonlarını ve V tek elektronun tüm etkileşimlerini içeren potansiyel terimidir.

$$V = V_s + V_H + V_{XC}$$

Denkleminde ilk terim iyonlarla olan etkileşimi, ikinci terim diğer elektronlarla olan etkileşimi, üçüncü terim ise korelasyon etkileşimini anlatır.

Hohenberg ve Kohn'un geliştirdikleri teoriye göre, homojen olmayan elektron gazının taban durumu enerjisini bulmak için sistemin parçacık yoğunluğu önemli olup,

$$n(r) = N \int \Psi_0(r, r_2, \dots, r_N) dr_2 \dots dr_N$$

denklemleri ile verilir. Burada Ψ_0 sistemin taban durumu dalga fonksiyonudur. Sistemin taban durumu enerjisini ifade ederken YFT modelinde elektron yoğunluk matrisi $n(r)$ 'ın bir fonksiyonu olarak açıklanan korelasyon enerjisi $E_{XC}[n]$ ile değiştirilir.

$$E^{DFT} = E^{iç} + E^{çekirdek} + E^{coulomb} + E_{XC}[n]$$

Denklemleri elde edilir. $E_{XC}[n]$, yerel yoğunluk yaklaşımı ile tayin edilip sadece fonksiyonun değerlendirildiği koordinattaki yük yoğunluğuna bağlıdır.

$$E_{XC}[n] = \int \varepsilon_{XC}(n) n(r) d^3r$$

İfadesinde $n(r)$ elektron yük yoğunluğu, $\varepsilon_{XC}[n(r)]$ sabit yoğunluklu homojen bir elektron gazı için her elektronun değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. Buradan Kohn-Sham denklemleri olarak bilinen, enerji fonksiyoneli minimum yapan yoğunluğun bulunabileceği denkleme

$$E[n(r)] - T[n(r)d(r)] + \int n(r)d(r') \frac{n(r)d(r')}{|r - r'|} + E_{XC}[n(r)] + \int n(r)V_S(r)dr$$

ulaşılır. Yoğunluk fonksiyoneli;

$$V_{etkin} = \int d\vec{r} \frac{n(r')}{|r - r'|} + V_{XC}[n(\vec{r})] + V_S(\vec{r})$$

Tanımlanmasıyla,

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Phi_i(\vec{r})|^2$$

İle verilen yoğunluğa göre minimize edilirse;

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{etkin}(\vec{r}) \right] \Phi_i(\vec{r}) = \varepsilon \Phi_i(\vec{r})$$

Denklemleri elde edilir. Denklem öz uyumlu çözümlenmelidir. Yani,

1. Verilen başlangıç yoğunluğundan yoğunluk fonksiyoneli ile V_{etkin} hesaplanır.

2. V_{etkin} yazılarak $\Phi_i(\vec{r})$, Kohn-Sham yörüngeleri elde edilir.
3. Bulunan $\Phi_i(\vec{r})$ ler ile yeni yoğunluk elde edilir ve daha iyi bir yoğunluk hesaplamak için bu işlem Kohn-Sham yörüngeler seti oluşturmak üzere tekrar tekrar çözülür.

Hesap bittiğinde elde edilen yoğunluk Kohn-Sham eşitliğinde yazılarak sistemin taban durumu enerjisi elde edilmiş olacaktır. Kohn-Sham dalga fonksiyonları ise Kohn-Sham eşitliğinden elde edilir. N elektronlu bir sistemin Kohn-Sham eşitliği

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_A^{\text{çekirdek}} \frac{Z_A}{r_{A,1}} + \int \frac{n(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{XC}(r_1) \right\} (\Phi_1)(r_1) = \varepsilon_i \Phi_i(r_i)$$

Olarak verilmiştir. Denklemden verilen ε_i terimleri Kohn-Sham orbitalleri, Φ_i Kohn-Sham yörüngeleri, V_{XC} ise değiş-tokuş korelasyon enerjisinin türevi olup

$$V_{XC}[n] = \frac{\partial E_{XC}[n]}{\partial n}$$

Gibidir.

Çalışmamızda kullanılan Gaussian 09W programında birçok standart fonksiyonel hazır olarak bulunur. Bunların BLYP, B3LYP, X3LYP gibi kısaltılmış isimleri vardır.

3. ARAÇLAR VE YÖNTEMLER

Sumanen bileşiği, halojenli sumanen ile trigermasumanen bileşikleri teorik olarak çeşitli metodlarla incelenmiş ve buna ilişkin optimize edilmiş moleküllerin geometrik verileri, izomerizasyonlar için gerekli enerji bariyerleri çeşitli seviyelerde hesaplanmıştır. Bu amaçla, aşağıdaki bilgisayar programları ve donanımları kullanılmıştır

3.1 Kullanılan Bilgisayar Programları

Bu çalışmada, Gauss View 5.0 ve GAUSSIAN09W bilgisayar programları kullanılmıştır . Gauss View 5.0 adlı bilgisayar programının yardımıyla, çalışılan moleküllerin geometrileri hazırlanmış ve elde edilen moleküllerin simülasyonları irdelenmiştir [16]. GAUSSIAN09W paket programı yardımıyla da, ilgili teorik hesaplamalar gerçekleştirilmiştir [17].

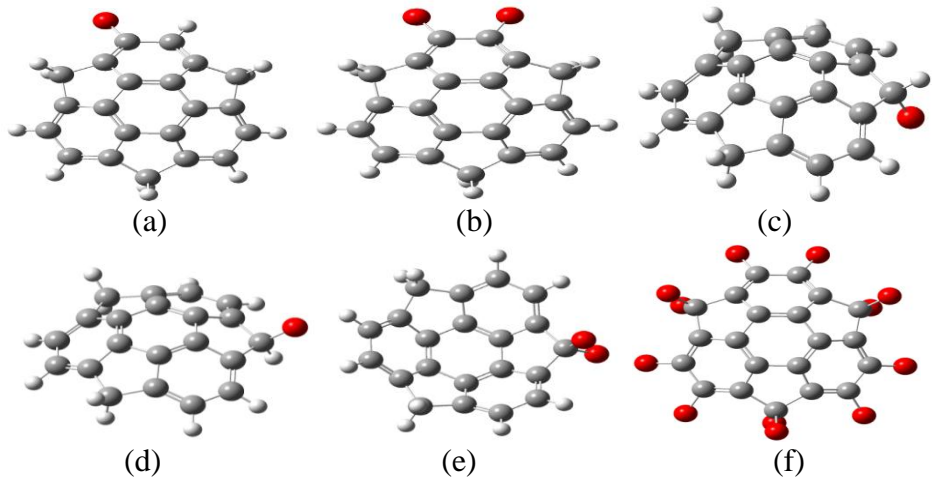
3.2 Kullanılan Bilgisayar Donanımları

Intel(R) Core(TM) i7-3770 CPU 3.40 GHz 64 BIT işletim sistemi, 8 GB sabit diske sahip bir masaüstü bilgisayarı hesaplamalarda kullanılmıştır

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Daha önceki bölümlerde çeşitli teorik hesaplama yöntemleri ve uygulama alanları irdelenmiştir. Öncelikle çalışmamız için en uygun yöntem, literatür verilerinden yararlanılarak tespit edilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla literatürdeki deneysel-teorik verilerin karşılaştırıldığı çalışmalar, ilk aşamada tekrar değerlendirilmiştir.

Halojenlerin doymamış moleküllere ve reaksiyon ara ürünlere katılmaları kuantum kimyasıyla daha önceden araştırılmıştır [12, 18]. Bu çalışmada bir bucky bowl olan sumanene F, Cl ve Br atomları katılmasıyla elde edilen bileşikler ile Yoğunluk Fonksiyonu Teorisinin (YFT) çeşitli seviyelerinde hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 1.19’da verilen tanımlamalar baz alınarak sumanene molekülünün farklı C atomlarına F, Cl ve Br atomları katılarak bileşikler elde edilmiştir. Sumanenin “rim” C atomuna 1 halojen eklenerek Şekil 4.1 (a), ve 2 halojen eklenerek Şekil 4.1 (b), benzilik C atomunun konveks tarafına 1 halojen eklenmesiyle Şekil 4.1 (c), ve konkav tarafına 1 halojen eklenmesiyle Şekil 4.1 (d), ve benzilik C atomuna 2 halojen eklenerek Şekil 4.1 (e), son olarak tüm H atomları yerine 12 tane halojen atomu eklenerek Şekil 4.1 (f)’de gösterilen sumanene bileşikleri oluşturulmuştur. Bu bileşiklerin ve düzlemsel geçiş yapılarının belirtilen teori düzeylerinde konformasyon optimizasyonları gerçekleştirilmiştir. Yapılan teorik hesaplamalar doğrultusunda bileşiklerin geometrik parametreleri, kase derinlikleri ve bariyer enerjileri bulunmuştur.



Şekil 4.1: F, Cl, Br atomlarının sumanene katılmasıyla elde edilen bileşikler

4.1. Geometrik Parametreler

İlk olarak sumanen bileşiğinin ve halojen eklenmiş yapıların B3LYP/6-31G(d,p), B3LYP/6-31+G(d,p), X3LYP/6-31G(d,p), X3LYP/6-31+G(d,p), HF/6-31G(d,p) ve HF/6-31+G(d,p) seviyelerinde hesaplamaları yapılarak kase yapı ve düzlemsel geçiş yapısının konformasyon optimizasyonları elde edilmiştir. Çeşitli teori seviyelerinde elde edilmiş bileşiklerin Şekil 1.8’de verilen geometrik parametreleri hesaplanmıştır. Tablolarda verilen $\Delta 1$ ve $\Delta 2$ sırasıyla merkez benzen halkasında ki bağ değişimini ve kenar benzen halkasında ki bağ değişimini vermektedir. Hesaplamalar Denklem 1 ve Denklem 2’ye göre yapılmıştır.

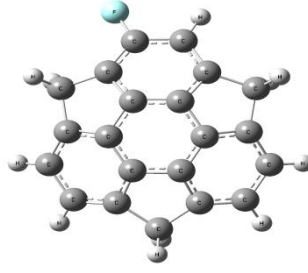
$$\Delta 1 = r1b - r1a \dots\dots\dots\text{Denklem 1}$$

$$\Delta 2 = r4 - r1a \dots\dots\dots\text{Denklem 2}$$

Sumanen için belirtilen teori düzeyi hesaplamalarından elde edilen seçili geometrik parametreler kase yapı için Tablo B.1’de sunulmuştur. Benzer şekilde düzlemsel geçiş yapısı için seçilmiş geometrik parametreler Tablo B.2’de verilmiştir. HF teori düzeyinde yapılan hesaplamalarda bütün bağ uzunlukları en kısa değerlerdir ve bağ değişimleri en yüksek sonuçları vermiştir. Sumanende ki bağ değişimi kenar benzen halka ile kıyaslandığında merkez benzen halkada hesaplanan bağ değişimi daha yüksektir. $r2$ ve $r3a$ ’nın aromatik C-C bağ uzunluğuna daha yakın olan $r1a$ ’ninkine çok benzer bağ uzunlukları vardır. Geçmişte yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında tutarlı sonuçlar elde edilmiştir.

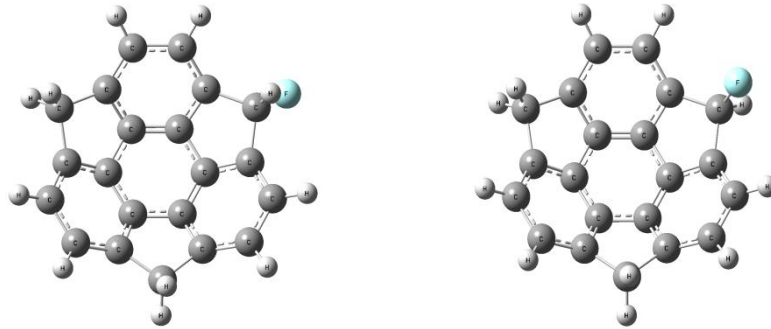
Çalışmanın ilk kısmında hesaplamalar sumanene F katılması ile elde edilen yapıların kase yapıları ve düzlemsel geçiş yapıları çeşitli teori seviyelerinde yapılmıştır. İlk olarak 1 F atomunun Sumanenin “rim” C atomuna katılması ile elde edilen yapı (1Fa) (Şekil 4.2) ve düzlemsel geçiş yapısının RB3LYP/6-31G(d,p), RB3LYP/6-31+G(d,p), RX3LYP/6-31G(d,p), RX3LYP/6-31+G(d,p), RHF/6-31G(d,p) ve RHF/6-31+G(d,p) seviyelerinde konfarmasyon geometrileri hesaplanmıştır. Elde edilen geometrik parametreler sırasıyla Tablo B.3 ve Tablo B.4’te verilmiştir. HF/6-31G(d) düzeyinde yapılan hesaplamalarda en kısa bağ uzunlukları elde edilmiştir. En yüksek bağ değişimleri de bu seviyede gerçekleştirilen hesaplamalardan elde edilmiştir. Ancak diğer seviyelerde yapılan hesaplamalar benzer bağ uzunluk ve bağ değişim değerleri vermiştir. Merkezde ki benzen halkasında meydana

gelen bağ değışimleri kenar benzen halkasından daha büyüktür. Sumanen ile benzer şekilde r2 ve r3 bağ uzunlukları r1a'nın bağ uzunluğuna yakın değerler göstermiştir.



Şekil 4.2: 1Fa bileşğinin optimize edilmiş hali

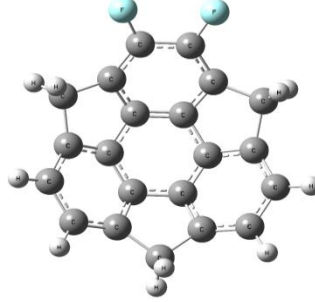
1 F atomunun benzilik pozisyonda ki C atomuna sumanenin konveks (1Fb1) ve konkav (1Fb2) taraflardan katılmasıyla elde edilen bileşikler ve 1 F atomunun benzilik C atomuna katılmasından elde edilen düzelmsel geçiş yapısı (Şekil 4.3) için belirtilen teori düzeylerinde yapılan hesaplamalarında beklenen şekilde HF teori düzeyinde en kısa bağ uzunlukları ve en yüksek bağ değışimleri elde edilmiştir. Merkez benzen halkasındaki bağ değışimi kenar benzen halkasından daha yüksek bağ değışim değerleri göstermiştir.



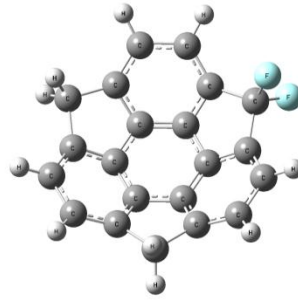
Şekil 4.3: 1Fb1 Ve 1Fb2 bileşiklerinin optimize halleri

2 F atomunun kenar benzen halkasında “rim” C atomuna katılmasıyla elde edilen bileşik (2Fa) (Şekil 4.4) ve düzelmsel geçiş yapısı için belirtilmiş teori düzeylerinde elde edilen geometrik parametreler Tablo B.8 ve Tablo B.9’da verilmiştir. R3a bağ uzunluğu haricinde ki tüm bağ uzunlukları için en kısa değerleri HF teori düzeyinde hesaplanmıştır. Ancak r3a için en düşük değerler X3LYP düzeyinde elde edilmiştir. En yüksek bağ değışimleri HF teori düzeyinde elde edilmiş, merkez benzen halkasında ki bağ değışimi bütün teori düzeylerinde kenar benzen halkasında elde edilen bağ değışimden yüksek değerler göstermiştir. Benzer şekilde 2 F atomunun sumanenin benzilik C atomuna katılmasıyla elde edilen bileşik (2Fb) (Şekil 4.5)

ve geçiş yapısının elde edilen geometrik parametreleri sırasıyla Tablo B.9 ve Tablo B.10’da verilmiştir. En kısa bağ uzunlukları HF teori seviyesinde elde edilmiş olup merkez benzen halkasında ki bağ değişimi, kenar benzen halkasından yüksektir.

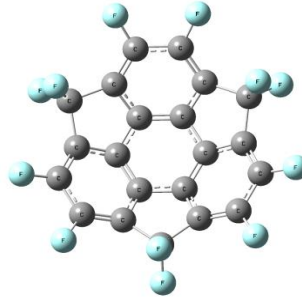


Şekil 4.4: 2Fa bileşiminin optimize edilmiş hali



Şekil 4.5: 2Fb bileşiminin optimize edilmiş hali

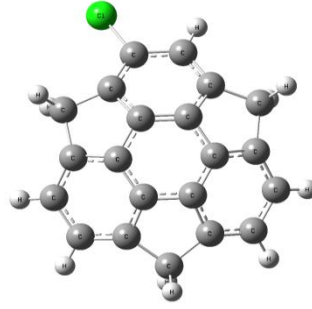
12 F atomunun sumanene katılmasıyla elde edilen yapı (12F) (Şekil 4.6) ve düzlemsel geçiş yapısının geometik parametreleri Tablo B.12’de verilmiş olup en kısa bağ uzunlukları ve en yüksek bağ değişimi değerleri HF metoduyla yapılan hesaplamalarda görülmüştür. Diğer bileşiklerde olduğu gibi merkez benzen halkasında ki bağ değişimi kenar benzen halkasından daha büyüktür.



Şekil 4.6: 12F bileşiminin optimize hali

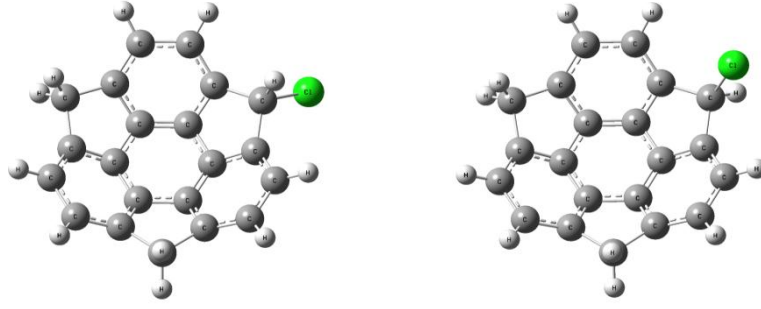
Çalışmanın bir sonra ki basamağında hesaplamalar sumanene diğer bir halojen atomu olan Cl katılması ile elde edilen yapıların kase yapıları ve düzlemsel geçiş

yapıları çeşitli teori seviyelerinde gerçekleştirilmiştir. İlk olarak 1 Cl atomunun Sumanenin “rim” C atomuna katılması ile elde edilen yapı (1Cla) (Şekil 4.7) ve düzlemsel geçiş yapısının RB3LYP/6-31G(d,p), RB3LYP/6-31+G(d,p), RX3LYP/6-31G(d,p), RX3LYP/6-31+G(d,p), RHF/6-31G(d,p) ve RHF/6-31+G(d,p) seviyelerinde konformasyon geometrileri hesaplanmıştır. Elde edilen geometrik parametreler sırasıyla Tablo B.14 ve Tablo B.15’te verilmiştir. HF/6-31G(d) düzeyinde yapılan hesaplamalarda en kısa bağ uzunlukları elde edilmiştir. En yüksek bağ değişimleri yine bu seviyede gerçekleştirilen hesaplamalardan elde edilmiştir. Merkezde ki benzen halkasında meydana gelen bağ değişimleri kenar benzen halkasından daha büyüktür. Sumanenle benzer şekilde r2 ve r3 bağ uzunlukları r1a’nın bağ uzunluğuna yakın değerler göstermiştir.



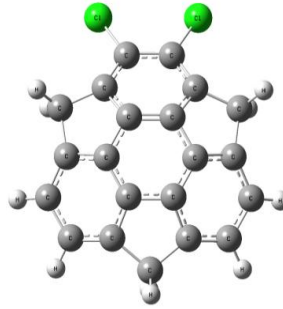
Şekil 4.7: 1Cla bileşiği optimize hali

1 Cl atomunun benzilik pozisyonda ki C atomuna sumanenin sırasıyla konveks (1Clb1) ve konkav (1Clb2) taraflardan katılımıyla elde edilen bileşikler (Şekil 4.8) ve 1 Cl atomunun benzilik C atomuna katılmasından elde edilen düzlemsel geçiş yapısı için belirtilen teori düzeylerinde yapılan hesaplamalarında beklenen şekilde HF teori düzeyinde en kısa bağ uzunlukları ve en yüksek bağ değişimleri elde edilmiştir. Merkez benzen halkasındaki bağ değişimi kenar benzen halkasından daha yüksek bağ değişim değerleri göstermiştir.

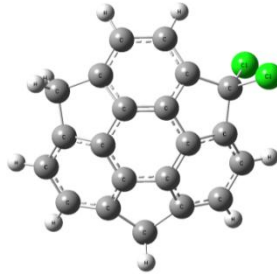


Şekil 4.8: 1Clb1 ve 1Clb2 bileşikler optimize geometrileri

2 Cl atomunun kenar benzen halkasında “rim” C atomuna katılmasıyla elde edilen bileşik (2Cl_a) (Şekil 4.9) ve düzlemsel geçiş yapısı için belirtilmiş teori düzeylerinde elde edilen geometrik parametreler Tablo B.19’da verilmiştir. Tüm bağ uzunlukları için en kısa değerleri HF teori düzeyinde hesaplanmıştır. En yüksek bağ değişimleri HF teori düzeyinde elde edilmiş, merkez benzen halkasında ki bağ değişimi bütün teori düzeylerinde kenar benzen halkasında elde edilen bağ değişimden yüksek değerler göstermiştir. 2 Cl atomunun Benzilik C atomuna katılması (2Cl_b) (Şekil 4.10) ile yine en kısa bağ uzunlukları ve en yüksek bağ değişimleri HF teori düzeyinde elde edilmiş olup merkez benzen halkasında ki bağ değişimi kenar benzen halkasında ki bağ değişimden daha büyüktür.

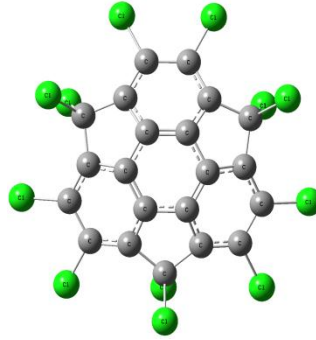


Şekil 4.9: 2Cl_a bileşiği optimize edilmiş geometrisi



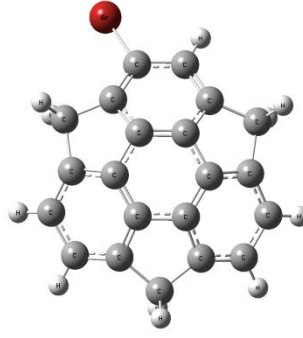
Şekil 4.10: 2Clb bileşiği optimize edilmiş geometrisi

12 Cl atomunun sumanene katılmasıyla elde edilen yapı (12Cl) (Şekil 4.11) ve düzlemsel geçiş yapısının geometrik parametreleri Tablo B.23'te verilmiş olup en kısa bağ uzunlukları ve en yüksek bağ değişimi değerleri HF metoduyla yapılan hesaplamalarda görülmüştür. Diğer bileşiklerde olduğu gibi merkez benzen halkasında ki bağ değişimi kenar benzen halkasından daha büyüktür.



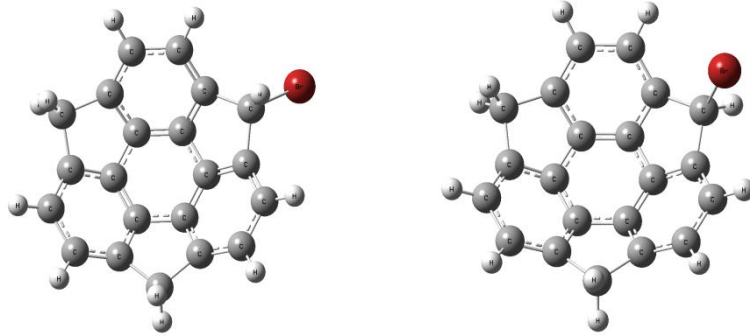
Şekil 4.11: 12Cl bileşiği optimize edilmiş geometrisi

Çalışmada Sumanene Br atomunun katılması ile elde edilen yapıların kase yapıları ve düzlemsel geçiş yapıları çeşitli teori seviyelerinde gerçekleştirilmiştir. İlk olarak 1 Br atomunun Sumanenin “rim” C atomuna katılması ile elde edilen yapı (1Bra) (Şekil 4.12) ve düzlemsel geçiş yapısının RB3LYP/6-31G(d,p), RB3LYP/6-31+G(d,p), RX3LYP/6-31G(d,p), RX3LYP/6-31+G(d,p), RHF/6-31G(d,p) ve RHF/6-31+G(d,p) seviyelerinde konformasyon geometrileri hesaplanmıştır. Elde edilen geometrik parametreler sırasıyla Tablo B.25 ve Tablo B.26'da verilmiştir. HF/6-31G(d) düzeyinde yapılan hesaplamalarda en kısa bağ uzunlukları elde edilmiştir. En yüksek bağ değişimleri yine bu seviyede gerçekleştirilen hesaplamalardan elde edilmiştir. Merkezde ki benzen halkasında meydana gelen bağ değişimleri kenar benzen halkasından daha büyüktür. Sumanenle benzer şekilde r2 ve r3 bağ uzunlukları r1a'nın bağ uzunluğuna yakın değerler göstermiştir.



Şekil 4.12: 1Bra Bileşğinin Optimize Edilmiş Geometrisi

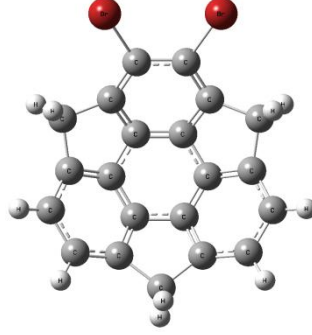
1 Br atomunun benzilik pozisyonda ki C atomuna sumanenin sırasıyla konveks (1Brb1) ve konkav (1Brb2) taraflardan katılımıyla elde edilen bileşikler (Şekil 4.13) ve 1 Cl atomunun benzilik C atomuna katılmasından elde edilen düzlemsel geçiş yapısı için belirtilen teori düzeylerinde yapılan hesaplamalarında beklenen şekilde HF teori düzeyinde en kısa bağ uzunlukları ve en yüksek bağ değışimleri elde edilmiştir. Merkez benzen halkasındaki bağ değışimi kenar benzen halkasından daha yüksek bağ değışim değeri göstermiştir.



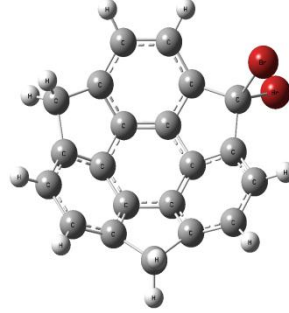
Şekil 4.13: 1Brb1 ve 1Brb2 bileşikleri optimize geometrileri

2 Br atomunun kenar benzen halkasında “rim” C atomuna katılmasıyla elde edilen bileşik (2Bra) (Şekil 4.14) ve düzlemsel geçiş yapısı için belirtilmiş teori düzeylerinde elde edilen geometrik parametreler Tablo B.30’de verilmiştir. Tüm bağ uzunlukları için en kısa değeri HF teori düzeyinde hesaplanmıştır. En yüksek bağ değışimleri HF teori düzeyinde elde edilmiş, merkez benzen halkasında ki bağ değışimi bütün teori düzeylerinde kenar benzen halkasında elde edilen bağ değışimden yüksek değeri göstermiştir. 2 Br atomunun Benzilik C atomuna katılması (2Brb) (Şekil 4.15) ile yine tutarlı sonuçlar elde edilmiş olup en kısa bağ uzunlukları ve en yüksek bağ değışimleri HF teori düzeyinde elde edilmiştir. Merkez ben-

zen halkasında ki bağ değışimi kenar benzen halkasında ki bağ değışimden daha büyüktür.

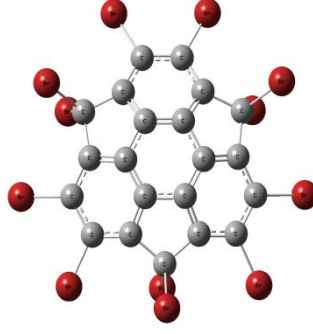


Şekil 4.14: 2Bra bileşğinin optimize edilmiş geometrisi



Şekil 4.15: 2Brb bileşğinin optimize edilmiş geometrisi

12 Br atomunun sumanene katılmasıyla elde edilen yapı (12Br) (Şekil 4.16) ve düzlemsel geçiş yapısının geometik parametreleri Tablo B.34'te verilmiş olup R3b dışında ki en kısa bağ uzunlukları ve en yüksek bağ değışimi değerleri HF metoduyla yapılan hesaplamalarda görülmüştür. R3b için en yüksek bağ uzunluğu HF teori düzeyinde en kısa bağ uzunluğu X3LYP teori düzeyinde elde edilmiştir. Diğer bileşiklerde olduğu gibi merkez benzen halkasında ki bağ değışimi kenar benzen halkasından daha büyüktür.



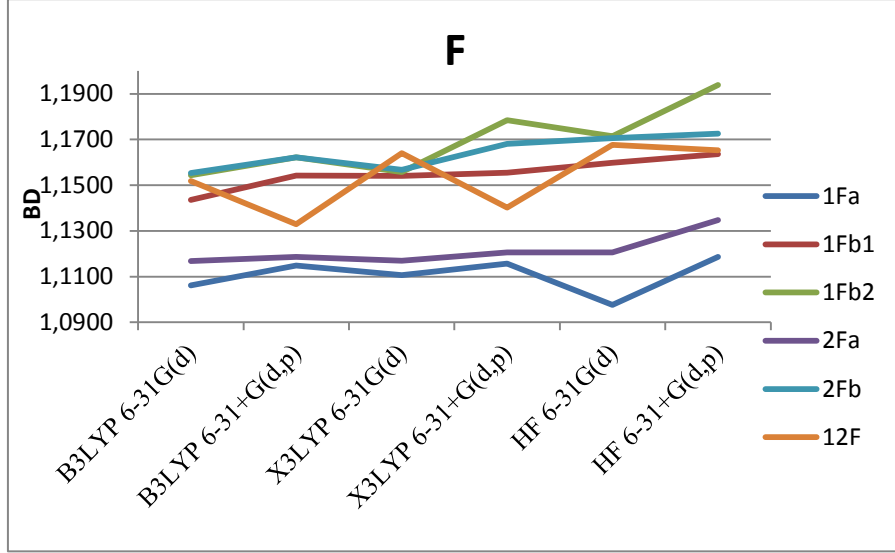
Şekil 4.16: 12Br bileşiğinin optimize edilmiş geometrisi

Elde edilen tüm bileşikler için yapılan hesaplamalarda en kısa bağ uzunlukları HF teori düzeyinde elde edilmiş olup en yüksek bağ değişimleri yine bu seviyede hesaplanmıştır.

Yapılan tüm hesaplamalarda kase yapıdan düzlemsel yapıya geçerken merkez (r1a ve r1b) ve yan (r2) bağ uzunlukları büzülürken, kenar bağ uzunlukları (r3a, r3b, r4) uzamıştır. Merkez bağ uzunluklarının daralması ve kenar bağ uzunluklarının uzaması, kase yapısından düzlemsel geçiş durumuna geçerken oluşan gerilme enerjisinden kaynaklanmaktadır. Yine tüm moleküller için belirlenen teori seviyelerinde gerçekleştirilen hesaplamalarda merkez altı üyeli halkada ki bağ değişimi geçiş yapısında kase formundan daha düşük çıkmıştır. Buna karşılık kaseden düzlemsel yapıya geçerken kenar altı üyeli halkanın bağ değişiminde önemli bir artış gözlenmiştir.

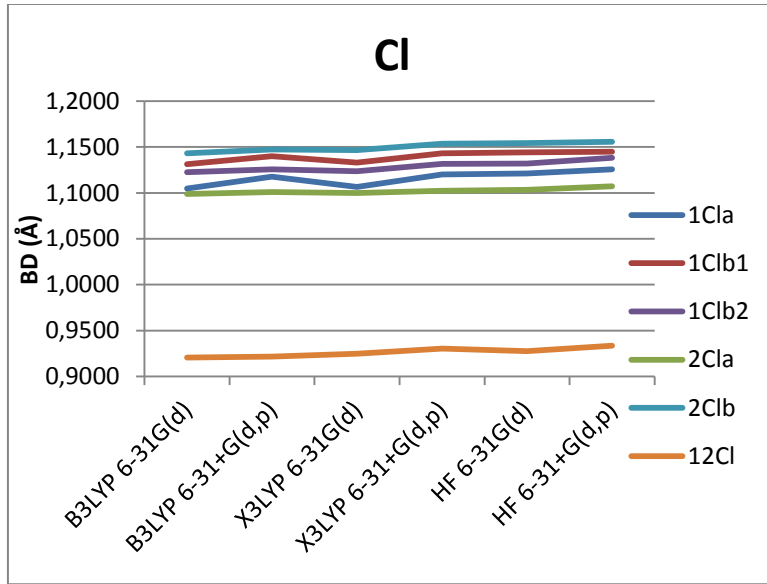
4.2. Kase Derinliği

F katılarak elde edilen bileşikler için en düşük kase derinliği 1Fa bileşiğinde elde edilirken, en derin kase yapısı 1Fb2 molekülü için HF 6-31+G(d,p) seviyesinde elde edilmiştir. 1Fa ve 2Fa bileşikleri her teori seviyesi için diğer bileşiklerden düşük kase derinliği göstermiştir. F katılan sumanen bileşiğinin çeşitli teori düzeyleri ile elde edilen kase derinliği Şekil 1.17'de gösterilmiştir.



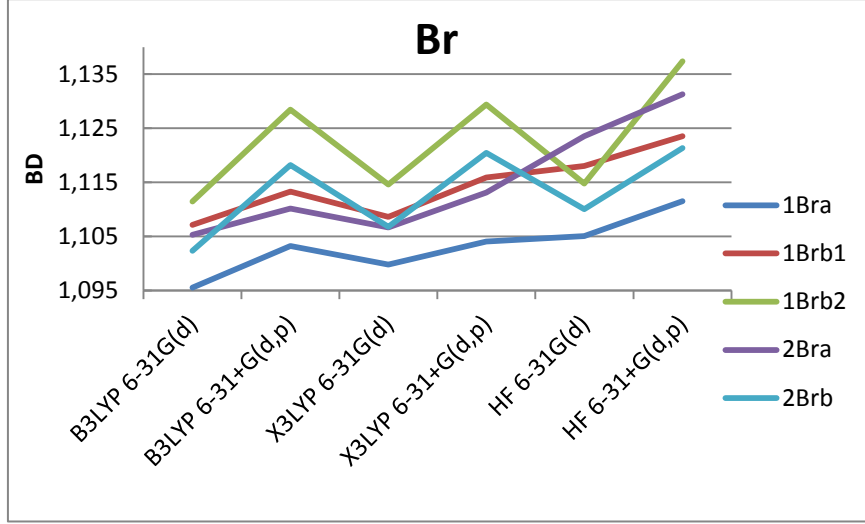
Şekil 4.17: F katılarak elde edilen bileşik için kase derinlikleri

Cl katılarak elde edilen bileşikler için en düşük kase derinliği 12Cl bileşiğinde, en yüksek kase derinliği 2Clb bileşiğinde elde edilmiştir. 12Cl bileşiği tüm bileşiklerden oldukça düşük kase derinliği yapısına sahip olup diğer bileşikler yaklaşık benzer sonuçlar göstermiştir (Şekil 4.18).



Şekil 4.18: Cl katılarak elde edilen bileşikler için kase derinlikleri

Br katılarak elde edilen bileşikler için en düşük kase derinlikleri 1Bra bileşiğinde elde edilmiştir. En yüksek kase derinliği 1Brb2 bileşiği için HF/6-31+G(d,p) seviyesinde elde edilmiştir (Şekil 4.19).



Şekil 4.19: Br katılarak elde edilen bileşikler için kase derinliği

4.3. Kase Devrilmesi Bariyer Enerjisi

Kase devrilmesi bariyer enerjisi bazı π -bowlların karakteristik özellikleridir. Bu özellik koranulen için yoğun bir şekilde çalışılmıştır. Daha önce yapılmış olan çalışmalarda olduğu gibi kase devrilmesi enerjisi optimize edilmiş kase yapı ile düzlemsel geçiş yapısı arasındaki enerji farklılığından hesaplanmıştır [11]. Optimize edilmiş kase yapılar için sanal frekans değeri 0, düzlemsel geçiş yapısı için sanal frekans değeri 1 olması gerekmektedir [8]. Hesaplamalarda kase yapı ve düzlemsel geçiş yapısı için sanal frekans değerleri kontrol edilmiştir.

Daha önce yapılmış çalışmalarda Sumanen için B3LYP/cc-pVTZ//B3LYP/cc-pVDZ seviyelerinde inversiyon bariyer enerjisi 16.9 kkal/mol olarak elde edilmiştir [3]. Diğer taraftan deneysel olarak kase devrilmesi enerjisi kullanılan solvante bağlı olarak 19.6 kkal/mol ile 20.4 kkal/mol aralığında hesaplanmıştır [11].

Bu çalışmada sumanen için ve sumanenin çeşitli karbon atomlarına 1,2 ve 12 halojen (F, Cl, Br) atomları eklenerek elde edilmiş yapıların belirlenen seviyelerde (RB3LYP/6-31G(d,p), RB3LYP/6-31+G(d,p), RX3LYP/6-31G(d,p), RX3LYP/6-31+G(d,p), RHF/6-31G(d,p) ve RHF/6-31+G(d,p)) geometrik konformasyonları hesaplanarak bariyer enerjileri hesaplanmıştır.

İlk olarak Sumanen için hesaplanmış kase devrilmesi bariyer enerjileri Tablo 21’de gösterilmiştir. En yüksek bariyer enerjisi HF/6-31+G(d,p) seviyesinde 18,9 kkal/mol olarak hesaplanmıştır. En kararlı yapı 16,4 kkal/mol bariyer enerji değeriyle B3LYP/6-31G(d) seviyesinde elde edilmiştir.

1F atomunun sumanenin “rim” C atomuna katılmasıyla elde edilen bileşiğin en yüksek kase devrilmesi enerji değerleri HF metodu ile yapılan hesaplamalardan elde edilmiştir. En düşük enerji değeri 16,5 kkal/mol ve en yüksek enerji değeri 18,9 kkal/mol olarak sırasıyla HF/6-31G(d) ve HF/6-31+G(d,p) seviyelerinde elde edilmiştir (Tablo A.2). 1 F atomun sumanenin benzilik karbon atomuna katılmasıyla elde edilen yapıda tüm seviyelerde ki hesaplamalarda kase devrilmesi bariyer enerjisinin arttığı görülmüştür.(Tablo A.3, TabloA.4) 1 F atomunun sumanenin konveks tarafından katılmasıyla elde edilen bileşik için en yüksek bariyer enerjisi HF/6-31+G(d,p) seviyesinde (20,7 kkal/mol) ve en düşük değeri B3LYP/6-31G(d) seviyesinde (18,0 kkal/mol) hesaplanmıştır. Bu değerler 1F atomunun sumanenin konkav tarafından katılıyla elde edilmiş bileşik için en yüksek bariyer enerjisi yine HF/6-31+G(d,p) seviyesinde (19,6 kkal/mol), en düşük bariyer enerji değeri (16,9 kkal/mol) B3LYP/6-31G(d) seviyesinde elde edilmiştir. 2F atomunun sumanenin “rim” C atomuna ve benzilik karbon atomuna katılmasıyla elde edilen yapı benzer sonuçlar vermiş, bariyer ener-

jileri artmış, en düşük bariyer enerjisi “rim” pozisyonu ve benzilik c atomu için sırasıyla 16,3 kkal/mol ve 17,7 kkal/mol olarak B3LYP/6-31G(d) seviyesinde, en yüksek bariyer enerjileri ise 18,9 kkal/mol ve 20,5 kkal/mol olarak HF/6-31+G(d,p) seviyesinde hesaplanmıştır.

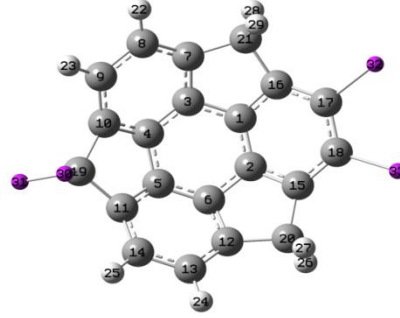
Cl atomu katılarak elde edilen bileşikler için belirlenen seviyelerde yapılmış hesaplarda en yüksek bariyer enerjisi tüm bileşikler için HF/6-31+G(d,p) seviyesinde, en düşük bariyer enerjisi ise B3LYP/6-31G(d) seviyesinde elde edilmiştir. 1 Cl atomunun sumanenin “rim” C atomuna katılmasıyla elde edilmiş bileşik için bariyer enerji değerleri Tablo A.8’de verilmiş olup en yüksek enerji değeri 19,0 kkal/mol en düşük bariyer enerji değeri ise 16,5 kkal/mol olarak hesaplanmıştır. 1 Cl atomunun benzilik C atomuna katılmasıyla elde edilen bileşik için kase devrilmesi bariyer enerjileri Tablo A.9 ve Tablo A.10’da verilmiştir. Konkav tarafta bulunan Cl atomu için en yüksek bariyer enerjisi değeri 20,0 kkal/mol ve en düşük bariyer enerjisi değeri 17,3 kkal/mol olarak elde edilmiştir. Konkav taraftan katılan Cl atomu ile elde edilen bileşik için en yüksek ve en düşük bariyer enerji değerleri sırasıyla 19,7 kkal/mol ve 17,6 kkal/mol olarak hesaplanmıştır. 2 Cl atomunun “rim” C atomuna ve benzilik karbon atomuna katılmasıyla elde edilen bileşikler için belirlenen enerji seviyelerinde hesaplanan bariyer enerjisi değerleri sırasıyla Tablo a.12 ve Tablo A.13’te verilmiştir. “rim” C atomuna katılan Cl bileşiği için en yüksek ve en düşük kase devrilmesi bariyer enerji değerleri sırasıyla 19,2 kkal/mol ve 16,8 kkal/mol aynı şekilde benzilik C atomuna katılan Cl atomlarıyla elde edilen bileşik için hesaplanan en yüksek bariyer enerjisi 20,1 kkal/mol ve en düşük bariyer enerjisi 17,7 kkal/mol’dür. 12 Cl atomunun sumanen bileşiğine katılmasıyla elde edilmiş yapıda bariyer enerji değerleri sumanen bileşiği için elde edilen enerji değerlerinden oldukça düşüktür. Bu Bileşik için en yüksek bariyer enerjisi 14,2 kkal/mol olarak hesaplanırken en düşük kase devrilmesi bariyer enerjisi değeri 13,4 kkal/mol olarak hesaplanmıştır.

1 Br atomunun “rim” C atomuna katılmasıyla elde edilmiş bileşik için hesaplanan bariyer enerjileri Tablo A.14’de verilmiştir. En yüksek bariyer enerjisi benzer şekilde HF/6-31+G(d,p) seviyesinde 18,8 kkal/mol ve en düşük bariyer enerjisi 16,7 kkal/mol olup B3LYP/6-31G(d) seviyesinde hesaplanmıştır. Benzilik C atomuna konkav taraftan katılan Br için bariyer enerjileri (Tablo A.15) en yüksek HF/6-31+G(d,p) seviyesinde (19,4 kkal/mol) en düşük B3LYP/6-31G(d) seviyesinde (17,5 kkal/mol) benzer şekilde konkav taraftan katılan Br için en yüksek ve en düşük enerji bariyerleri sırasıyla 22,1 kkal/mol ve 18,1 kkal/mol olarak HF/6-31+G(d,p) seviyesinde ve B3LYP/6-31G(d) seviyesinde elde edilmiştir. 2 Br atomunun “rim” C atomuna katılmasıyla ve benzilik C atomuna katılmasıyla elde edilen bileşikler için en yüksek bariyer enerji değerleri sırasıyla 19,0 kkal/mol ve 20,8 kkal/mol olup HF/6-31+G(d,p) seviyesinde, en düşük bariyer enerjileri yine sırasıyla 17,3

kkal/mol ve 18,4 kkal/mol olup B3LYP/6-31G(d) seviyesinde hesaplanmıştır. Belirlenen seviyelerde yapılan hesaplamalar için elde edilmiş kase devrilmesi bariyer enerji değerleri Tablo A.17 ve Tablo A.18’de sunulmuştur. 12 Br atomunun sumanen bileşiğindeki H atomları yerine katılmasıyla elde edilen bileşikler için belirlenen teori düzeylerinde yapılan hesaplamalarda kase devrilmesi bariyeri değerleri (Tablo A.19) düşmüş ve diğer hesaplamalardan farklı olarak en yüksek bariyer enerjisi değeri X3LYP 6-31G(d) seviyesinde (17,8 kkal/mol) elde edilirken en düşük HF/6-31+G(d,p) seviyesinde (12,7 kkal/mol) hesaplanmıştır.

4.4. IR Spektroskopik Analiz

Şekil 64’te gösterilen numaralandırılmaya dayanarak titreşim hareketleri incelenmiştir. İlgili şekilde 30, 31, 32 ve 33 numaralı H yerine, çeşitli sayıda F, Cl ve Br atomları eklenmiştir.



Şekil 4.20: Numaralandırılan sumanen molekülü

Sumanen molekülü için teorik titreşim sayısı $3N-6$ bağıntısı kullanıldığında 33 atoma sahip olduğundan 93 titreşim bandı elde edilir. Yapılan teorik hesaplamalarda sumanen molekülü beklenildiği gibi için 93 adet absorpsiyon bandı elde edilmiştir.

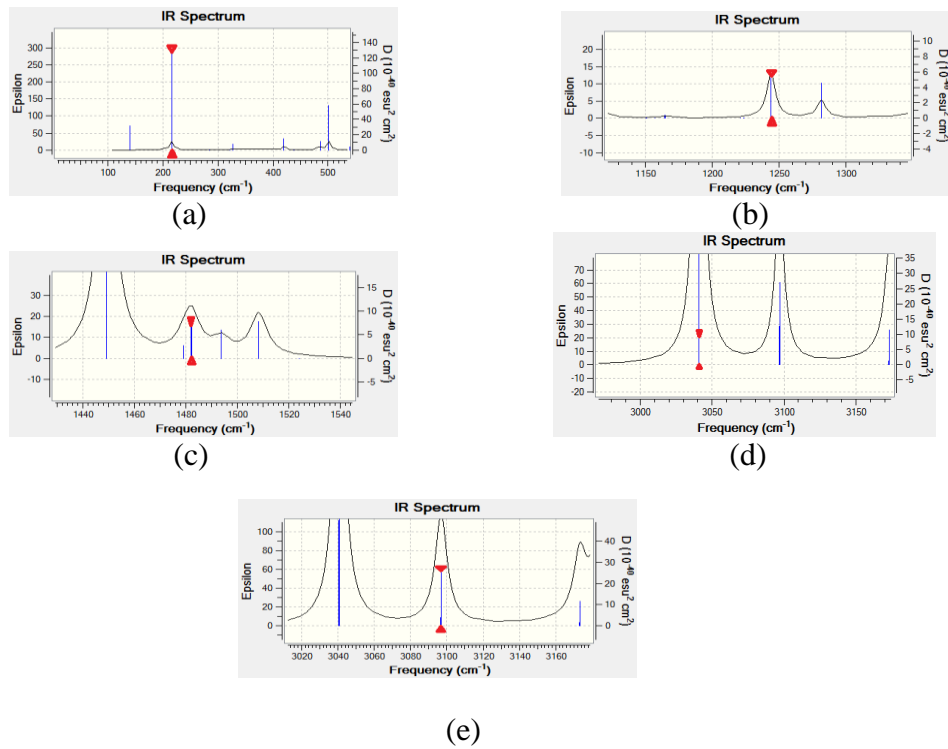
Tablo 4.1: Sumanen bileşiği benzilik C atomlarına bağlı H atomlarında ($H_{28}C_{19}H_{29}$, $H_{30}C_{20}H_{31}$ ve $H_{32}C_{21}H_{33}$) titreşim hareketleri

Titreşim Hareketi	Teori Sevillerinde Titreşim Frekansı (cm^{-1})					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6-31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
Salınma	216.03	215.71	216.56	215.96	231.37	230.83
Burkulma	1157.45	1145.15	1159.25	1147.02	1264.93	1255.38
Sallanma	1243.88	1208.64	1223.23	1238.03	1328.40	1318.54
Makaslama	1482.07	1456.60	1484.64	1458.25	1609.32	1588.89
Simetrik Gerilme	3040.83	3036.65*	3046.02	3041.08*	3215.43	3199.38
Antisimetrik Gerilme	3096.98	3093.33	3102.10	3097.32	3268.19	3252.55

*Titreşim hareketi yalnızca $H_{28}C_{19}H_{29}$ atomlarında görülmüştür.

B3LYP 6-31G(D) seviyesinde gerçekleştirilen hesaplamada benzilik C atomlarına bağlı H atomlarında ($H_{28}C_{19}H_{29}$, $H_{30}C_{20}H_{31}$ ve $H_{32}C_{21}H_{33}$) $216,03\ cm^{-1}$

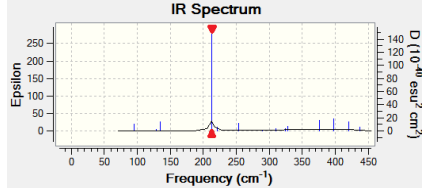
dalga boyunda benzilik karbon atomuna bağlı hidrojen atomlarının salınma (rocking) titreşim hareketi yaptığı gözlenmiştir (Şekil 4.21 (a)).1157,45 cm^{-1} dalga boyunda burkulma (twisting) titreşim hareketi gözlenmiştir. 1243,88 cm^{-1} dalga boyunda (Şekil 4.21 (b)) tüm hidrojen atomlarında sallanma (wagging) titreşim hareketi gözlenmiştir. 1482,07 cm^{-1} dalga boyunda (Şekil 63 (c)) makaslama (scissoring) titreşim hareketi, 3040,83 cm^{-1} dalga byounda (Şekil 4.21 (d)) simetrik gerilme , 3096,98 cm^{-1} dalga boyunda (Şekil 4.21 (e)) asimetrik gerilme titreşim hareketi yaptığı gözlenmiştir. Sumanen bileşiği için tüm teori seviyelerinde gözlenen titreşim hareketleri ve dalga boyları Tablo 4.1’de verilmiştir.



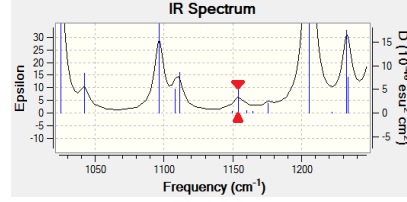
Şekil 4.21: Sumanen bileşiği için B3LYP 6-31g(d) seviyesinde IR spektrumları (a) salınma, (b) sallanma, (c) makaslama, (d) simetrik gerilme, (e) anti simetrik gerilme titreşim hareketleri

Sumanen bileşiğinde “rim” C atomuna katılan 1 F atomu için B3LYP 6-31G(D) seviyesinde gerçekleştirilen hesaplamada benzilik C atomlarına bağlı H atomlarında ($\text{H}_{28}\text{C}_{19}\text{H}_{29}$, $\text{H}_{30}\text{C}_{20}\text{H}_{31}$ ve $\text{H}_{32}\text{C}_{21}\text{H}_{33}$) 212,74 cm^{-1} dalga boyu (Şekil 4.22 (a)) dalga boyunda salınma hareketi gözlenmiştir. Aynı teori seviyesinde 1153,88 cm^{-1} dalga boyunda (Şekil 4.22 (b)) burkulma titreşim hareketi, 1232,32 cm^{-1} dalga boyunda (Şekil 4.22 (c)) sallanma, 1505,62 cm^{-1} dalga boyunda (Şekil 4.22 (d)) makaslama titreşim hareketi gözlenmiştir. 3041,80 cm^{-1} , 3043,69 cm^{-1} ve

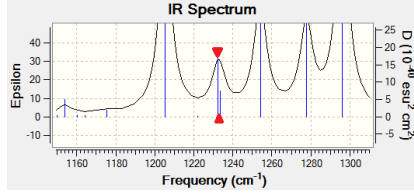
3047,83 cm^{-1} dalga boylarında (Şekil 4.23 (a)) benzilik karbon atomuna bağlı hidrojen atomlarında sırasıyla simetrik gerilme titreşim hareketi gözlenmiştir. Benzer şekilde 3097,92 cm^{-1} , 3100,17 cm^{-1} ve 3101,60 cm^{-1} dalga boylarında (Şekil 4.23 (b)) yine her benzilik C atomuna bağlı hidrojen atomlarında sırasıyla asimetrik gerilme titreşim hareketi gözlenmiştir. Belirlenen diğer teori düzeylerinden elde edilen hesaplamalarda görülen titreşim hareketleri ve dalga boyları Tablo 4.2’de gösterilmiştir.



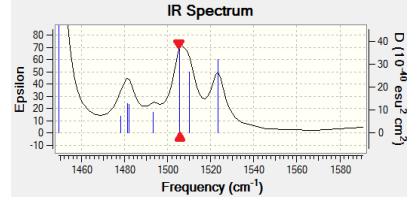
(a)



(b)

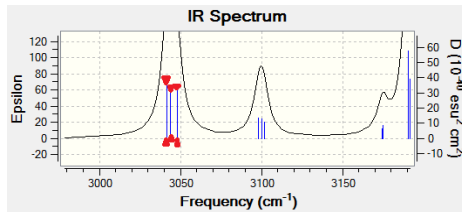


(c)

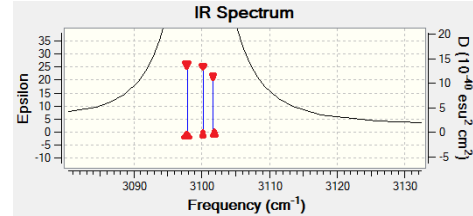


(d)

Şekil 4.22: 1Fa bileşiği için B3LYP 6-31g(d) seviyesinde IR spektrumları (a) salınma, (b) burkulma, (c) sallanma, (d) makjaslama titreşim hareketleri



(a)



(b)

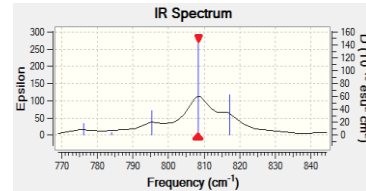
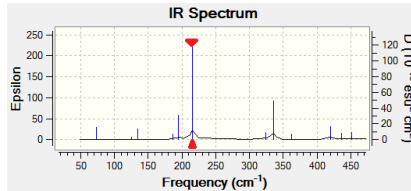
Şekil 4.23: 1Fa bileşiği için B3LYP 6-31g(d) seviyesinde IR spektrumları (a) simetrik gerilme, (b) antisimetrik gerilme titreşim hareketleri

Tablo 4.2: 1Fa bileşiği benzilik c atomlarına bağlı h atomlarında ($H_{28}C_{19}H_{29}$, $H_{30}C_{20}H_{31}$ ve $H_{32}C_{21}H_{33}$) titreşim hareketleri

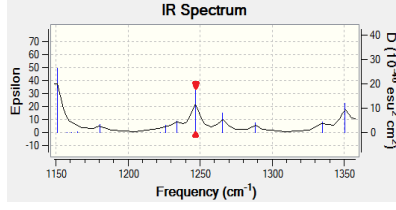
Titreşim Hareketleri	Teori Sevilere Titreşim Frekansı (cm^{-1})					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6-31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
Salınma	213.74	212.36	213.49	213.05	212.75	229.64
Burkulma	1153.88	1150.11	1162.33	1147.03	1160.35	1251.69
Sallanma	1232.32	1222.76	1235.89	1245.55	1233.76	1383.71
Makaslama	1505.62	1458.93	1483.74	1458.05	1481.54	1598.33
Simetrik Gerilme	3043.69*	3044.66*	3048.97*	3044.04*	3041.77*	3200.28*
Antisimetrik Gerilme	3100.17*	3098.97*	3105.27*	3100.71*	3097.81*	3253.50*

*Titreşim hareketi yalnızca $H_{30}C_{20}H_{31}$ atomlarında görülmüştür.

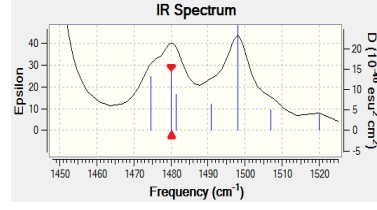
Sumanen bileşiğinin “rim” 6 üyeli halkasına 1 adet Cl atomu katılmasıyla elde edilen bileşik için B3LYP 6-31g(d) teori seviyesinde yapılan hesaplamada benzilik C atomlarına bağlı H atomlarında ($H_{28}C_{19}H_{29}$, $H_{30}C_{20}H_{31}$ ve $H_{32}C_{21}H_{33}$) $215,86\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu ve $808,44\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda (Şekil 4.24) salınma titreşim hareketi, $1246,62\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda sallanma (Şekil 4.25(a)), $1480,13\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda (Şekil 4.25 (b)) makaslama titreşim hareketi gözlenmiştir. $3042,54\text{ cm}^{-1}$, $3044,65\text{ cm}^{-1}$ ve $3049,01\text{ cm}^{-1}$ dalga boylarında (Şekil 4.26 (a)) benzilik karbon atomuna bağlı hidrojen atomları için sırayla simetrik gerilme, $3098,44\text{ cm}^{-1}$, $3101,25\text{ cm}^{-1}$ ve $3103,66\text{ cm}^{-1}$ dalga boylarında (Şekil 4.26 (b)) benzer şekilde benzilik C atomlarına bağlı hidrojen atomlarında sırası ile antisimetrik gerilme titreşim hareketi gözlenmiştir.



Şekil 4.24: 1ClA bileşiği B3LYP 6-31g(d) seviyesinde salınma titreşim hareketi gözlenen IR spektrumları

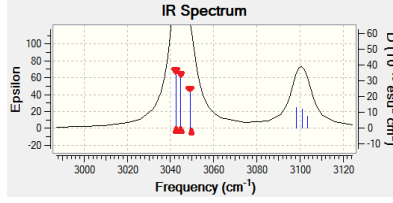


(a)

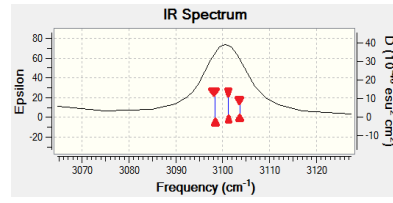


(b)

Şekil 4.25: 1ClA bileşiği için B3LYP 6-31g(d) seviyesinde IR spektrumları (a) sallanma, (b) makaslama titreşim hareketleri



(a)



(b)

Şekil 4.26: 1ClA bileşiği için B3LYP 6-31g(d) seviyesinde IR spektrumları (a) simetrik gerilme, (b) antisimetrik gerilme titreşim hareketleri

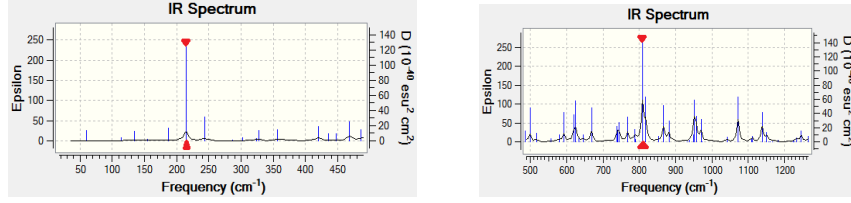
Tablo 4.3 : 1ClA Bileşiği bileşiği benzilik C atomlarına bağlı H atomlarında ($H_{28}C_{19}H_{29}$, $H_{30}C_{20}H_{31}$ ve $H_{32}C_{21}H_{33}$) titreşim hareketleri

Titreşim Ha- reketleri	Teori Sevilinde Titreşim Frekansı (cm ⁻¹)					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6-31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6- 31+G(d,p)
Salınma	215.86	214.83	216.54	215.43	232.32	231.63
Burkulma	1157.88	1147.08	1163.17	1154.01	1268.23	1258.42
Sallanma	1233.86	1214.33	1228.32	1224.41	1330.50	1322.19
Makaslama	1480.13	1457.08	1482.58	1458.91	1608.10	1588.86
Simetrik Ge- rilme	3044.45*	3043.80*	3049.90*	3044.38*	3216.91*	3200.66*
Antisimetrik Gerilme	3101.25*	3098.62*	3106.33*	3101.18*	3269.89*	3256.85*

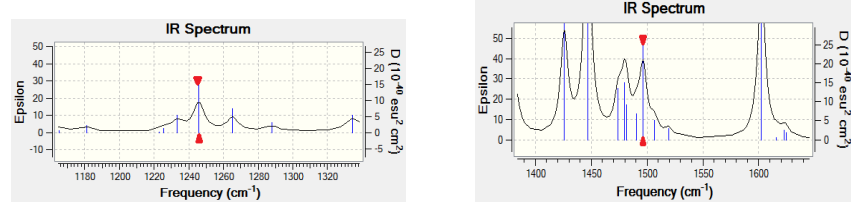
* Titreşim hareketi yalnızca $H_{30}C_{20}H_{31}$ atomlarında görülmüştür.

“rim” 6 üyeli halkaya 1Br katılmasıyla elde edilen sumanen bileşiğinde B3LYP 6-31G(D) teori seviyesinde yapılan hesaplamada benzilik C atomlarına bağlı H atomlarında ($H_{28}C_{19}H_{29}$, $H_{30}C_{20}H_{31}$ ve $H_{32}C_{21}H_{33}$) 214,59 cm⁻¹ dalga boyunda ve 808,96 cm⁻¹ dalga bo-

yunda (Şekil 4.27) salınma titreşim hareketi, $1160,51 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda burkulma titreşim hareketi, $1245,78 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda (Şekil 4.28 (a)) sallanma titreşim hareketi, $1496,56 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda (Şekil 4.28 (b)) makaslama titreşim hareketi gözlenmiştir. $3042,52 \text{ cm}^{-1}$, $3044,57 \text{ cm}^{-1}$ ve $3048,93 \text{ cm}^{-1}$ dalga boylarında (Şekil 4.29 (a)) benzilik C atomuna bağlı H atomlarında sırasıyla simetrik gerilme aynı şekilde $3098,38 \text{ cm}^{-1}$, $3101,58 \text{ cm}^{-1}$ ve $3102,76 \text{ cm}^{-1}$ dalga boylarında (Şekil 4.29 (b)) sırasıyla antisimetrik gerilme titreşim hareketi gözlenmiştir.

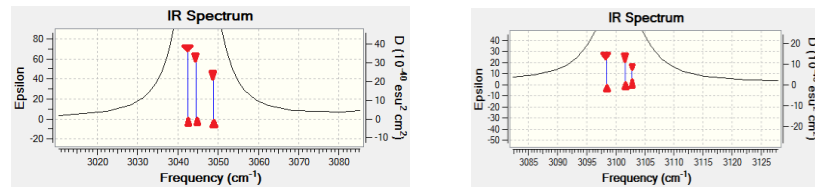


Şekil 4.27: 1Bra bileşiği B3LYP 6-31g(d) seviyesinde salınma titreşim hareketi gözlenen IR spektrumları



(a) (b)

Şekil 4.28: 1Bra bileşiği için B3LYP 6-31g(d) seviyesinde IR spektrumları (a) sallanma, (b) makaslama titreşim hareketleri



(a) (b)

Şekil 4.29: 1Bra bileşiği için B3LYP 6-31g(d) seviyesinde IR (a) simetrik gerilme, (b) antisimetrik gerilme titreşim hareketleri

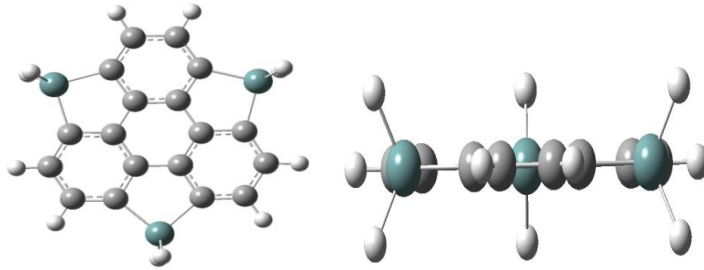
Tablo 4.4: 1Bra Benzilik C atomlarına bağlı H atomlarında ($H_{28}C_{19}H_{29}$, $H_{30}C_{20}H_{31}$ ve $H_{32}C_{21}H_{33}$) bileşiği titreşim hareketleri

Titreşim Hareketleri	Teori Sevilerinde Titreşim Frekansı (cm^{-1})					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6-31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
Salınma	216.03	215.71	216.56	215.96	231.37	230.83
Burkulma	1157.45	1145.15	1159.25	1147.02	1264.93	1255.38
Sallanma	1243.88	1208.64	1223.23	1238.03	1328.40	1318.54
Makaslama	1482.07	1456.60	1484.64	1458.25	1609.32	1588.89
Simetrik Gerilme	3040.83*	3044.43*	3046.02*	3041.08*	3215.43*	3200.77*
Antisimetrik Gerilme	3096.98*	3098.08*	3102.10*	3097.32*	3269.80*	3254.02*

* Titreşim hareketi yalnızca $H_{30}C_{20}H_{31}$ atomlarında görülmüştür.

4.5 Trigermasumanen

Sumanen bileşiğine ait benzilik karbon atomları yerine Germanyum atomlarının yerleştirilmesi ile trigermasumanen bileşiği elde edilmiş, YFT metodu kullanılarak RB3LYP/6-31G(d,p), RB3LYP/6-31+G(d,p), RX3LYP/6-31G(d,p), RX3LYP/6-31+G(d,p), RHF/6-31G(d,p) ve RHF/6-31+G(d,p) seviyelerinde hesaplamaları yapılmıştır. Daha önce yapılan teorik ve hesapsal çalışmalarda olduğu gibi trigermasumanen bileşiğinin konformasyon optimizasyonu ile düzlemsel bir yapı elde edilmiş olup, “kase” yapı elde edilememiştir. Trigermasumanenin optimize geometrileri önden ve yandan görünüşleri Şekil 4.30’ da gösterilmiştir.



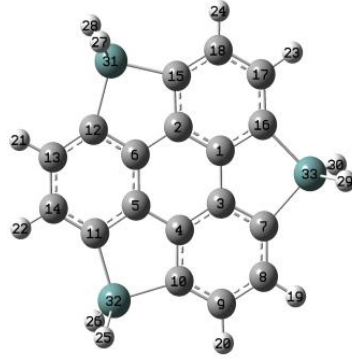
Şekil 4.30: Trigermasumanen bileşiği önden ve yandan görünen optimize geometrileri

Trigermasumanen bileşiğinin optimize edilmiş geometrisine ait geometrik parametreler Tablo 4.5’te verilmiştir. En kısa bağ uzunlukları HF metodu ile yapılan

hesaplamalarda elde edilmiş olup r1b için en kısa değer (1.4483) X3LYP 6-31G(d) seviyesinde yapılan hesaplamada elde edilmiştir. Merkez benzen halkasında ki bağ uzunluğu değişimi kenar benzen halkasından daha fazladır. Merkez benzen halkası ve kenar benzen halkasında en yüksek bağ değişimleri HF metodu ile yapılan hesaplamalarda elde edilmiştir.

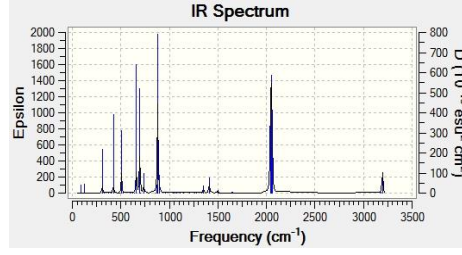
Tablo 4.1: Trigermasumanenin geometrik parametreleri

Seviye	r1a	r1b	r2	r3a	r3b	r4	$\Delta 1$	$\Delta 2$
B3LYP/6-31G(d)	1.3975	1.4491	1.4091	1.3922	1.9554	1.4163	0.0516	0.0189
B3LYP/6-31+G(d,p)	1.3986	1.4493	1.4094	1.3934	1.9541	1.4178	0.0507	0.0192
X3LYP/6-31G(d)	1.3967	1.4483	1.4083	1.3914	1.9543	1.4154	0.0516	0.0187
X3LYP/6-31+G(d,p)	1.3978	1.4488	1.4085	1.3926	1.9530	1.4170	0.0510	0.0192
HF/6-31G(d)	1.3810	1.4535	1.3994	1.3811	1.9538	1.4066	0.0725	0.0256
HF/6-31+G(d,p)	1.3822	1.4538	1.3995	1.3826	1.9529	1.4081	0.0716	0.0259



Şekil 4.31: Numaralandırılan trigermasumanen molekülü

Trigermasumanen için B3LYP 6-31G(d) düzeyinde yapılan hesaplamadan elde edilen IR spekturum grafiği Şekil 4.32’de verilmiş olup benzilik Ge atomlarına bağlı H atomlarında ($H_{27}Ge_{31}H_{28}$, $H_{25}Ge_{32}H_{26}$ ve $H_{29}Ge_{33}H_{30}$) 484.43 cm^{-1} dalga boyunda sallanma, 641.09 cm^{-1} dalga boyunda burkulma, 696.98 cm^{-1} dalga boyunda salınma, 883.55 cm^{-1} dalga boyunda makaslama, 2049.93 cm^{-1} dalga boyunda simetrik gerilme ve 2049.93 cm^{-1} dalga boyunda asimetric gerilme hareketi gözlenmiştir. Diğer teori seviyelerinde yapılan hesaplamalardan elde edilen titreşim hareketi dalga boyları Tablo 4.6’da verilmiştir.



Şekil 4.32: Trigermasumanen bileşiği B3LYP 6-31(G) seviyesi titreşim spektrumu

Tablo 4.2: Trigermasumanen Benzilik Ge atomlarına bağlı H atomlarında ($H_{27}Ge_{31}H_{28}$, $H_{25}Ge_{32}H_{26}$ ve $H_{29}Ge_{33}H_{30}$) Titreşim Hareketleri

Titreşim Hareketleri	Teori Sevilinde Titreşim Frekansı (cm^{-1})					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6-31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
Salınma	242.61	241.88	238.85	243.42	254.84	258.01
Burkulma	282.79	276.85	282.52	277.37	301.11	296.48
Sallanma	656.93	657.2	656.91	658.9	667.95	670.56
Makaslama	877.92	879.99	876.75	823.83	956.44	961.94
Simetrik Gerilme	2047.72*	2228.94*	2034.04**	2224.39***	2154.57	2342.11
Antisimetrik Gerilme	2050.18*	2227.03*	2043.46**	2223.63***	2148.69	2327.24

*Titreşim hareketi yalnızca $H_{27}Ge_{31}H_{28}$ ve $H_{25}Ge_{32}H_{26}$ atomlarında görülmüştür.

** Titreşim hareketi yalnızca $H_{29}Ge_{33}H_{30}$ atomlarında görülmüştür.

*** Titreşim hareketi yalnızca $H_{27}Ge_{31}H_{28}$ atomlarında görülmüştür.

5. KAYNAKLAR

- [1] Çorman, M., “Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların Moleküler Baskılanmış Polimerler ile Ön-Deriştirilmesi ve Tayini”, Doktora Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı*, Ankara, (2014) .
- [2] Sun, Y., and Hou, X., “Bowl-Shaped Conjugated Polycycles”, *Chinese Chemical Letters*, 27, 1166-1174, (2016).
- [3] Priyakumar, U. D., and Sastry, G. N., “First Ab Initio And Density Functional Study On The Structure, Bowl-To-Bowl Inversion Barrier, And Vibrational Spectra Of The Elusive C_{3w}-Symmetric Buckybowl:Sumanene, C₂₁H₁₂”, *J. Phys. Chem*, 105, 4488-4494, (2001).
- [4] Amaya, T., Sakane, H., Nakata, T. And Hirao, T., “A Theoretical Study of the Bowl-to-bowl Inversion of Sumanene Derivatives”, *Pure Appl. Chem.*, 82 (4), 969-978, (2010).
- [5] Armamović, S., Armaković, S. J., Šetrajić, J. P., Jaćimovski, S. K., and Holodkov, V., “Sumanene And Its Adsorption Properties Towards CO, CO₂ And NH₃ Molecules”, *J Mol Model*, 20, 2170, (2014).
- [6] Tahmasebi, E., Biglari, Z., and Shakerzadeh, E., “Theoretical Insight Into The Impact Of Sumanene Functionalizationwith BH And NH Groups on Its Ozone Addition Features”, *Vacuum*, 136, 82-90, (2016).
- [7] Reisi-Vanani, A., Hamadian, M., & Kokhdan, S. N., “Functionalization Of The Sumanene By Nitrous Oxide: A Mechanistic Study”, *Computational and Theoretical Chemistry*, 1082, 49-57, (2016).
- [8] Reisi-Vanani, A. and Bahramian, S., “Diazomethane Addition to Sumanene as A Subfullerene Structure: A Theoretical Mechanistic Study”, *Computational and Theoretical Chemistry*, 1093, 40-47, (2016).
- [9] Reisi-Vanani, A., and Mehrdoust, S., “Effect Of Boron Doping in Sumanene Frame Toward Hydrogen Physisorption: A Theoretical Study”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 15254-15265, (2016).

- [10] Armaković, S., Armaković, S. J., Šetrajčić, J. P., “Hydrogen Storage Properties Of Sumanene”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 12190-12198, (2013).
- [11] Armaković, S., Armaković, S. J., Šetrajčić, J. P., and Šetrajčić, I. J., “Optical And Bowl-To-Bowl Inversion Properties Of Sumanene Substituted On Its Benzylic Positions; A DFT/TD-DFT Study”, *Chemical Physics Letters*, 578, 156-161, (2013).
- [12] Abbasoğlu, R., “Density Functional Theory Investigation Of Electrophilic Addition Reaction Of Bromine to Tricyclo[4.2.2.2] Dodeca-1,5-Diene”, *J Mol Model*, 15, 397-403, (2008).
- [13] Ngamsomprasert, N., Panda, G., Higashibayashi, S. And Sakurai, H., “Synthesis of Hydroxysumanene And Substituent Effect Of Hydroxy Group on Bowl Inversion Dynamics And Electronic Structure”, *Journal Of Organic Chemistry*, 81, 11978-11981, (2016).
- [14] Zhou, D., Gao, Y., Liu, B., Tan, Q., and Xu, B. “Synthesis of Silicon and Germanium-Containing Heterosumanenes via Rhodium-Catalyzed Cyclodehydrogenation of Silicon/Germanium–Hydrogen and Carbon–Hydrogen Bonds”, *Organic Letters*, 19, 4628-4631, (2017).
- [15] Tanikawa, T., Saito, M., Guo, J. D., Nagase, S. and Minoura, M., “Synthesis, Structures, And Optical Properties of Heterosumanenes Containing Group 14 Elements and Their Related Compounds”, *European Journal Of Organic Chemistry*, 7135-7142, (2012).
- [16] Dennington R, Keith T, Millam J, GaussView, Version 5, Semichem Inc., Shawnee Mission KS. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseri, (2009).
- [17] Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson G A, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery J A, Vreven TJ., Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin N, Staroverov VN, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam JM, Klene M, Knox JE, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli CJ, Ochterski W, Martin LR, Morokuma K,

Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas O, Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J, Fox DJ, Gaussian Inc., (Wallingford, CT), (2009).

- [18] Abbasoğlu, R., and Misir, N. M., “Dft Investigation Of The Mecahanism And Stereochemistry Of Electrophilic Transannular Addition Reaction Of Bromine To Tricyclo[4.2.2.0]Deca-3,7-Diene”, *Acta Chim. Slov*, 59, 109-116, (2011).
- [19] Bař, S., “Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi İle Scs, Scse, Scte'nin Elektronik, Elastik Ve Titreşim Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ortaöğretim Fen Ve Matematik Alanları (Fizik) Eğitimi Anabilim Dalı, Van, (2012).
- [20] Yıldız, C. B., “Silasiklopropiliden-Silaallen Düzenlenmesinin Hesapsal Yöntemlerle İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilimdalı, Balıkesir, (2011).
- [21] Delta, E., “Hartree-Fock Ve Yoğunluk Fonksiyon Teori Metotlarıyla Dihidroksikinon Molekülününizomerlerinin Titreřimsel Analizleri Ve Temel Hal Konformasyonları”, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Anabilim Dalı, Isparta, (2010).
- [22] Abadan, E., “Grafit İçinde Borun Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik, Ankara, (2010).
- [23] Ateř Tezer, D., “Bazı Gerilimli Halkalı Allenlerin VCD ve NMR Spektrumlarının Hesapsal Yöntemlerle İncelenmesi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilimdalı, Balıkesir, (2011).
- [24] Yamada, M., Akasaka, T. And Nagase, S., “Carbene Additions To Fullerenes”, *American Chemical Society*, 113, 7209-7264, (2014).
- [25] Priyakumar, U. D., and Sastry, G. N., “Heterobuckybowls: A Theoretical Study On The Structure, Bowl-To-Bowl Inversion Barrier, Bond Length Alternation, Structure Inversion Barrier Relationship, Stability, And Synthetic Feasibility”, *J. Org. Chem.*, 66, 6523-6530, (2001).
- [26] Amaya, T., Ito, T., Katoh, S. and Hirao, T., “Regioselective Functionalization Of Sumanene”, *Tetrahedron*, 71, 5906 - 5909, (2015).

- [27] Preda, D. And Scott, L., “addition of Dihalocarbenes to Corranulene. A Fulleren-type Reaction”, *Tetrahedron Letters*, 41, 9633-9637, (2000).
- [28] Stewart, J., “Quantum chemistry program Exchange catalog”, *India University*, Blumington, 14, 455-488 (1983).
- [29] Hohenberg, P., Kohn, W., “Inhomogeneous Electron Gas”, *Rev. Lett.*, 136, B8644-B871 (1964).
- [30] Jones, R. O., Gunnarsson, O., “The density functional formalism, its applications and prospects”, *Rev. Mod. Phys.*, 61 (3), 689-746 (1989).
- [31] Derrar, S. N. and Balhakem, M., “Heterosubstituted Sumanene as Media for Hydrogen Storage: A Theoretical Study”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 19538-19590, (2017).
- [32] Amaya, T. and Hirao, T., “Chemistry of Sumanene”, *The Chemical Record*, 15, 310-321, (2015).
- [33] Dinadayalane, T. C. and Sastry, G. N., “An Assessment of semiempirical (MNDO, AM1 and PM3) Methods to Model Buckybowls”, *journal of Molecular Structure (Teochem)*, 579, 62-73, (2002).
- [34] Tan, Q., Kaewmati, P., Higashibayashi, S., Kawano, M., Yakiyama, Y. And Sakurai, H., “Triazasumanene: An Isoelectronic Heteroanalogue of Sumanene”, *The Chemical Society of Japan*, 91, 531-537, (2018).
- [35] Medeleanu, M., Pop, R., Andoni, M. And Diudea, M. V., “The Influence of Aza-substitution on the Aromaticity of Sumanene”, *Studia UBB Chemia*, LXII, 4, 105-119, (2017).
- [36] Iizumi, Y., Liu, Z., Suenaga, K., Okada, S., Higashibayashi, S., Sakurai, H. et al., “Molecular Arrangements of Corannulene and Sumanene in Single-Walled Carbon Nanotubes”, *ChemNanoMat*, 4, 557-561, (2018).
- [37] Kazemimoghadam, F. and Shakerzadeh, E., “Computational Evaluation of the Remarkable Electro-Optical Responses of the Multithiated Pristine and-Heterosubstituted Sumanenes”, *Chemical Physics Letters*, 678, 51-58, (2017).

- [38] Mehta, G. and Rao, H. S., “Synthetic Studies Directed Towards Bucky-Balls and Bucky-Bowls”, *Tetrahedron*, 54, 13325-12270, (1998).
- [39] Ngamsomprasert, N., Yakiyama, Y. and Sakurai, H., “A sumanene-based Aryne, “Sumanyne””, *Chem. Lett.*, 46, 446-448, (2017).
- [40] Reisi-Vanani, A. and Shamsali, F., “Influence of Nitrogen Doping in Sumanene Framework Toward Hydrogen Storage: A Computational Study”, *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 76, 475-487, (2017).
- [41] L. Schlapbach, A. Züttel, “Hydrogen-storage materials for mobile applications”, *Nature*, 414, 353–358, (2001).
- [42] Atkins, P. and Friedman, R., *Molecular Quantum Mechanics* New York: Oxford University Press, 316-320, (2005).

EKLER

6. EKLER

Ek A: Elde edilen bileşiklerin çeşitli teori seviyelerinde hesaplanan inversiyon bariyerleri

Tablo A.1: Sumanen bileşiği kase devrilmesi bariyer bariyeri

Teori Seviyesi	Kase	Geçiş yapısı	ΔE (kcal/mol)
B3LYP 6-31G(d)	-506,499.4731	-506,483.0897	16.4
B3LYP 6-31+G(d,p)	-506,525.6687	-506,508.1539	17.5
X3LYP 6-31G(d)	-506,257.7237	-506,241.1815	16.5
X3LYP 6-31+G(d,p)	-506,284.6133	-506,266.8940	17.7
HF 6-31G(d)	-503,197.4601	-503,179.6554	17.8
HF 6-31+G(d,p)	-503,221.9107	-503,203.0411	18.9

Tablo A.2: 1Fa bileşiği kase devrilmesi bariyeri

Teori Seviyesi	Kase	Geçiş yapısı	ΔE (kcal/mol)
B3LYP 6-31G(d)	-568773.5589	-568757.1039	16.5
B3LYP 6-31+G(d,p)	-568804.2681	-568786.7671	17.5
X3LYP 6-31G(d)	-568516.4119	-568499.7787	16.6
X3LYP 6-31+G(d,p)	-568547.8452	-568530.1391	17.7
HF 6-31G(d)	-568773.5589	-568757.1058	16.5
HF 6-31+G(d,p)	-565257.9575	-565239.0327	18.9

Tablo A.3: 1Fb1 bileşiği kase devrilmesi bariyeri

Teori Seviyesi	Kase	Geçiş yapısı	ΔE (kcal/mol)
B3LYP 6-31G(d)	-568768.2646	-568750.2799	18.0
B3LYP 6-31+G(d,p)	-568800.6807	-568781.7302	19.0
X3LYP 6-31G(d)	-568511.1484	-568492.9283	18.2
X3LYP 6-31+G(d,p)	-568544.3099	-568525.1078	19.2
HF 6-31G(d)	-565228.6438	-565208.8544	19.8
HF 6-31+G(d,p)	-565256.1101	-565235.4076	20.7

Tablo A.4: 1Fb2 bileşigi kase devrilmesi bariyeri

Teori Seviyesi	Kase	Geçiş yapısı	ΔE (kcal/mol)
B3LYP 6-31G(d)	-568767.2236	-568750.2799	16.9
B3LYP 6-31+G(d,p)	-568800.0814	-568781.7302	18.4
X3LYP 6-31G(d)	-568510.0547	-568492.9283	17.1
X3LYP 6-31+G(d,p)	-568543.6629	-568525.1078	18.6
HF 6-31G(d)	-565227.2784	-565208.8544	18.4
HF 6-31+G(d,p)	-565255.0158	-565235.4076	19.6

Tablo A.5: 2Fa bileşigi kase devrilmesi bariyeri

Teori Seviyesi	Kase	Geçiş yapısı	ΔE (kcal/mol)
B3LYP 6-31G(d)	-631043.2415	-631026.9321	16.3
B3LYP 6-31+G(d,p)	-631078.1211	-631060.8146	17.3
X3LYP 6-31G(d)	-630770.6819	-630754.1955	16.5
X3LYP 6-31+G(d,p)	-630806.3402	-630788.8530	17.5
HF 6-31G(d)	-627261.6667	-627243.7980	17.9
HF 6-31+G(d,p)	-627289.1845	-627270.3124	18.9

Tablo A.6: 2Fb bileşigi kase devrilmesi bariyeri

Teori Seviyesi	Kase	Geçiş yapısı	ΔE (kcal/mol)
B3LYP 6-31G(d)	-631047.9553	-631030.2560	17.7
B3LYP 6-31+G(d,p)	-631083.7975	-631065.1017	18.7
X3LYP 6-31G(d)	-630775.5086	-630757.5539	18.0
X3LYP 6-31+G(d,p)	-630812.1609	-630793.2122	18.9
HF 6-31G(d)	-627270.2541	-627250.6503	19.6
HF 6-31+G(d,p)	-627298.4671	-627277.9836	20.5

Tablo A.7: 12F bileşigi kase devrilmesi bariyeri

Teori Seviyesi	Kase	Geçiş yapısı	ΔE (kcal/mol)
B3LYP 6-31G(d)	-1253761.7260	-1253744.2382	17.5
B3LYP 6-31+G(d,p)	-1253835.1059	-1253818.4595	16.6
X3LYP 6-31G(d)	-1253335.3780	-1253317.4397	17.9
X3LYP 6-31+G(d,p)	-1253410.1133	-1253393.0158	17.1
HF 6-31G(d)	-1247588.3195	-1247567.6553	20.7
HF 6-31+G(d,p)	-1247629.4176	-1247609.0778	20.3

Tablo A.8: 1Cl_a bileşigi kase devrilmesi bariyeri

Teori Seviyesi	Kase	Geçiş yapısı	ΔE (kcal/mol)
B3LYP 6-31G(d)	-794,902.6666	-794,886.1577	16.5
B3LYP 6-31+G(d,p)	-794,927.7309	-794,910.1107	17.6
X3LYP 6-31G(d)	-794,632.2003	-794,615.5013	16.7
X3LYP 6-31+G(d,p)	-794,657.9310	-794,640.0968	17.8
HF 6-31G(d)	-791,164.0825	-791,146.1875	17.9
HF 6-31+G(d,p)	-791,186.7817	-791,167.8117	19.0

Tablo A.9: 1Cl_{b1} bileşigi kase devrilmesi bariyeri

Teori Seviyesi	Kase	Geçiş yapısı	ΔE (kcal/mol)
B3LYP 6-31G(d)	-794899.3660	-794882.0194	17.3
B3LYP 6-31+G(d,p)	-794925.0816	-794906.6161	18.5
X3LYP 6-31G(d)	-794628.9461	-794611.3479	17.6
X3LYP 6-31+G(d,p)	-794655.3520	-794636.6154	18.7
HF 6-31G(d)	-791161.8869	-791142.9540	18.9
HF 6-31+G(d,p)	-791185.3246	-791165.3130	20.0

Tablo A.10: 1Clb2 bileşigi kase devrilmesi bariyeri

Teori Seviyesi	Kase	Geçiş yapısı	ΔE (kcal/mol)
B3LYP 6-31G(d)	-794899.6151	-794882.0194	17.6
B3LYP 6-31+G(d,p)	-794925.2102	-794906.6161	18.6
X3LYP 6-31G(d)	-794629.0999	-794611.3479	17.8
X3LYP 6-31+G(d,p)	-794655.3877	-794636.6154	18.8
HF 6-31G(d)	-791161.8066	-791142.9540	18.9
HF 6-31+G(d,p)	-791185.0630	-791165.3130	19.7

Tablo A.11: 2Cla bileşigi kase devrilmesi bariyeri

Teori Seviyesi	Kase	Geçiş yapısı	ΔE (kcal/mol)
B3LYP 6-31G(d)	-1,083,302.1473	-1,083,285.3818	16.8
B3LYP 6-31+G(d,p)	-1,083,326.1868	-1,083,308.3018	17.9
X3LYP 6-31G(d)	-1,083,003.0099	-1,082,986.0323	17.0
X3LYP 6-31+G(d,p)	-1,083,027.7027	-1,083,009.5855	18.1
HF 6-31G(d)	-1,079,126.2114	-1,079,108.0478	18.2
HF 6-31+G(d,p)	-1,079,147.3418	-1,079,128.1139	19.2

Tablo A.12: 2Clb bileşigi kase devrilmesi bariyeri

Teori Seviyesi	Kase	Geçiş yapısı	ΔE (kcal/mol)
B3LYP 6-31G(d)	-1,083,296.7671	-1,083,279.0628	17.7
B3LYP 6-31+G(d,p)	-1,083,321.7617	-1,083,303.1921	18.6
X3LYP 6-31G(d)	-1,082,997.6009	-1,082,979.6405	18.0
X3LYP 6-31+G(d,p)	-1,083,023.2926	-1,083,004.4720	18.8
HF 6-31G(d)	-1,079,121.4555	-1,079,102.1907	19.3
HF 6-31+G(d,p)	-1,079,143.5253	-1,079,123.4391	20.1

Tablo A.13: 12Cl bileşigi kase devrilmesi bariyeri

Teori Seviyesi	Kase	Geçiş yapısı	ΔE (kkal/mol)
B3LYP 6-31G(d)	-3,967,269.3691	-3,967,256.0058	13.4
B3LYP 6-31+G(d,p)	-3,967,286.8889	-3,967,273.2050	13.7
X3LYP 6-31G(d)	-3,966,683.3700	-3,966,669.5989	13.8
X3LYP 6-31+G(d,p)	-3,966,701.5462	-3,966,687.4500	14.1
HF 6-31G(d)	-3,958,719.2825	-3,958,705.3620	13.9
HF 6-31+G(d,p)	-3,958,728.4935	-3,958,714.3390	14.2

Tablo A.14: 1Bra bileşigi kase devrilmesi bariyeri

Teori Seviyesi	Kase	Geçiş yapısı	ΔE (kkal/mol)
B3LYP 6-31G(d)	-2,119,875.2927	-2,119,858.5673	16.7
B3LYP 6-31+G(d,p)	-2,119,915.9045	-2,119,898.4556	17.4
X3LYP 6-31G(d)	-2,119,567.5573	-2,119,550.6374	16.9
X3LYP 6-31+G(d,p)	-2,119,608.8781	-2,119,591.2134	17.7
HF 6-31G(d)	-2,115,445.5035	-2,115,427.4440	18.1
HF 6-31+G(d,p)	-2,115,484.0521	-2,115,465.2591	18.8

Tablo A.15: 1Brb1 bileşigi kase devrilmesi bariyeri

Teori Seviyesi	Kase	Geçiş yapısı	ΔE (kkal/mol)
B3LYP 6-31G(d)	-2119873.2288	-2119855.7203	17.5
B3LYP 6-31+G(d,p)	-2119912.5825	-2119894.7082	17.9
X3LYP 6-31G(d)	-2119565.5480	-2119547.7766	17.8
X3LYP 6-31+G(d,p)	-2119605.6340	-2119587.4873	18.1
HF 6-31G(d)	-2115444.5748	-2115425.5772	19.0
HF 6-31+G(d,p)	-2115481.9512	-2115462.5771	19.4

Tablo A.16: 1Brb2 bileşigi kase devrilmesi bariyeri

Teori Seviyesi	Kase	Geçiş yapısı	ΔE (kcal/mol)
B3LYP 6-31G(d)	-2119873.7729	-2119855.7203	18.1
B3LYP 6-31+G(d,p)	-2119915.7790	-2119894.7082	21.1
X3LYP 6-31G(d)	-2119565.9747	-2119547.7766	18.2
X3LYP 6-31+G(d,p)	-2119608.7332	-2119587.4873	21.2
HF 6-31G(d)	-2115444.7404	-2115425.5772	19.2
HF 6-31+G(d,p)	-2115484.6482	-2115462.5771	22.1

Tablo A.17: 2Bra bileşigi kase devrilmesi bariyeri

Teori Seviyesi	Kase	Geçiş yapısı	ΔE (kcal/mol)
B3LYP 6-31G(d)	-3,733,248.6443	-3,733,231.3699	17.3
B3LYP 6-31+G(d,p)	-3,733,303.8411	-3,733,286.1149	17.7
X3LYP 6-31G(d)	-3,732,874.9850	-3,732,857.4884	17.5
X3LYP 6-31+G(d,p)	-3,732,930.9135	-3,732,912.9538	18.0
HF 6-31G(d)	-3,727,689.9067	-3,727,671.3930	18.5
HF 6-31+G(d,p)	-3,727,742.7874	-3,727,723.8130	19.0

Tablo A.18: 2Brb bileşigi kase devrilmesi bariyeri

Teori Seviyesi	Kase	Geçiş yapısı	ΔE (kcal/mol)
B3LYP 6-31G(d)	-3,733,245.0707	-3,733,226.6862	18.4
B3LYP 6-31+G(d,p)	-3,733,303.4690	-3,733,283.2472	20.2
X3LYP 6-31G(d)	-3,732,871.3681	-3,732,852.7439	18.6
X3LYP 6-31+G(d,p)	-3,732,930.5633	-3,732,910.0993	20.5
HF 6-31G(d)	-3,727,686.8978	-3,727,667.1705	19.7
HF 6-31+G(d,p)	-3,727,742.3205	-3,727,721.4938	20.8

Tablo A.19: 12Br bileşigi kase devrilmesi bariyeri

Teori Seviyesi	Kase	Geçiş yapısı	ΔE (kcal/mol)
B3LYP 6-31G(d)	-19,866,964.2865	-19,866,946.8583	17.4
B3LYP 6-31+G(d,p)	-19,867,177.3391	-19,867,162.7917	14.5
X3LYP 6-31G(d)	-19,865,931.3280	-19,865,913.5039	17.8
X3LYP 6-31+G(d,p)	-19,866,145.4285	-19,866,130.5750	14.9
HF 6-31G(d)	-19,850,114.9496	-19,850,098.9947	16.0
HF 6-31+G(d,p)	-19,850,324.2070	-19,850,311.4650	12.7

EK.B: Çeşitli Teori Seviyelerinde Hesaplanan Bileşiklerin Geometrik Parametreleri

Tablo B.1: Sumanen bileşiğine ait geometrik parametreler

Seviye	r1a	r1b	r2	r3a	r3b	r4	$\Delta 1$	$\Delta 2$
B3LYP 6-31G(d)	1.3866	1.4328	1.3985	1.3997	1.5556	1.4315	0.0462	0.0449
B3LYP 6-31+G(d,p)	1.3882	1.4341	1.4001	1.4009	1.5547	1.4331	0.0459	0.0449
X3LYP 6-31G(d)	1.3858	1.4324	1.3979	1.3988	1.5543	1.4306	0.0466	0.0449
X3LYP 6-31+G(d,p)	1.3873	1.4336	1.3993	1.4000	1.5536	1.4323	0.0463	0.0450
HF 6-31G(d)	1.3686	1.4314	1.3864	1.3862	1.5544	1.4250	0.0629	0.0564
HF 6-31+G(d,p)	1.3703	1.4322	1.3877	1.3876	1.5533	1.4267	0.0619	0.0564

Tablo B.2: Sumanen geçiş yapısına ait geometrik parametreler

Seviye	r1a	r1b	r2	r3a	r3b	r4	$\Delta 1$	$\Delta 2$
B3LYP 6-31G(d)	1.3661	1.3996	1.3761	1.4168	1.5975	1.4539	0.0335	0.0877
B3LYP 6- 31+G(d,p)	1.3670	1.4001	1.3769	1.4185	1.5982	1.4565	0.0331	0.0895
X3LYP 6- 31G(d)	1.3652	1.3990	1.3753	1.4160	1.5963	1.4529	0.0337	0.0877
X3LYP 6- 31+G(d,p)	1.3662	1.3995	1.3761	1.4117	1.5971	1.4557	0.0333	0.0895
HF 6-31G(d)	1.3511	1.3994	1.3631	1.4050	1.5955	1.4435	0.0482	0.0924
HF 6- 31+G(d,p)	1.3520	1.3997	1.3637	1.4068	1.5955	1.4463	0.0477	0.0943

Tablo B.3: 1Fa bileşğine ait geometrik parametreler

Seviye	r1a	r1b	r2	r3a	r3b	r4	$\Delta 1$	$\Delta 2$
B3LYP 6-31G(d)	1.3869	1.4333	1.3992	1.3979	1.5544	1.4256	0.0464	0.0387
B3LYP 6-31+G(d,p)	1.3881	1.4342	1.4017	1.3993	1.5534	1.4249	0.0461	0.0368
X3LYP 6-31G(d)	1.3860	1.4328	1.3984	1.3970	1.5532	1.4246	0.0467	0.0385
X3LYP 6-31+G(d,p)	1.3873	1.4337	1.4010	1.3985	1.5523	1.4240	0.0464	0.0367
HF 6-31G(d)	1.3869	1.4333	1.3993	1.3979	1.5544	1.4256	0.0464	0.0387
HF 6-31+G(d,p)	1.3695	1.4322	1.3897	1.3858	1.5522	1.4185	0.0627	0.0490

Tablo B.4: 1Fa bileşiği geçiş yapısına ait geometrik parametreler

Seviye	r1a	r1b	r2	r3a	r3b	r4	$\Delta 1$	$\Delta 2$
B3LYP 6-31G(d)	1.3659	1.4004	1.3786	1.4138	1.5970	1.4497	0.0346	0.0838
B3LYP 6-31+G(d,p)	1.3665	1.4008	1.3803	1.4159	1.5975	1.4496	0.0342	0.0831
X3LYP 6-31G(d)	1.3650	1.3998	1.3778	1.4129	1.5958	1.4487	0.0348	0.0837
X3LYP 6-31+G(d,p)	1.3657	1.4002	1.3795	1.4151	1.5964	1.4487	0.0345	0.0830
HF 6-31G(d)	1.3659	1.4005	1.3787	1.4138	1.5971	1.4499	0.0346	0.0839
HF 6-31+G(d,p)	1.3509	1.3999	1.3677	1.4041	1.5953	1.4393	0.0490	0.0884

Tablo B.5: 1Fb1 bileşğine ait geometrik parametreler

Seviye	r1a	r1b	r2	r3a	r3b	r4	$\Delta 1$	$\Delta 2$
B3LYP 6-31G(d)	1.3850	1.4366	1.3978	1.3951	1.5543	1.4324	0.0516	0.0474
B3LYP 6-31+G(d,p)	1.3863	1.3989	1.3989	1.3968	1.5529	1.4338	0.0127	0.0475
X3LYP 6-31G(d)	1.3841	1.4361	1.3970	1.3941	1.5529	1.4315	0.0520	0.0474
X3LYP 6-31+G(d,p)	1.3854	1.4365	1.3982	1.3959	1.5516	1.4330	0.0511	0.0475
HF 6-31G(d)	1.3667	1.4344	1.3861	1.3817	1.5502	1.4262	0.0677	0.0595
HF 6-31+G(d,p)	1.3683	1.4348	1.3872	1.3832	1.5497	1.4278	0.0665	0.0595

Tablo B.6: 1Fb2 bileşğine ait geometrik parametreler

Seviye	r1a	r1b	r2	r3a	r3b	r4	$\Delta 1$	$\Delta 2$
B3LYP 6-31G(d)	1.3850	1.4366	1.3978	1.3951	1.5543	1.4324	0.0516	0.0474
B3LYP 6-31+G(d,p)	1.3863	1.3989	1.3989	1.3968	1.5529	1.4338	0.0127	0.0475
X3LYP 6-31G(d)	1.3841	1.4361	1.3970	1.3941	1.5529	1.4315	0.0520	0.0474
X3LYP 6-31+G(d,p)	1.3854	1.4365	1.3982	1.3959	1.5516	1.4330	0.0511	0.0475
HF 6-31G(d)	1.3667	1.4344	1.3861	1.3817	1.5502	1.4262	0.0677	0.0595
HF 6-31+G(d,p)	1.3683	1.4348	1.3872	1.3832	1.5497	1.4278	0.0665	0.0595

Tablo B.7: 1Fb bileşikleri geçiş yapısına ait geometrik parametreler

Seviye	r1a	r1b	r2	r3a	r3b	r4	$\Delta 1$	$\Delta 2$
B3LYP 6-31G(d)	1.3847	1.4372	1.3973	1.3975	1.5563	1.4321	0.0525	0.0474
B3LYP 6-31+G(d,p)	1.3856	1.4384	1.3989	1.3983	1.5522	1.4338	0.0528	0.0481
X3LYP 6-31G(d)	1.3838	1.4366	1.3965	1.3966	1.5550	1.4312	0.0528	0.0474
X3LYP 6-31+G(d,p)	1.3848	1.4378	1.3981	1.3974	1.5511	1.4330	0.0531	0.0482
HF 6-31G(d)	1.3667	1.4347	1.3855	1.3839	1.5524	1.4258	0.0680	0.0591
HF 6-31+G(d,p)	1.3679	1.4354	1.3868	1.3846	1.5507	1.4278	0.0675	0.0599

Tablo B.8: 2Fa bileşiğine ait geometrik parametreler

Seviye	r1a	r1b	r2	r3a	r3b	r4	$\Delta 1$	$\Delta 2$
B3LYP 6-31G(d)	1.3859	1.4333	1.4011	1.3898	1.5498	1.4331	0.0474	0.0472
B3LYP 6-31+G(d,p)	1.3873	1.4343	1.4024	1.3904	1.5495	1.4318	0.0470	0.0445
X3LYP 6-31G(d)	1.3850	1.4328	1.4004	1.3888	1.5486	1.4319	0.0478	0.0469
X3LYP 6-31+G(d,p)	1.3865	1.4338	1.4017	1.3894	1.5483	1.4307	0.0473	0.0443
HF 6-31G(d)	1.3659	1.4314	1.3901	1.3735	1.5496	1.4229	0.0655	0.0570
HF 6-31+G(d,p)	1.3675	1.4323	1.3909	1.3749	1.5491	1.4227	0.0648	0.0553

Tablo B.9: 2Fa bileşigi geçiş yapısına ait geometrik parametreler

Seviye	r1a	r1b	r2	r3a	r3b	r4	$\Delta 1$	$\Delta 2$
B3LYP 6-31G(d)	1.3648	1.3995	1.3800	1.4044	1.5922	1.4609	0.0348	0.0961
B3LYP 6-31+G(d,p)	1.3656	1.4001	1.3806	1.4048	1.5926	1.4596	0.0345	0.0941
X3LYP 6-31G(d)	1.3640	1.3989	1.3794	1.4039	1.5912	1.4599	0.0350	0.0959
X3LYP 6-31+G(d,p)	1.3647	1.3995	1.3798	1.4039	1.5914	1.4585	0.0348	0.0938
HF 6-31G(d)	1.3479	1.3985	1.3683	1.3901	1.5917	1.4456	0.0506	0.0976
HF 6-31+G(d,p)	1.3487	1.3989	1.3685	1.3913	1.5920	1.4453	0.0502	0.0965

Tablo B.10: 2Fb bileşigine ait geometrik parametreler

Seviye	r1a	r1b	r2	r3a	r3b	r4	$\Delta 1$	$\Delta 2$
B3LYP 6-31G(d)	1.3841	1.4397	1.3958	1.3946	1.5552	1.4319	0.0106	0.0478
B3LYP 6-31+G(d,p)	1.3851	1.4401	1.3966	1.3960	1.5531	1.4333	0.0550	0.0482
X3LYP 6-31G(d)	1.3832	1.4392	1.3951	1.3937	1.5538	1.4310	0.0561	0.0479
X3LYP 6-31+G(d,p)	1.3842	1.4396	1.3959	1.3950	1.5518	1.4325	0.0554	0.0483
HF 6-31G(d)	1.3658	1.4370	1.3841	1.3810	1.5493	1.4257	0.0712	0.0599
HF 6-31+G(d,p)	1.3673	1.4374	1.3849	1.3820	1.5490	1.4273	0.0702	0.0601

Tablo B.11: 2Fb bileşigi geçiş yapısına ait geometrik parametreler

Seviye	r1a	r1b	r2	r3a	r3b	r4	$\Delta 1$	$\Delta 2$
B3LYP 6-31G(d)	1.3643	1.4046	1.3719	1.4133	1.6075	1.4540	0.0403	0.0896
B3LYP 6-31+G(d,p)	1.3647	1.4048	1.3722	1.4143	1.6038	1.4564	0.0401	0.0917
X3LYP 6-31G(d)	1.3634	1.4039	1.3710	1.4125	1.6056	1.4529	0.0405	0.0895
X3LYP 6-31+G(d,p)	1.3638	1.4042	1.3714	1.4135	1.6025	1.4556	0.0404	0.0918
HF 6-31G(d)	1.3493	1.4032	1.3588	1.4021	1.5964	1.4436	0.0539	0.0943
HF 6-31+G(d,p)	1.3500	1.3993	1.3647	1.4031	1.5954	1.4461	0.0492	0.0961

Tablo B.12: 12F bileşigine ait geometrik parametreler

Seviye	r1a	r1b	r2	r3a	r3b	r4	$\Delta 1$	$\Delta 2$
B3LYP 6-31G(d)	1.3814	1.4382	1.4008	1.3857	1.5559	1.4386	0.0567	0.0572
B3LYP 6-31+G(d,p)	1.3812	1.4374	1.4006	1.3874	1.5571	1.4398	0.0562	0.0586
X3LYP 6-31G(d)	1.3806	1.4379	1.4003	1.3845	1.5541	1.4373	0.0574	0.0567
X3LYP 6-31+G(d,p)	1.3805	1.4370	1.4000	1.3864	1.5555	1.4386	0.0564	0.0581
HF 6-31G(d)	1.3606	1.4345	1.3919	1.3678	1.5504	1.4306	0.0738	0.0700
HF 6-31+G(d,p)	1.3612	1.4343	1.3913	1.3697	1.5521	1.4312	0.0730	0.0700

Tablo B.13: 12F bileşigi geçiş yapısına ait geometrik parametreler

Seviye	r1a	r1b	r2	r3a	r3b	r4	$\Delta 1$	$\Delta 2$
B3LYP 6-31G(d)	1.3618	1.4029	1.3789	1.3996	1.6040	1.4665	0.0411	0.1048
B3LYP 6-31+G(d,p)	1.3619	1.4034	1.3790	1.4006	1.6022	1.4663	0.0415	0.1043
X3LYP 6-31G(d)	1.3608	1.4022	1.3782	1.3987	1.6026	1.4655	0.0414	0.1047
X3LYP 6-31+G(d,p)	1.3610	1.4027	1.3783	1.3996	1.6009	1.4652	0.0417	0.1042
HF 6-31G(d)	1.3431	1.3988	1.3677	1.3841	1.5972	1.4544	0.0557	0.1113
HF 6-31+G(d,p)	1.3439	1.3998	1.3673	1.3857	1.5967	1.4538	0.0559	0.1099

Tablo B.14: 1Cla bileşigine ait geometrik parametreler

Seviye	r1a	r1b	r2	r3a	r3b	r4	$\Delta 1$	$\Delta 2$
B3LYP 6-31G(d)	1.3858	1.4322	1.3989	1.3974	1.5551	1.4310	0.0465	0.0452
B3LYP 6-31+G(d,p)	1.3871	1.4334	1.4003	1.3986	1.5542	1.4318	0.0463	0.0447
X3LYP 6-31G(d)	1.3849	1.4317	1.3982	1.3965	1.5540	1.4300	0.0468	0.0451
X3LYP 6-31+G(d,p)	1.3862	1.4329	1.3996	1.3977	1.5531	1.4309	0.0467	0.0447
HF 6-31G(d)	1.3670	1.4307	1.3869	1.3837	1.5541	1.4243	0.0637	0.0573
HF 6-31+G(d,p)	1.3683	1.4315	1.3884	1.3849	1.5531	1.4254	0.0633	0.0571

Tablo B.15: 1Cl_a bileşigi geçiş yapısına ait geometrik parametreler

Seviye	r1a	r1b	r2	r3a	r3b	r4	Δ1	Δ2
B3LYP 6-31G(d)	1.3650	1.3983	1.3763	1.4140	1.5979	1.4551	0.0333	0.0901
B3LYP 6-31+G(d,p)	1.3656	1.3988	1.3769	1.4157	1.5985	1.4567	0.0332	0.0910
X3LYP 6-31G(d)	1.3641	1.3977	1.3755	1.4132	1.5967	1.4541	0.0336	0.0900
X3LYP 6-31+G(d,p)	1.3647	1.3982	1.3762	1.4149	1.5973	1.4557	0.0335	0.0910
HF 6-31G(d)	1.3495	1.3979	1.3640	1.4018	1.5959	1.4446	0.0484	0.0951
HF 6-31+G(d,p)	1.3501	1.3993	1.3658	1.4036	1.5961	1.4462	0.0492	0.0961

Tablo B.16: 1Cl_{b1} bileşigine ait geometrik parametreler

Seviye	r1a	r1b	r2	r3a	r3b	r4	Δ1	Δ2
B3LYP 6-31G(d)	1.3853	1.4336	1.3974	1.3962	1.5541	1.4316	0.0483	0.0463
B3LYP 6-31+G(d,p)	1.3867	1.4346	1.3988	1.3974	1.5533	1.4330	0.0478	0.0462
X3LYP 6-31G(d)	1.3844	1.4327	1.3991	1.3953	1.5529	1.4307	0.0483	0.0463
X3LYP 6-31+G(d,p)	1.3859	1.4341	1.3981	1.3965	1.5521	1.4322	0.0482	0.0463
HF 6-31G(d)	1.3673	1.4318	1.3851	1.3830	1.5524	1.4251	0.0644	0.0577
HF 6-31+G(d,p)	1.3689	1.4325	1.3865	1.3841	1.5516	1.4267	0.0636	0.0579

Tablo B.17: 1Clb2 bileşğine ait geometrik parametreler

Seviye	r1a	r1b	r2	r3a	r3b	r4	$\Delta 1$	$\Delta 2$
B3LYP 6-31G(d)	1.3848	1.4350	1.3975	1.3979	1.5467	1.4313	0.0503	0.0132
B3LYP 6-31+G(d,p)	1.3860	1.4361	1.3986	1.4003	1.5460	1.4328	0.0500	0.0468
X3LYP 6-31G(d)	1.3839	1.4345	1.3967	1.3970	1.5458	1.4303	0.0506	0.0464
X3LYP 6-31+G(d,p)	1.3852	1.4355	1.3979	1.3980	1.5451	1.4321	0.0503	0.0469
HF 6-31G(d)	1.3673	1.4327	1.3845	1.3843	1.5478	1.4246	0.0654	0.0573
HF 6-31+G(d,p)	1.3686	1.4333	1.3857	1.3853	1.5471	1.4266	0.0647	0.0579

Tablo B.18: 1Clb1-2 bileşikleri geçiş yapsına ait geometrik parametreler

Seviye	r1a	r1b	r2	r3a	r3b	r4	$\Delta 1$	$\Delta 2$
B3LYP 6-31G(d)	1.3646	1.3998	1.3735	1.4149	1.5953	1.4539	0.0352	0.0502
B3LYP 6-31+G(d,p)	1.3654	1.4004	1.3742	1.4163	1.5954	1.4564	0.0350	0.0910
X3LYP 6-31G(d)	1.3637	1.3992	1.3727	1.4140	1.5942	1.4530	0.0355	0.0892
X3LYP 6-31+G(d,p)	1.3645	1.3998	1.3733	1.4155	1.5942	1.4555	0.0353	0.0910
HF 6-31G(d)	1.3502	1.3991	1.3603	1.4034	1.5920	1.4432	0.0490	0.0931
HF 6-31+G(d,p)	1.3510	1.3994	1.3637	1.4049	1.5920	1.4459	0.0484	0.0949

Tablo B.19: 2Cla bileşğine ait geometrik parametreler

Seviye	r1a	r1b	r2	r3a	r3b	r4	$\Delta 1$	$\Delta 2$
B3LYP 6-31G(d)	1.3845	1.4324	1.3970	1.3971	1.5509	1.4416	0.0479	0.0126
B3LYP 6-31+G(d,p)	1.3858	1.4335	1.3982	1.3981	1.5501	1.4420	0.0477	0.0562
X3LYP 6-31G(d)	1.3836	1.4319	1.3962	1.3962	1.5496	1.4405	0.0482	0.0568
X3LYP 6-31+G(d,p)	1.3849	1.4330	1.3975	1.3971	1.5489	1.4409	0.0480	0.0559
HF 6-31G(d)	1.3655	1.4306	1.3848	1.3826	1.5513	1.4324	0.0651	0.0669
HF 6-31+G(d,p)	1.3668	1.4314	1.3862	1.3833	1.5504	1.4329	0.0647	0.0661

Tablo B.20: 2Cla bileşği geçiş yapısına ait geometrik parametreler

Seviye	r1a	r1b	r2	r3a	r3b	r4	$\Delta 1$	$\Delta 2$
B3LYP 6-31G(d)	1.3634	1.3986	1.3748	1.4113	1.5928	1.4694	0.0352	0.0479
B3LYP 6-31+G(d,p)	1.3640	1.3991	1.3755	1.4124	1.5934	1.4704	0.0351	0.1063
X3LYP 6-31G(d)	1.3625	1.3980	1.3740	1.4104	1.5915	1.4683	0.0355	0.1058
X3LYP 6-31+G(d,p)	1.3632	1.3985	1.3747	1.4116	1.5921	1.4692	0.0353	0.1061
HF 6-31G(d)	1.3474	1.3977	1.3623	1.3981	1.5922	1.4552	0.0503	0.1077
HF 6-31+G(d,p)	1.3480	1.3981	1.3629	1.3991	1.5924	1.4559	0.0501	0.1080

Tablo B.21: 2Clb bileşğine ait geometrik parametreler

Seviye	r1a	r1b	r2	r3a	r3b	r4	$\Delta 1$	$\Delta 2$
B3LYP 6-31G(d)	1.3842	1.4343	1.3957	1.3956	1.5518	1.4309	0.0501	0.0114
B3LYP 6-31+G(d,p)	1.3854	1.4351	1.3965	1.3965	1.5523	1.4323	0.0497	0.0469
X3LYP 6-31G(d)	1.3833	1.4338	1.3949	1.3947	1.5507	1.4300	0.0505	0.0466
X3LYP 6-31+G(d,p)	1.3846	1.4346	1.3958	1.3955	1.5513	1.4315	0.0500	0.0469
HF 6-31G(d)	1.3665	1.4319	1.3827	1.3821	1.5531	1.4244	0.0653	0.0579
HF 6-31+G(d,p)	1.3679	1.4324	1.3838	1.3828	1.5530	1.4262	0.0645	0.0583

Tablo B.22: 2Clb bileşği geçiş yapısına ait geometrik parametreler

Seviye	r1a	r1b	r2	r3a	r3b	r4	$\Delta 1$	$\Delta 2$
B3LYP 6-31G(d)	1.3638	1.3996	1.3712	1.4131	1.5979	1.4535	0.0358	0.0493
B3LYP 6-31+G(d,p)	1.3646	1.4002	1.3716	1.4142	1.5984	1.4559	0.0356	0.0912
X3LYP 6-31G(d)	1.3629	1.3990	1.3703	1.4122	1.5966	1.4526	0.0361	0.0897
X3LYP 6-31+G(d,p)	1.3638	1.3996	1.3708	1.4133	1.3629	1.4551	0.0358	0.0913
HF 6-31G(d)	1.3495	1.3986	1.3575	1.4018	1.5949	1.4427	0.0492	0.0932
HF 6-31+G(d,p)	1.3504	1.3993	1.3634	1.4029	1.5951	1.4452	0.0489	0.0948

Tablo B.23: 12Cl bileşğine ait geometrik parametreler

Seviye	r1a	r1b	r2	r3a	r3b	r4	$\Delta 1$	$\Delta 2$
B3LYP 6-31G(d)	1.3790	1.4273	1.3885	1.4019	1.5644	1.4496	0.0483	0.0706
B3LYP 6-31+G(d,p)	1.3796	1.4278	1.3892	1.4026	1.5645	1.4502	0.0482	0.0706
X3LYP 6-31G(d)	1.3782	1.4269	1.3878	1.4009	1.5631	1.4483	0.0487	0.0701
X3LYP 6-31+G(d,p)	1.3789	1.4274	1.3885	1.4016	1.5633	1.4489	0.0486	0.0700
HF 6-31G(d)	1.3623	1.4250	1.3720	1.3909	1.5666	1.4351	0.0627	0.0728
HF 6-31+G(d,p)	1.3631	1.4258	1.3727	1.3915	1.5665	1.4354	0.0627	0.0723

Tablo B.24: 12Cl bileşği geçiş yapısına ait geometrik parametreler

Seviye	r1a	r1b	r2	r3a	r3b	r4	$\Delta 1$	$\Delta 2$
B3LYP 6-31G(d)	1.3601	1.3980	1.3707	1.4105	1.6010	1.4766	0.0379	0.0503
B3LYP 6-31+G(d,p)	1.3605	1.3984	1.3713	1.4113	1.6013	1.4776	0.0379	0.1170
X3LYP 6-31G(d)	1.3591	1.3973	1.3698	1.4095	1.5998	1.4755	0.0382	0.1163
X3LYP 6-31+G(d,p)	1.3596	1.3977	1.3704	1.4104	1.6001	1.4764	0.0382	0.1169
HF 6-31G(d)	1.3447	1.3964	1.3565	1.3988	1.6001	1.4594	0.0517	0.1147
HF 6-31+G(d,p)	1.3450	1.3968	1.3571	1.3993	1.6003	1.4604	0.0518	0.1154

Tablo B.25: 1Bra bileşğine ait geometrik parametreler

Seviye	r1a	r1b	r2	r3a	r3b	r4	$\Delta 1$	$\Delta 2$
B3LYP 6-31G(d)	1.3858	1.4322	1.3992	1.3938	1.5488	1.4299	0.0464	0.0441
B3LYP 6-31+G(d,p)	1.3867	1.4337	1.4010	1.3985	1.5538	1.4308	0.0470	0.0441
X3LYP 6-31G(d)	1.3849	1.4316	1.3985	1.3970	1.5540	1.4290	0.0467	0.0440
X3LYP 6-31+G(d,p)	1.3858	1.4326	1.3996	1.3976	1.5527	1.4300	0.0467	0.0441
HF 6-31G(d)	1.3671	1.4308	1.3871	1.3841	1.5543	1.4238	0.0637	0.0567
HF 6-31+G(d,p)	1.3680	1.4311	1.3884	1.3803	1.5486	1.4250	0.0632	0.0570

Tablo B.26: 1Bra bileşği geçiş yapısına ait geometrik parametreler

Seviye	r1a	r1b	r2	r3a	r3b	r4	$\Delta 1$	$\Delta 2$
B3LYP 6-31G(d)	1.3649	1.3983	1.3765	1.4149	1.5983	1.4542	0.0334	0.0500
B3LYP 6-31+G(d,p)	1.3655	1.3987	1.3769	1.4160	1.5983	1.4559	0.0332	0.0904
X3LYP 6-31G(d)	1.3640	1.4141	1.3977	1.3757	1.5971	1.4533	0.0500	0.0893
X3LYP 6-31+G(d,p)	1.3646	1.3981	1.3762	1.4152	1.5972	1.4550	0.0335	0.0904
HF 6-31G(d)	1.3495	1.3979	1.3642	1.4023	1.5961	1.4441	0.0484	0.0947
HF 6-31+G(d,p)	1.3499	1.3989	1.3655	1.4035	1.5959	1.4459	0.0490	0.0960

Tablo B.27: 1Brb1 bileşğine ait geometrik parametreler

Seviye	r1a	r1b	r2	r3a	r3b	r4	$\Delta 1$	$\Delta 2$
B3LYP 6-31G(d)	1.3854	1.4334	1.3998	1.3964	1.5493	1.4309	0.0481	0.0456
B3LYP 6-31+G(d,p)	1.3863	1.4339	1.4004	1.3983	1.5496	1.4325	0.0476	0.0462
X3LYP 6-31G(d)	1.3844	1.4330	1.3991	1.3955	1.5479	1.4300	0.0486	0.0456
X3LYP 6-31+G(d,p)	1.3855	1.4334	1.3997	1.3974	1.5484	1.4316	0.0480	0.0462
HF 6-31G(d)	1.3674	1.4318	1.3871	1.3831	1.5493	1.4246	0.0644	0.0572
HF 6-31+G(d,p)	1.3688	1.4322	1.3876	1.3853	1.5491	1.4259	0.0634	0.0571

Tablo B.28: 1Brb2 bileşğine ait geometrik parametreler

Seviye	r1a	r1b	r2	r3a	r3b	r4	$\Delta 1$	$\Delta 2$
B3LYP 6-31G(d)	1.3846	1.4336	1.4008	1.3984	1.5390	1.4308	0.0490	0.0138
B3LYP 6-31+G(d,p)	1.3854	1.4346	1.4032	1.3980	1.5362	1.4328	0.0493	0.0474
X3LYP 6-31G(d)	1.3837	1.4330	1.3999	1.3975	1.5381	1.4299	0.0493	0.0462
X3LYP 6-31+G(d,p)	1.3845	1.4341	1.4025	1.3970	1.5354	1.4320	0.0496	0.0475
HF 6-31G(d)	1.3671	1.4321	1.3877	1.3845	1.5422	1.4244	0.0650	0.0573
HF 6-31+G(d,p)	1.3679	1.4328	1.3903	1.3839	1.5395	1.4269	0.0649	0.0590

Tablo B.29: 1Brb1-2 bileşikleri geçiş yapsına ait geometrik parametreler

Seviye	r1a	r1b	r2	r3a	r3b	r4	$\Delta 1$	$\Delta 2$
B3LYP 6-31G(d)	1.3642	1.3761	1.3993	1.4153	1.5877	1.4536	0.0119	0.0511
B3LYP 6-31+G(d,p)	1.3650	1.3998	1.3768	1.4166	1.5872	1.4559	0.0349	0.0909
X3LYP 6-31G(d)	1.3633	1.3987	1.3753	1.4145	1.5866	1.4527	0.0354	0.0894
X3LYP 6-31+G(d,p)	1.3641	1.3992	1.3760	1.4158	1.5861	1.4551	0.0351	0.0910
HF 6-31G(d)	1.3500	1.3991	1.3627	1.4037	1.5868	1.4429	0.0491	0.0929
HF 6-31+G(d,p)	1.3508	1.3994	1.3633	1.4051	1.5861	1.4453	0.0485	0.0945

Tablo B.30: 2Bra bileşiğine ait geometrik parametreler

Seviye	r1a	r1b	r2	r3a	r3b	r4	$\Delta 1$	$\Delta 2$
B3LYP 6-31G(d)	1.3846	1.4322	1.3969	1.3961	1.5499	1.4374	0.0476	0.0115
B3LYP 6-31+G(d,p)	1.3852	1.4326	1.3974	1.3970	1.5490	1.4376	0.0474	0.0118
X3LYP 6-31G(d)	1.3837	1.4317	1.3962	1.3951	1.5486	1.4363	0.0480	0.0114
X3LYP 6-31+G(d,p)	1.3844	1.4321	1.3967	1.3961	1.5478	1.4365	0.0477	0.0117
HF 6-31G(d)	1.3654	1.4303	1.3848	1.3821	1.5506	1.4303	0.0649	0.0167
HF 6-31+G(d,p)	1.3663	1.4306	1.3855	1.3829	1.5497	1.4305	0.0643	0.0166

Tablo B.31: 2Bra bileşigi geçiş yapısına ait geometrik parametreler

Seviye	r1a	r1b	r2	r3a	r3b	r4	$\Delta 1$	$\Delta 2$
B3LYP 6-31G(d)	1.3630	1.3981	1.3742	1.4103	1.5916	1.4650	0.0352	0.0473
B3LYP 6-31+G(d,p)	1.3635	1.3986	1.3749	1.4112	1.5919	1.4653	0.0351	0.1018
X3LYP 6-31G(d)	1.3620	1.3975	1.3734	1.4094	1.5903	1.4639	0.0354	0.1019
X3LYP 6-31+G(d,p)	1.3626	1.3980	1.3740	1.4104	1.5907	1.4642	0.0353	0.1016
HF 6-31G(d)	1.3470	1.3972	1.3619	1.3974	1.5911	1.4526	0.0501	0.1056
HF 6-31+G(d,p)	1.3476	1.3975	1.3625	1.3984	1.5911	1.4530	0.0499	0.1055

Tablo B.32: 2Brb bileşigine ait geometrik parametreler

Seviye	r1a	r1b	r2	r3a	r3b	r4	$\Delta 1$	$\Delta 2$
B3LYP 6-31G(d)	1.3842	1.4344	1.3973	1.3993	1.5415	1.4301	0.0501	0.0459
B3LYP 6-31+G(d,p)	1.3848	1.4343	1.3975	1.3962	1.5414	1.4317	0.0495	0.0470
X3LYP 6-31G(d)	1.3833	1.4340	1.3966	1.3945	1.5405	1.4293	0.0507	0.0460
X3LYP 6-31+G(d,p)	1.3839	1.4338	1.3967	1.3953	1.5404	1.4309	0.0499	0.0470
HF 6-31G(d)	1.3665	1.4316	1.3839	1.3819	1.5458	1.4240	0.0651	0.0575
HF 6-31+G(d,p)	1.3668	1.4311	1.3836	1.3821	1.5462	1.4268	0.0642	0.0600

Tablo B.33: 2Brb bileşigi geçiş yapısına ait geometrik parametreler

Seviye	r1a	r1b	r2	r3a	r3b	r4	$\Delta 1$	$\Delta 2$
B3LYP 6-31G(d)	1.3635	1.3992	1.3762	1.4138	1.5868	1.4530	0.0356	0.0503
B3LYP 6-31+G(d,p)	1.3637	1.3994	1.3765	1.4143	1.5847	1.4551	0.0357	0.0913
X3LYP 6-31G(d)	1.3626	1.3986	1.3753	1.4129	1.5858	1.4521	0.0359	0.0895
X3LYP 6-31+G(d,p)	1.3629	1.3989	1.3757	1.4134	1.5836	1.4543	0.0360	0.0914
HF 6-31G(d)	1.3495	1.3990	1.3623	1.4025	1.5867	1.4420	0.0495	0.0925
HF 6-31+G(d,p)	1.3498	1.3991	1.3625	1.4030	1.5841	1.4440	0.0493	0.0942

Tablo B.34: 12Br bileşigine ait geometrik parametreler

Seviye	r1a	r1b	r2	r3a	r3b	r4	$\Delta 1$	$\Delta 2$
B3LYP 6-31G(d)	1.3802	1.4272	1.3887	1.4025	1.5515	1.4402	0.0470	0.0222
B3LYP 6-31+G(d,p)	1.3769	1.4229	1.3850	1.4034	1.5530	1.4427	0.0460	0.0657
X3LYP 6-31G(d)	1.3794	1.4268	1.3878	1.4014	1.5504	1.4390	0.0474	0.0597
X3LYP 6-31+G(d,p)	1.3761	1.4226	1.3843	1.4025	1.5517	1.4414	0.0465	0.0653
HF 6-31G(d)	1.3644	1.4248	1.3695	1.3942	1.5577	1.4268	0.0604	0.0624
HF 6-31+G(d,p)	1.3621	1.4214	1.3664	1.3956	1.5586	1.4280	0.0593	0.0659

Tablo B.35: 12Br bileşigi geçiş yapısına ait geometrik parametreler

Seviye	r1a	r1b	r2	r3a	r3b	r4	$\Delta 1$	$\Delta 2$
B3LYP 6-31G(d)	1.3581	1.3948	1.3696	1.4103	1.5893	1.4710	0.0367	0.0522
B3LYP 6-31+G(d,p)	1.3575	1.3946	1.3690	1.4103	1.5852	1.4701	0.0371	0.1127
X3LYP 6-31G(d)	1.3572	1.3940	1.3686	1.4094	1.5883	1.4699	0.0369	0.1127
X3LYP 6-31+G(d,p)	1.3566	1.3939	1.3681	1.4094	1.5842	1.4691	0.0373	0.1125
HF 6-31G(d)	1.3436	1.3938	1.3550	1.3994	1.5913	1.4554	0.0502	0.1118
HF 6-31+G(d,p)	1.3432	1.3937	1.3547	1.3994	1.5873	1.4551	0.0504	0.1119

Ek.C: Bileşiklere Ait Enerji Değerleri

Tablo C.1: Sumanen bileşiğine ait enerji değerleri

Enerji	Basis Set					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
E_{ZPVE} (Joules/Mol)	684702.0	686219.3	683249.1	734258.3	730873.6	681809.1
E_{ZPVE} (Kkal/Mol)	163.648	164.010	163.300	175.492	174.683	162.956
ZP-co (Hartree/Particle)	0.261	0.261	0.260	0.280	0.278	0.260
co_T to E =	0.273	0.274	0.273	0.291	0.290	0.272
co_T to H =	0.274	0.275	0.274	0.292	0.291	0.273
co_T to G =	0.223	0.224	0.223	0.243	0.241	0.222
$\sum E_{E-ZP}$ =	-807.170	-806.785	-806.828	-801.908	-801.947	-807.212
$\sum E_{E-T}$ =	-807.158	-806.773	-806.816	-801.897	-801.936	-807.200
$\sum H_{E-T}$ =	-807.157	-806.772	-806.815	-801.896	-801.935	-807.199
$\sum G_{E-T}$ =	-807.208	-806.823	-806.866	-801.945	-801.984	-807.250

Tablo C.2: Sumanen bileşiği geçiş yapısına ait enerji değerleri

Enerji	Basis Set					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6-31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
E_{ZPVE} (Joules/Mol)	678762.0	678762.0	684368.3	680180.5	731370.3	726965.8
E_{ZPVE} (Kkal/Mol)	163.207	162.228	163.568	162.567	174.802	173.749
ZP-co (Hartree/Particle)	0.260	0.259	0.261	0.259	0.279	0.277
co_T to E =	0.272	0.271	0.273	0.271	0.290	0.288
co_T to H =	0.273	0.272	0.274	0.272	0.291	0.289
co_T to G =	0.225	0.221	0.225	0.222	0.244	0.240
$\sum E_{E-ZP}$ =	-807.144	-807.184	-806.759	-806.800	-801.880	-801.917
$\sum E_{E-T}$ =	-807.132	-807.172	-806.747	-806.788	-801.869	-801.906
$\sum H_{E-T}$ =	-807.131	-807.171	-806.746	-806.787	-801.868	-801.905
$\sum G_{E-T}$ =	-807.180	-807.222	-806.794	-806.837	-801.915	-801.954

Tablo C.3: 1Fa bileşimine ait enerji değerleri

Enerji	Basis Set					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6-31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
E_{ZPVE} (Joules/Mol)	660357.2	664771.4	661810.0	663234.4	708550.5	660357.2
E_{ZPVE} (Kkal/Mol)	157.829	158.884	158.176	158.517	169.348	157.829
ZP-co (Hartree/Particle)	0.252	0.253	0.252	0.253	0.270	0.252
co_T to E =	0.265	0.267	0.265	0.266	0.282	0.265
co_T to H =	0.266	0.267	0.266	0.267	0.283	0.266
co_T to G =	0.213	0.214	0.213	0.214	0.232	0.213
$\sum E_{E-ZP}$ =	-906.461	-906.002	-906.052	-906.412	-900.809	-906.461
$\sum E_{E-T}$ =	-906.448	-905.989	-906.039	-906.399	-900.797	-906.448
$\sum H_{E-T}$ =	-906.447	-905.988	-906.038	-906.398	-900.796	-906.447
$\sum G_{E-T}$ =	-906.500	-906.041	-906.091	-906.451	-900.847	-906.500

Tablo C.4: 1Fa bileşiği geçiş yapısına ait enerji değerleri

Enerji	Basis Set					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6-31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
E_{ZPVE} (Joules/Mol)	657065.6	662649.0	658478.3	661122.4	704345.0	657065.6
E_{ZPVE} (Kkal/Mol)	157.042	158.377	157.380	158.012	168.342	157.042
ZP-co (Hartree/Particle)	0.250	0.252	0.251	0.252	0.268	0.250
co_T to E =	0.263	0.265	0.264	0.265	0.280	0.263
co_T to H =	0.264	0.266	0.265	0.266	0.281	0.264
co_T to G =	0.212	0.214	0.213	0.214	0.231	0.212
$\sum E_{E-ZP}$ =	-906.433	-905.976	-906.024	-906.386	-900.779	-906.433
$\sum E_{E-T}$ =	-906.420	-905.963	-906.011	-906.373	-900.767	-906.420
$\sum H_{E-T}$ =	-906.419	-905.962	-906.010	-906.372	-900.766	-906.419
$\sum G_{E-T}$ =	-906.471	-906.014	-906.062	-906.424	-900.817	-906.471

Tablo C.5: 1Fb1 bileşimine ait enerji değerleri

Enerji	Basis Set					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6-31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
E_{ZPVE} (Joules/Mol)	664298.8	661596.8	665855.1	663102.2	713769.1	710558.4
E_{ZPVE} (Kkal/Mol)	158.771	158.125	159.143	158.485	170.595	169.828
ZP-co (Hartree/Particle)	0.253	0.252	0.254	0.253	0.272	0.271
co_T to E =	0.266	0.265	0.267	0.266	0.284	0.283
co_T to H =	0.267	0.266	0.268	0.267	0.285	0.284
co_T to G =	0.214	0.213	0.215	0.214	0.234	0.233
$\sum E_{E-ZP}$ =	-906.404	-906.455	-905.994	-906.047	-900.763	-900.807
$\sum E_{E-T}$ =	-906.390	-906.442	-905.981	-906.033	-900.751	-900.794
$\sum H_{E-T}$ =	-906.389	-906.441	-905.980	-906.032	-900.750	-900.793
$\sum G_{E-T}$ =	-906.443	-906.494	-906.033	-906.086	-900.801	-900.845

Tablo C.6: 1Fb2 bileşimine ait enerji değerleri

Enerji	Basis Set					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6-31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
E_{ZPVE} (Joules/Mol)	664350.8	661661.9	665904.8	663137.4	713618.7	710437.3
E_{ZPVE} (Kkal/Mol)	158.784	158.141	159.155	158.494	170.559	169.799
ZP-co (Hartree/Particle)	0.253	0.252	0.254	0.253	0.272	0.271
co_T to E =	0.266	0.265	0.267	0.266	0.284	0.283
co_T to H =	0.267	0.266	0.268	0.267	0.285	0.284
co_T to G =	0.214	0.213	0.215	0.214	0.234	0.232
$\sum E_{E-ZP}$ =	-906.402	-906.454	-905.992	-906.046	-900.761	-900.805
$\sum E_{E-T}$ =	-906.389	-906.441	-905.979	-906.032	-900.748	-900.793
$\sum H_{E-T}$ =	-906.388	-906.440	-905.978	-906.031	-900.747	-900.792
$\sum G_{E-T}$ =	-906.441	-906.493	-906.031	-906.085	-900.799	-900.843

Tablo C.7: 1Fb bileşigi geçiş yapısına ait enerji değerleri

Enerji	Basis Set					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6-31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
E_{ZPVE} (Joules/Mol)	662296.1	658176.7	663841.6	659625.7	710688.1	706326.9
E_{ZPVE} (Kkal/Mol)	158.293	157.308	158.662	157.654	169.859	168.816
ZP-co (Hartree/Particle)	0.252	0.251	0.253	0.251	0.271	0.269
co_T to E =	0.265	0.264	0.266	0.264	0.283	0.281
co_T to H =	0.266	0.265	0.267	0.265	0.284	0.282
co_T to G =	0.214	0.212	0.214	0.213	0.233	0.231
$\sum E_{E-ZP}$ =	-906.375	-906.425	-905.965	-906.016	-900.731	-900.774
$\sum E_{E-T}$ =	-906.362	-906.412	-905.952	-906.003	-900.719	-900.762
$\sum H_{E-T}$ =	-906.361	-906.411	-905.951	-906.002	-900.718	-900.761
$\sum G_{E-T}$ =	-906.413	-906.464	-906.003	-906.055	-900.769	-900.811

Tablo C.8: 2Fa bileşigine ait enerji değerleri

Enerji	Basis Set					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6-31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
E_{ZPVE} (Joules/Mol)	641809.6	639216.6	643341.7	640673.6	689512.7	686535
E_{ZPVE} (Kkal/Mol)	153.396	152.776	153.762	153.125	164.797	164.086
ZP-co (Hartree/Particle)	0.244	0.243	0.245	0.244	0.263	0.261
co_T to E =	0.259	0.258	0.259	0.258	0.276	0.275
co_T to H =	0.260	0.259	0.260	0.259	0.277	0.276
co_T to G =	0.204	0.203	0.205	0.204	0.224	0.222
$\sum E_{E-ZP}$ =	-1005.65	-1005.70	-1005.21	-1005.27	-999.62	-999.66
$\sum E_{E-T}$ =	-1005.63	-1005.69	-1005.20	-1005.26	-999.61	-999.65
$\sum H_{E-T}$ =	-1005.63	-1005.69	-1005.20	-1005.25	-999.61	-999.65
$\sum G_{E-T}$ =	-1005.69	-1005.74	-1005.25	-1005.31	-999.66	-999.70

Tablo C.9: 2Fa bileşigi geçiş yapısına ait enerji değerleri

Enerji	Basis Set					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6-31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
E_{ZPVE} (Joules/Mol)	639349.4	635831.7	640834.0	637192.8	686025.7	682219.1
E_{ZPVE} (Kkal/Mol)	152.808	151.967	153.163	152.293	163.964	163.054
ZP-co (Hartree/Particle)	0.244	0.242	0.244	0.243	0.261	0.260
co_T to E =	0.258	0.256	0.258	0.257	0.274	0.273
co_T to H =	0.258	0.257	0.259	0.258	0.275	0.274
co_T to G =	0.205	0.203	0.205	0.203	0.223	0.221
$\sum E_{E-ZP}$ =	-1005.62	-1005.68	-1005.19	-1005.24	-999.59	-999.63
$\sum E_{E-T}$ =	-1005.61	-1005.66	-1005.17	-1005.23	-999.58	-999.62
$\sum H_{E-T}$ =	-1005.61	-1005.66	-1005.17	-1005.23	-999.58	-999.62
$\sum G_{E-T}$ =	-1005.66	-1005.71	-1005.23	-1005.28	-999.63	-999.67

Tablo C.10: 2Fb bileşigine ait enerji değerleri

Enerji	Basis Set					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6-31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
E_{ZPVE} (Joules/Mol)	642205.6	639504.9	643771.2	640994.3	690598.4	687509.1
E_{ZPVE} (Kkal/Mol)	153.491	152.845	153.865	153.201	165.057	164.319
ZP-co (Hartree/Particle)	0.245	0.244	0.245	0.244	0.263	0.262
co_T to E =	0.259	0.258	0.259	0.258	0.276	0.275
co_T to H =	0.260	0.259	0.260	0.259	0.277	0.276
co_T to G =	0.205	0.204	0.205	0.204	0.224	0.223
$\sum E_{E-ZP}$ =	-1005.65	1005.711	1005.220	-1005.28	-999.63	-999.68
$\sum E_{E-T}$ =	-1005.64	-1005.70	-1005.21	-1005.26	-999.62	-999.67
$\sum H_{E-T}$ =	-1005.64	-1005.70	-1005.21	-1005.26	-999.62	-999.67
$\sum G_{E-T}$ =	642205.6	639504.9	643771.2	640994.3	690598.4	687509.1

Tablo C.11: 2Fb bileşigi geçiş yapısına ait enerji değerleri

Enerji	Basis Set					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6-31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
E_{ZPVE} (Joules/Mol)	640123.7	635913.9	641697.7	637376.2	687601.5	683277
E_{ZPVE} (Kkal/Mol)	152.993	151.987	153.369	152.337	164.341	163.307
ZP-co (Hartree/Particle)	0.244	0.242	0.244	0.243	0.262	0.260
co_T to E =	0.258	0.256	0.258	0.257	0.275	0.273
co_T to H =	0.259	0.257	0.259	0.258	0.275	0.274
co_T to G =	0.205	0.203	0.205	0.203	0.223	0.222
$\sum E_{E-ZP}$ =	1005.626	1005.681	1005.191	1005.248	-999.603	-999.646
$\sum E_{E-T}$ =	1005.612	1005.667	1005.178	1005.234	-999.590	-999.633
$\sum H_{E-T}$ =	1005.611	1005.667	1005.177	1005.233	-999.589	-999.632
$\sum G_{E-T}$ =	1005.665	1005.721	1005.231	1005.288	-999.641	-999.685

Tablo C.12: 12F bileşigine ait enerji değerleri

Enerji	Basis Set					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6-31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
E_{ZPVE} (Joules/Mol)	427317.7	425023.9	428974.7	426673.8	467400.4	465961
E_{ZPVE} (Kkal/Mol)	102.131	101.583	102.527	101.977	111.711	111.367
ZP-co (Hartree/Particle)	0.163	0.162	0.163	0.163	0.178	0.177
co_T to E =	0.186	0.185	0.187	0.186	0.200	0.199
co_T to H =	0.187	0.186	0.188	0.187	0.201	0.200
co_T to G =	0.111	0.110	0.112	0.111	0.129	0.128
$\sum E_{E-ZP}$ =	-1998.03	-1998.14	-1997.35	-1997.47	-1988.20	-1988.25
$\sum E_{E-T}$ =	-1998.00	-1998.12	-1997.32	-1997.44	-1988.18	-1988.23
$\sum H_{E-T}$ =	-1998.00	-1998.12	-1997.32	-1997.44	-1988.17	-1988.23
$\sum G_{E-T}$ =	-1998.09	-1998.20	-1997.40	-1997.52	-1988.24	-1988.30

Tablo C.13: 12F bileşigi geçiş yapısına ait enerji değerleri

Enerji	Basis Set					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6-31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
E_{ZPVE} (Joules/Mol)	422437.6	419281.8	424029.1	420885.4	462499.9	460751.7
E_{ZPVE} (Kkal/Mol)	100.965	100.211	101.345	100.594	110.540	110.122
ZP-co (Hartree/Particle)	0.161	0.160	0.162	0.160	0.176	0.175
co_T to E =	0.184	0.183	0.185	0.184	0.198	0.197
co_T to H =	0.185	0.184	0.186	0.185	0.198	0.198
co_T to G =	0.112	0.109	0.112	0.109	0.128	0.127
$\sum E_{E-ZP}$ =	-1998.00	-1998.12	-1997.32	-1997.44	-1988.16	-1988.22
$\sum E_{E-T}$ =	-1997.98	-1998.09	-1997.30	-1997.42	-1988.13	-1988.20
$\sum H_{E-T}$ =	-1997.98	-1998.09	-1997.29	-1997.42	-1988.13	-1988.20
$\sum G_{E-T}$ =	-1998.05	-1998.17	-1997.37	-1997.50	-1988.20	-1988.27

Tablo C.14: 1Cla bileşigine ait enerji değerleri

Enerji	Basis Set					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6-31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
E_{ZPVE} (Joules/Mol)	659321.6	656580.5	660840.9	658016.6	707662.9	704416.2
E_{ZPVE} (Kkal/Mol)	157.582	156.927	157.945	157.270	169.136	168.360
ZP-co (Hartree/Particle)	0.251	0.250	0.252	0.251	0.270	0.268
co_T to E =	0.265	0.264	0.265	0.264	0.282	0.281
co_T to H =	0.266	0.265	0.266	0.265	0.283	0.282
co_T to G =	0.211	0.210	0.212	0.211	0.231	0.229
$\sum E_{E-ZP}$ =	-1266.78	-1266.82	-1266.35	-1266.39	-1260.82	-1260.86
$\sum E_{E-T}$ =	-1266.76	-1266.80	-1266.33	-1266.37	-1260.81	-1260.84
$\sum H_{E-T}$ =	-1266.76	-1266.80	-1266.33	-1266.37	-1260.81	-1260.84
$\sum G_{E-T}$ =	-1266.82	-1266.86	-1266.39	-1266.43	-1260.86	-1260.89

Tablo C.15: 1Cl_a bileşiği geçiş yapısına ait enerji değerleri

Enerji	Basis Set					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6-31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
E_{ZPVE} (Joules/Mol)	657257.4	653356.6	658758.0	654756.7	704541.7	700316.1
E_{ZPVE} (Kkal/Mol)	157.088	156.156	157.447	156.491	168.390	167.380
ZP-co (Hartree/Particle)	0.250	0.249	0.251	0.249	0.268	0.267
co_T to E =	0.264	0.262	0.264	0.263	0.281	0.279
co_T to H =	0.265	0.263	0.265	0.264	0.282	0.280
co_T to G =	0.211	0.210	0.212	0.210	0.230	0.228
$\sum E_{E-ZP}$ =	-1266.75	-1266.80	-1266.32	-1266.36	-1260.79	-1260.83
$\sum E_{E-T}$ =	-1266.74	-1266.78	-1266.31	-1266.35	-1260.78	-1260.81
$\sum H_{E-T}$ =	-1266.74	-1266.78	-1266.31	-1266.34	-1260.78	-1260.81
$\sum G_{E-T}$ =	-1266.79	-1266.83	-1266.36	-1266.40	-1260.83	-1260.86

Tablo C.16: 1Cl_{b1} bileşiğine ait enerji değerleri

Enerji	Basis Set					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6-31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
E_{ZPVE} (Joules/Mol)	660262.9	657717.2	661806.1	659180.7	709038	706021.5
E_{ZPVE} (Kkal/Mol)	157.807	157.198	158.175	157.548	169.464	168.743
ZP-co (Hartree/Particle)	0.251	0.251	0.252	0.251	0.270	0.269
co_T to E =	0.265	0.264	0.266	0.265	0.283	0.281
co_T to H =	0.266	0.265	0.267	0.266	0.284	0.282
co_T to G =	0.212	0.211	0.212	0.211	0.231	0.230
$\sum E_{E-ZP}$ =	-1266.77	-1266.81	-1266.34	-1266.38	-1260.82	-1260.85
$\sum E_{E-T}$ =	-1266.76	-1266.80	-1266.33	-1266.37	-1260.80	-1260.84
$\sum H_{E-T}$ =	-1266.76	-1266.80	-1266.33	-1266.37	-1260.80	-1260.84
$\sum G_{E-T}$ =	-1266.81	-1266.85	-1266.38	-1266.42	-1260.86	-1260.89

Tablo C.17: 1Clb2 bileşğine ait enerji değerleri

Enerji	Basis Set					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6-31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
E_{ZPVE} (Joules/Mol)	660352.3	657907.1	661880.8	659362.7	708982.8	705928.3
E_{ZPVE} (Kkal/Mol)	157.828	157.244	158.193	157.591	169.451	168.721
ZP-co (Hartree/Particle)	0.252	0.251	0.252	0.251	0.270	0.269
co_T to E =	0.265	0.264	0.266	0.265	0.283	0.281
co_T to H =	0.266	0.265	0.267	0.266	0.284	0.282
co_T to G =	0.212	0.211	0.212	0.211	0.231	0.230
$\sum E_{E-ZP}$ =	-1266.77	-1266.81	-1266.34	-1266.38	-1260.82	-1260.85
$\sum E_{E-T}$ =	-1266.76	-1266.80	-1266.33	-1266.37	-1260.80	-1260.84
$\sum H_{E-T}$ =	-1266.76	-1266.80	-1266.33	-1266.37	-1260.80	-1260.84
$\sum G_{E-T}$ =	-1266.81	-1266.85	-1266.38	-1266.42	-1260.86	-1260.89

Tablo C.18: 1Clb bileşği geçiş yapısına ait enerji değerleri

Enerji	Basis Set					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6-31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
E_{ZPVE} (Joules/Mol)	658220	654437.7	659734.9	655861.2	705898.1	701657.4
E_{ZPVE} (Kkal/Mol)	157.318	156.414	157.680	156.755	168.714	167.700
ZP-co (Hartree/Particle)	0.251	0.249	0.251	0.250	0.269	0.267
co_T to E =	0.264	0.263	0.265	0.263	0.281	0.280
co_T to H =	0.265	0.264	0.266	0.264	0.282	0.281
co_T to G =	0.211	0.210	0.212	0.210	0.230	0.229
$\sum E_{E-ZP}$ =	-1266.74	-1266.78	-1266.31	-1266.35	-1260.79	-1260.82
$\sum E_{E-T}$ =	-1266.73	-1266.77	-1266.30	-1266.34	-1260.77	-1260.81
$\sum H_{E-T}$ =	-1266.73	-1266.77	-1266.30	-1266.34	-1260.77	-1260.81
$\sum G_{E-T}$ =	-1266.78	-1266.82	-1266.35	-1266.40	-1260.82	-1260.86

Tablo C.19: 2Cl_a bileşiğine ait enerji değerleri

Enerji	Basis Set					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6-31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
E_{ZPVE} (Joules/Mol)	633829.4	631164.8	635327.0	632589.9	680807.2	677675
E_{ZPVE} (Kkal/Mol)	151.489	150.852	151.847	151.193	162.717	161.968
ZP-co (Hartree/Particle)	0.241	0.240	0.242	0.241	0.259	0.258
co_T to E =	0.257	0.256	0.257	0.256	0.273	0.272
co_T to H =	0.257	0.256	0.258	0.257	0.274	0.273
co_T to G =	0.200	0.199	0.200	0.199	0.219	0.217
$\sum E_{E-ZP}$ =	-1726.38	-1726.42	-1725.90	-1725.94	-1719.72	-1719.76
$\sum E_{E-T}$ =	-1726.36	-1726.40	-1725.89	-1725.93	-1719.71	-1719.74
$\sum H_{E-T}$ =	-1726.36	-1726.40	-1725.86	-1725.93	-1719.71	-1719.74
$\sum G_{E-T}$ =	-1726.42	-1726.46	-1725.94	-1725.98	-1719.76	-1719.80

Tablo C.20: 2Cl_a bileşiği geçiş yapısına ait enerji değerleri

Enerji	Basis Set					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6-31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
E_{ZPVE} (Joules/Mol)	631633.8	627883.7	633107.9	629267.4	677470.2	673475.3
E_{ZPVE} (Kkal/Mol)	150.964	150.068	151.316	150.399	161.919	160.964
ZP-co (Hartree/Particle)	0.241	0.239	0.241	0.240	0.258	0.257
co_T to E =	0.255	0.254	0.256	0.255	0.272	0.270
co_T to H =	0.256	0.255	0.257	0.255	0.273	0.271
co_T to G =	0.200	0.199	0.201	0.199	0.219	0.216
$\sum E_{E-ZP}$ =	-1726.35	-1726.39	-1725.87	-1725.91	-1719.69	-1719.73
$\sum E_{E-T}$ =	-1726.34	-1726.37	-1725.86	-1725.90	-1719.68	-1719.71
$\sum H_{E-T}$ =	-1726.34	-1726.37	-1725.86	-1725.90	-1719.68	-1719.71
$\sum G_{E-T}$ =	-1726.39	-1726.43	-1725.91	-1725.95	-1719.73	-1719.77

Tablo C.21: 2Clb bileşğine ait enerji değerleri

Enerji	Basis Set					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6-31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
E_{ZPVE} (Joules/Mol)	633133	630938.8	634665.6	632386.2	680606.8	677835.6
E_{ZPVE} (Kkal/Mol)	151.322	150.798	151.689	151.144	162.669	162.007
ZP-co (Hartree/Particle)	0.241	0.240	0.242	0.241	0.259	0.258
co_T to E =	0.256	0.255	0.257	0.256	0.273	0.272
co_T to H =	0.257	0.256	0.258	0.257	0.274	0.273
co_T to G =	0.200	0.199	0.200	0.199	0.219	0.218
$\sum E_{E-ZP}$ =	-1726.37	-1726.41	-1725.89	-1725.93	-1719.72	-1719.75
$\sum E_{E-T}$ =	-1726.35	-1726.39	-1725.89	-1725.92	-1719.70	-1719.74
$\sum H_{E-T}$ =	-1726.35	-1726.39	-1725.88	-1725.92	-1719.70	-1719.74
$\sum G_{E-T}$ =	-1726.41	-1726.45	-1725.94	-1725.98	-1719.76	-1719.80

Tablo C.22: 2Clb bileşği geçiş yapısına ait enerji değerleri

Enerji	Basis Set					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6-31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
E_{ZPVE} (Joules/Mol)	630961.1	627365.8	632447.1	628786.4	677319.6	673431.3
E_{ZPVE} (Kkal/Mol)	150.803	149.944	151.158	150.284	161.883	160.954
ZP-co (Hartree/Particle)	0.240	0.239	0.241	0.239	0.258	0.256
co_T to E =	0.255	0.254	0.256	0.254	0.272	0.270
co_T to H =	0.256	0.255	0.257	0.255	0.272	0.271
co_T to G =	0.200	0.198	0.200	0.198	0.218	0.216
$\sum E_{E-ZP}$ =	-1726.34	-1726.38	-1725.86	-1725.90	-1719.69	-1719.72
$\sum E_{E-T}$ =	-1726.33	-1726.37	-1725.85	-1725.89	-1719.67	-1719.71
$\sum H_{E-T}$ =	-1726.33	-1726.36	-1725.85	-1725.89	-1719.67	-1719.70
$\sum G_{E-T}$ =	-1726.38	-1726.42	-1725.91	-1725.95	-1719.73	-1719.76

Tablo C.23: 12Cl bileşğine ait enerji değerleri

Enerji	Basis Set					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6-31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
E_{ZPVE} (Joules/Mol)	374331.2	373608.7	375797.5	375057.0	409016.9	408081.5
E_{ZPVE} (Kkal/Mol)	89.467	89.295	89.818	89.641	97.757	97.534
ZP-co (Hartree/Particle)	0.143	0.142	0.143	0.143	0.156	0.155
co_T to E =	0.171	0.171	0.171	0.171	0.182	0.182
co_T to H =	0.172	0.172	0.172	0.172	0.183	0.183
co_T to G =	0.083	0.082	0.083	0.083	0.098	0.098
$\sum E_{E-ZP}$ =	-6322.34	-6322.37	-6321.41	-6321.44	-6308.72	-6308.73
$\sum E_{E-T}$ =	-6322.31	-6322.34	-6321.38	-6321.41	-6308.70	-6308.70
$\sum H_{E-T}$ =	-6322.31	-6322.34	-6321.38	-6321.41	-6308.69	-6308.70
$\sum G_{E-T}$ =	-6322.40	-6322.43	-6321.47	-6321.50	-6308.78	-6308.79

Tablo C.24: 12Cl bileşği geçiş yapısına ait enerji değerleri

Enerji	Basis Set					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6-31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
E_{ZPVE} (Joules/Mol)	371734	370317.9	373123.1	371702.1	405739.1	403590.4
E_{ZPVE} (Kkal/Mol)	88.847	88.508	89.179	88.839	96.974	96.460
ZP-co (Hartree/Particle)	0.142	0.141	0.142	0.142	0.155	0.154
co_T to E =	0.170	0.169	0.170	0.170	0.181	0.180
co_T to H =	0.171	0.170	0.171	0.171	0.182	0.181
co_T to G =	0.083	0.081	0.084	0.082	0.097	0.096
$\sum E_{E-ZP}$ =	-6322.32	-6322.35	-6321.39	-6321.41	-6308.69	-6308.71
$\sum E_{E-T}$ =	-6322.29	-6322.32	-6321.36	-6321.39	-6308.67	-6308.68
$\sum H_{E-T}$ =	-6322.29	-6322.32	-6321.36	-6321.39	-6308.67	-6308.68
$\sum G_{E-T}$ =	-6322.38	-6322.41	-6321.44	-6321.47	-6308.75	-6308.77

Tablo C.25: 1Bra bileşğine ait enerji değerleri

Enerji	Basis Set					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6-31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
E_{ZPVE} (Joules/Mol)	658049.5	655705.6	659566.3	657130.0	706154.4	703214.8
E_{ZPVE} (Kkal/Mol)	157.278	156.717	157.640	157.058	168.775	168.072
ZP-co (Hartree/Particle)	0.251	0.250	0.251	0.250	0.269	0.268
co_T to E =	0.265	0.264	0.265	0.264	0.282	0.281
co_T to H =	0.266	0.265	0.266	0.265	0.283	0.282
co_T to G =	0.210	0.209	0.211	0.210	0.229	0.228
$\sum E_{E-ZP}$ =	-3378.29	-3378.35	-3377.70	-3377.86	-3371.23	-3371.29
$\sum E_{E-T}$ =	-3378.27	-3378.34	-3377.78	-3377.85	-3371.23	-3371.28
$\sum H_{E-T}$ =	-3378.27	-3378.34	-3377.78	-3377.85	-3371.21	-3371.28
$\sum G_{E-T}$ =	-3378.33	-3378.39	-3377.84	-3377.90	-3371.27	-3371.33

Tablo C.26: 1Bra bileşği geçiş yapısına ait enerji değerleri

Enerji	Basis Set					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6-31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
E_{ZPVE} (Joules/Mol)	656293.6	652445.6	657795.9	653822.4	703316	698850.6
E_{ZPVE} (Kkal/Mol)	156.858	155.938	157.217	156.267	168.097	167.029
ZP-co (Hartree/Particle)	0.250	0.249	0.251	0.249	0.268	0.266
co_T to E =	0.264	0.262	0.264	0.263	0.280	0.279
co_T to H =	0.265	0.263	0.265	0.264	0.281	0.280
co_T to G =	0.210	0.208	0.210	0.209	0.229	0.227
$\sum E_{E-ZP}$ =	-3378.26	-3378.32	-3377.70	-3377.84	-3371.20	-3371.26
$\sum E_{E-T}$ =	-3378.25	-3378.31	-3377.76	-3377.82	-3371.19	-3371.25
$\sum H_{E-T}$ =	-3378.25	-3378.31	-3377.76	-3377.82	-3371.19	-3371.25
$\sum G_{E-T}$ =	-3378.30	-3378.36	-3377.81	-3377.88	-3371.24	-3371.30

Tablo C.27: 1Brb1 bileşğine ait enerji değerleri

Enerji	Basis Set					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6- 31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6- 31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6- 31+G(d,p)
E_{ZPVE} (Joules/Mol)	658417.1	655782	659970.0	657234.8	707001.1	703839.5
E_{ZPVE} (Kkal/Mol)	157.365	156.736	157.737	157.083	168.977	168.222
ZP-co (Hartree/Particle)	0.251	0.250	0.251	0.250	0.269	0.268
co_T to E =	0.265	0.264	0.265	0.264	0.282	0.281
co_T to H =	0.266	0.265	0.266	0.265	0.283	0.282
co_T to G =	0.210	0.209	0.211	0.210	0.229	0.228
$\sum E_{E-ZP}$ =	-3378.28	-3378.35	-3377.79	-3377.86	-3371.23	-3371.29
$\sum E_{E-T}$ =	-3378.27	-3378.33	-3377.78	-3377.84	-3371.21	-3371.27
$\sum H_{E-T}$ =	-3378.27	-3378.33	-3377.78	-3377.84	-3371.21	-3371.27
$\sum G_{E-T}$ =	-3378.33	-3378.39	-3377.84	-3377.90	-3371.27	-3371.33

Tablo C.28: 1Brb2 bileşğine ait enerji değerleri

Enerji	Basis Set					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6-31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
E_{ZPVE} (Joules/Mol)	658694.9	657226.3	660211.1	658664.5	707038.5	705105.9
E_{ZPVE} (Kkal/Mol)	157.432	157.081	157.794	157.425	168.986	168.524
ZP-co (Hartree/Particle)	0.251	0.250	0.251	0.251	0.269	0.269
co_T to E =	0.265	0.264	0.265	0.265	0.282	0.281
co_T to H =	0.266	0.265	0.266	0.266	0.283	0.282
co_T to G =	0.210	0.209	0.210	0.210	0.229	0.229
$\sum E_{E-ZP}$ =	-3378.29	-3378.35	-3377.79	-3377.86	-3371.23	-3371.29
$\sum E_{E-T}$ =	-3378.27	-3378.34	-3377.78	-3377.85	-3371.21	-3371.28
$\sum H_{E-T}$ =	-3378.27	-3378.34	-3377.78	-3377.85	-3371.21	-3371.28
$\sum G_{E-T}$ =	-3378.33	-3378.39	-3377.84	-3377.90	-3371.27	-3371.33

Tablo C.29: 1Brb bileşigi geçiş yapısına ait enerji değerleri

Enerji	Basis Set					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6-31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
E_{ZPVE} (Joules/Mol)	656461	654492.6	657959.5	655908.7	703923.2	701382.3
E_{ZPVE} (Kkal/Mol)	156.898	156.427	157.256	156.766	168.242	167.634
ZP-co (Hartree/Particle)	0.250	0.249	0.251	0.250	0.268	0.267
co_T to E =	0.264	0.263	0.264	0.263	0.281	0.280
co_T to H =	0.265	0.264	0.265	0.264	0.282	0.281
co_T to G =	0.210	0.209	0.210	0.209	0.228	0.228
$\sum E_{E-ZP}$ =	-3378.26	-3378.32	-3377.77	-3377.83	-3371.20	-3371.26
$\sum E_{E-T}$ =	-3378.24	-3378.31	-3377.75	-3377.82	-3371.18	-3371.24
$\sum H_{E-T}$ =	-3378.24	-3378.30	-3377.75	-3377.81	-3371.18	-3371.24
$\sum G_{E-T}$ =	-3378.30	-3378.36	-3377.81	-3377.87	-3371.24	-3371.30

Tablo C.30: 2Bra bileşigine ait enerji değerleri

Enerji	Basis Set					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6-31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
E_{ZPVE} (Joules/Mol)	631017	629442.4	632513.5	630849.2	677567.6	675218.5
E_{ZPVE} (Kkal/Mol)	150.817	150.440	151.174	150.777	161.943	161.381
ZP-co (Hartree/Particle)	0.240	0.240	0.241	0.240	0.258	0.257
co_T to E =	0.256	0.255	0.256	0.256	0.273	0.272
co_T to H =	0.257	0.256	0.257	0.257	0.273	0.273
co_T to G =	0.197	0.196	0.198	0.197	0.216	0.215
$\sum E_{E-ZP}$ =	-5949.40	-5949.49	-5948.81	-5948.89	-5940.54	-5940.63
$\sum E_{E-T}$ =	-5949.39	-5949.47	-5948.79	-5948.88	-5940.53	-5940.61
$\sum H_{E-T}$ =	-5949.38	-5949.47	-5948.79	-5948.88	-5940.53	-5940.61
$\sum G_{E-T}$ =	-5949.44	-5949.53	-5948.85	-5948.94	-5940.54	-5940.67

Tablo C.31: 2Bra bileşiği geçiş yapısına ait enerji değerleri

Enerji	Basis Set					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6-31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
E_{ZPVE} (Joules/Mol)	629370.1	626777.5	630850.7	628131.0	674845.4	671371.5
E_{ZPVE} (Kkal/Mol)	150.423	149.803	150.777	150.127	161.292	160.462
ZP-co (Hartree/Particle)	0.240	0.239	0.240	0.239	0.257	0.256
co_T to E =	0.255	0.254	0.256	0.254	0.271	0.270
co_T to H =	0.256	0.255	0.256	0.255	0.272	0.271
co_T to G =	0.197	0.196	0.197	0.197	0.215	0.214
$\sum E_{E-ZP}$ =	-5949.37	-5949.46	-5948.78	-5948.87	-5940.51	-5940.60
$\sum E_{E-T}$ =	-5949.36	-5949.45	-5948.76	-5948.85	-5940.50	-5940.58
$\sum H_{E-T}$ =	-5949.36	-5949.44	-5948.76	-5948.85	-5940.50	-5940.58
$\sum G_{E-T}$ =	-5949.42	-5949.50	-5948.82	-5948.91	-5940.55	-5940.64

Tablo C.32: 2Brb bileşiğine ait enerji değerleri

Enerji	Basis Set					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6-31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
E_{ZPVE} (Joules/Mol)	629637.3	628821.2	631162.0	630230.6	676605.3	674627.7
E_{ZPVE} (Kkal/Mol)	150.487	150.292	150.851	150.629	161.713	161.240
ZP-co (Hartree/Particle)	0.240	0.240	0.240	0.240	0.258	0.257
co_T to E =	0.256	0.255	0.256	0.256	0.272	0.271
co_T to H =	0.256	0.256	0.257	0.257	0.273	0.272
co_T to G =	0.196	0.196	0.197	0.197	0.215	0.215
$\sum E_{E-ZP}$ =	-5949.40	-5949.49	-5948.80	-5948.89	-5940.54	-5940.63
$\sum E_{E-T}$ =	-5949.38	-5949.47	-5948.73	-5948.88	-5940.52	-5940.61
$\sum H_{E-T}$ =	-5949.38	-5949.47	-5948.78	-5948.88	-5940.52	-5940.61
$\sum G_{E-T}$ =	-5949.44	-5949.53	-5948.84	-5948.94	-5940.58	-5940.67

Tablo C.33: 2Brb bileşigi geçiş yapısına ait enerji değerleri

Enerji	Basis Set					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6-31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
E_{ZPVE} (Joules/Mol)	626808.4	624732.5	628295.0	626163.1	672861.1	670439.9
E_{ZPVE} (Kkal/Mol)	149.811	149.315	150.166	149.657	160.818	160.239
ZP-co (Hartree/Particle)	0.239	0.238	0.239	0.238	0.256	0.255
co_T to E =	0.254	0.254	0.255	0.254	0.271	0.270
co_T to H =	0.255	0.254	0.256	0.255	0.271	0.271
co_T to G =	0.196	0.195	0.197	0.196	0.215	0.213
$\sum E_{E-ZP}$ =	-5949.37	-5949.46	-5948.77	-5948.86	-5940.51	-5940.59
$\sum E_{E-T}$ =	-5949.35	-5949.44	-5948.75	-5948.85	-5940.49	-5940.58
$\sum H_{E-T}$ =	-5949.35	-5949.46	-5948.75	-5948.84	-5940.49	-5940.58
$\sum G_{E-T}$ =	-5949.41	-5949.50	-5948.81	-5948.90	-5940.55	-5940.63

Tablo C.34: 12Br bileşigine ait enerji değerleri

Enerji	Basis Set					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6-31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
E_{ZPVE} (Joules/Mol)	355064.1	360257.4	356461.6	361522.4	386538.6	391252.7
E_{ZPVE} (Kkal/Mol)	84.862	86.104	85.196	86.406	92.385	93.512
ZP-co (Hartree/Particle)	0.135	0.137	0.136	0.138	0.147	0.149
co_T to E =	0.167	0.169	0.168	0.169	0.178	0.179
co_T to H =	0.168	0.170	0.169	0.170	0.179	0.180
co_T to G =	0.064	0.067	0.065	0.068	0.079	0.082
$\sum E_{E-ZP}$ =	-31660.5	-31660.8	-31658.9	-31659.2	-31633.7	-31634.0
$\sum E_{E-T}$ =	-31660.5	-31660.8	-31658.8	-31659.2	-31633.6	-31634.0
$\sum H_{E-T}$ =	-31660.5	-31660.8	-31658.8	-31659.2	-31633.6	-31643.0
$\sum G_{E-T}$ =	-31660.6	-31660.9	-31658.9	-31659.3	-31633.7	-31634.1

Tablo C.35: 12Br bileşigi geçiş yapısına ait enerji değerleri

Enerji	Basis Set					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6-31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
E_{ZPVE} (Joules/Mol)	353674.5	364052.8	355019.3	365387.4	384937.7	393249.1
E_{ZPVE} (Kkal/Mol)	84.530	87.011	84.852	87.330	92.002	93.989
ZP-co (Hartree/Particle)	0.135	0.139	0.135	0.139	0.147	0.150
co_T to E =	0.167	0.169	0.167	0.170	0.177	0.179
co_T to H =	0.168	0.170	0.168	0.171	0.178	0.180
co_T to G =	0.064	0.072	0.065	0.072	0.078	0.084
$\sum E_{E-ZP}$ =	-31660.5	-31660.8	-31658.8	-31659.2	-31633.6	-31634.0
$\sum E_{E-T}$ =	-31660.4	-31660.8	-31658.8	-31659.1	-31633.6	-31633.9
$\sum H_{E-T}$ =	-31660.4	-31660.8	-31658.8	-31659.1	-31633.6	-31633.9
$\sum G_{E-T}$ =	-31660.5	-31660.9	-31658.9	-31659.2	-31633.7	-31634.0

Tablo C.36: Trigermasumanen bileşigine ait enerji değerleri

Enerji	Basis Set					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6-31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
E_{ZPVE} (Joules/Mol)	598914.1	601594.8	599701.4	603212.1	638597.6	641990.1
E_{ZPVE} (Kkal/Mol)	143.144	143.785	143.332	144.171	152.628	153.439
ZP-co (Hartree/Particle)	0.228	0.229	0.228	0.230	0.243	0.245
co_T to E =	0.244	0.245	0.244	0.246	0.258	0.259
co_T to H =	0.245	0.246	0.245	0.247	0.259	0.260
co_T to G =	0.185	0.186	0.185	0.187	0.201	0.202
$\sum E_{E-ZP}$ =	-6917.93	-6918.09	-6917.29	-6917.46	-6908.18	-6908.35
$\sum E_{E-T}$ =	-6917.91	-6918.08	-6917.28	-6917.45	-6908.17	-6908.34
$\sum H_{E-T}$ =	-6917.91	-6918.08	-6917.28	-6917.45	-6908.17	-6908.34
$\sum G_{E-T}$ =	-6917.97	-6918.14	-6917.34	-6917.51	-6908.23	-6908.39

Ek.C: Çeşitli Teori Seviyelerinde Elde Edilen Bileşiklerin C-H Bağlarında Görülen Titreşim Hareketleri ve Dalga Boyları

Tablo D.1: 1Fb1 bileşiği benzilik C atomlarına bağlı H atomlarında ($H_{30}C_{20}H_{31}$) ve $H_{32}C_{21}H_{33}$) titreşim hareketleri

Titreşim Hareketleri	Teori Seviyelerinde Titreşim Frekansı (cm-1)					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6- 31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
Salınma	246.78	246.48	247.43	293.99	267.55	319.78
Burkulma	1160.48	1153.68	1162.28	1151.14	1265.88	1256.08
Sallanma	1224.35	1212.16	1224.97	1214.43	1399.86	1407.67
Makaslama	1481.22	1457.42	1483.48	1458.47	1608.75	1588.60
Simetrik Gerilme	3041.38	3037.82	3046.62	3042.08	3216.13	3200.37
Antisimetrik Gerilme	3099.89	3096.52	3105.08	3100.59	3271.20	3255.46

Tablo D.2: 1Fb2 bileşiği benzilik C atomlarına bağlı H atomlarında ($H_{30}C_{20}H_{31}$ ve $H_{32}C_{21}H_{33}$) titreşim hareketleri

Titreşim Hareketleri	Teori Seviyelerinde Titreşim Frekansı (cm-1)					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6-31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
Salınma	242.40	242.45	242.89	242.99	262.31	261.64
Burkulma	1161.43	1149.94	1163.26	1151.91	1265.91	1255.94
Sallanma	1223.82	1212.54	1225.49	1214.57	1400.25	1316.77
Makaslama	1493.14	1456.72	1483.47	1459.35	1607.02	1588.12
Simetrik Gerilme	3042.47	3038.08	3047.75	3042.51	3217.29	3201.07
Antisimetrik Gerilme	3099.61	3096.20	3104.63	3100.43	3271.00	3255.44

Tablo D.3: 2Fa bileşiği benzilik C atomlarına bağlı H atomlarında
($H_{28}C_{19}H_{29}$, $H_{30}C_{20}H_{31}$ ve $H_{32}C_{21}H_{33}$) titreşim hareketleri

Titreşim Hareketleri	Teori Sevilinde Titreşim Frekansı (cm-1)					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6-31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
Salınma	215.85	215.21	216.29	215.67	230.55	230.14
Burkulma	1157.77	1147.89	1159.58	1149.77	1285.49*	1260.71*
Sallanma	1217.08	1220.78*	1219.87	1223.08	1322.59	1311.77
Makaslama	1482.81	1457.55	1485.22*	1460.03	1612.05	1590.02*
Simetrik Gerilme	3049.84*	3046.48*	3055.15*	3050.84*	3226.71*	3210.11*
Antisimetrik Gerilme	3104.41*	3101.66*	3109.31*	3105.65*	3280.16*	3263.94*

*Titreşim hareketleri yalnızca $H_{30}C_{20}H_{31}$ ve $H_{32}C_{21}H_{33}$ atomlarında görülmüştür.

Tablo D.4: 2Fb bileşiği benzilik C atomlarına bağlı H atomlarında
($H_{30}C_{20}H_{31}$ ve $H_{32}C_{21}H_{33}$) titreşim hareketleri

Titreşim Hareketleri	Teori Sevilinde Titreşim Frekansı (cm-1)					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6-31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
Salınma	240.77	241.00	241.36	241.60	260.41	260.67
Burkulma	1166.27	1154.80	1168.12	1156.67	1266.57	1256.77
Sallanma	1223.78	1219.20	1225.69	1222.29	1403.34	1405.84
Makaslama	1480.49	1456.74	1482.70	1458.51	1607.73	1587.76
Simetrik Gerilme	3043.04	3039.29	3048.30	3043.69	3218.04	3201.96
Antisimetrik Gerilme	3101.28	3097.65	3106.37	3101.94	3273.07	3257.40

Tablo D.5: 12F bileşiği bileşiği benzilik C atomlarına bağlı F atomlarında
($F_{28}C_{19}F_{29}$, $F_{30}C_{20}F_{31}$ ve $F_{32}C_{21}F_{33}$) titreşim hareketleri

Titreşim Hareket- leri	Teori Sevilinde Titreşim Frekansı (cm-1)					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6- 31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
Salınma	52.16**	60.85	60.81	60.47	66.90	66.62
Burkulma	190.15**	195.48	190.15	195.58	193.40	216.60
Sallanma	204.23*	218.40	204.57	205.61*	224.84	240.46
Makaslama	556.67*	552.48**	558.58**	554.40	661.53	659.60

*Titreşim hareketi yalnızca $F_{30}C_{20}F_{31}$ ve $F_{32}C_{21}F_{33}$ atomlarında görülmüştür.

** Titreşim hareketi yalnızca $F_{28}C_{19}F_{29}$ ve $F_{32}C_{21}F_{33}$ atomlarında görülmüştür

Tablo D.6: 1Clb1 bileşiği benzilik C atomlarına bağlı H atomlarında
($H_{30}C_{20}H_{31}$ ve $H_{32}C_{21}H_{33}$)titreşim hareketleri

Titreşim Hareket- leri	Teori Sevilinde Titreşim Frekansı (cm-1)					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6- 31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
Salınma	238.92	238.78	239.67	239.53	259.23	259.49
Burkulma	1164.69	1153.03	1166.51	1154.89	1266.31	1256.38
Sallanma	1222.37	1209.80	1224.53	1212.80	1334.30	1324.04
Makaslama	1478.77	1456.76	1482.97	1457.83	1608.33	1588.30
Simetrik Gerilme	3042.57	3038.21	3047.83	3042.63	3217.09	3200.88
Antisimetrik Ge- rilme	3100.13	3096.00	3105.27	3100.30	3271.52	3255.35

Tablo D.7: 1Clb2 bileşiği benzilik C atomlarına bağlı H atomlarında
($H_{30}C_{20}H_{31}$ ve $H_{32}C_{21}H_{33}$) titreşim hareketleri

Titreşim Hareketleri	Teori Sevelerinde Titreşim Frekansı (cm-1)					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6-31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
Salınma	226.64	226.19	227.15	226.80	244.13	243.67
Burkulma	1165.91	1154.31	1167.76	1151.53	1265.70	1256.06
Sallanma	1223.34	1211.66	1225.06	1213.69	1323.75	1314.44
Makaslama	1481.29	1457.67	1483.46	1459.47	1608.19	1588.19
Simetrik Gerilme	3042.96	3038.25	3048.24	3042.69	3217.73	3201.28
Antisimetrik Gerilme	3099.96	3096.00	3105.00	3100.29	3271.13	3255.26

Tablo D.8: 2Cla bileşiği benzilik C atomlarına bağlı H atomlarında
($H_{28}C_{19}H_{29}$, $H_{30}C_{20}H_{31}$ ve $H_{32}C_{21}H_{33}$) titreşim hareketleri

Titreşim Hareketleri	Teori Sevelerinde Titreşim Frekansı (cm-1)					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6-31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
Salınma	215.71	221.46	216.40	216.88	231.69	231.86
Burkulma	1166.54	1148.50	1161.05	1148.22	1270.44*	1261.15*
Sallanma	1223.11	1210.76	1231.25*	1216.44*	1333.68	1310.76*
Makaslama	1490.27	1457.13*	1489.57*	1455.63*	1608.26	1585.86*
Simetrik Gerilme	3051.01*	3045.43*	3056.06*	3049.63*	3227.25*	3209.77*
Antisimetrik Gerilme	3106.48*	3101.10*	3111.05*	3104.94*	3283.64*	3266.58*

*Titreşim hareketi yalnızca $H_{30}C_{20}H_{31}$ ve $H_{32}C_{21}H_{33}$ atomlarında görülmüştür.

Tablo D.9: 2Clb bileşiği benzilik C atomlarına bağlı H atomlarında
($H_{30}C_{20}H_{31}$ ve $H_{32}C_{21}H_{33}$) titreşim hareketleri

Titreşim Hareket- leri	Teori Sevilinde Titreşim Frekansı (cm-1)					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6- 31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
Salınma	233.80	233.79	234.52	234.49	253.48	253.66
Burkulma	1161.85	1150.43	1168.18	1156.70	1266.83	1256.94
Sallanma	1221.11	1210.49	1225.37	1213.01	1317.38	1335.17
Makaslama	1480.25	1455.91	1482.43	1457.72	1607.49	1587.64
Simetrik Gerilme	3044.17	3039.42	3049.41	3043.81	3218.90	3202.30
Antisimetrik Ge- rilme	3101.69	3097.43	3106.76	3101.70	3273.30	3257.10

Tablo D.10: 12Cl bileşiği bileşiği benzilik C atomlarına bağlı Cl atomlarında
($Cl_{28}C_{19}Cl_{29}$, $Cl_{30}C_{20}Cl_{31}$ ve $Cl_{32}C_{21}Cl_{33}$) titreşim hareketleri

Titreşim Hareket- leri	Teori Sevilinde Titreşim Frekansı (cm-1)					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6- 31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
Salınma	36.32	36.70	37.23	37.01	45.02	40.25
Burkulma	72.75	72.07	73.25	72.50	79.83	79.41
Sallanma	149.69	149.22	150.87	150.20	163.04	162.70
Makaslama	196.90	196.50*	197.61	197.11	225.61	214.74
Simetrik Gerilme	353.92	352.48*	354.43*	353.88*	387.13	386.41
Antisimetrik Ge- rilme	452.84	450.77	454.80*	452.66*	508.29	505.85

*Titreşim hareketi yalnızca $Cl_{28}C_{19}Cl_{29}$ ve $Cl_{30}C_{20}Cl_{31}$ atomlarında görülmüştür.

Tablo D.11: 1Brb1 bileşigi benzilik C atomlarına bağlı H atomlarında
($H_{30}C_{20}H_{31}$ ve $H_{32}C_{21}H_{33}$) titreşim hareketleri

Titreşim Hareket- leri	Teori Sevilinde Titreşim Frekansı (cm-1)					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6- 31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
Salınma	220.41	220.56	221.20	221.44	239.57	240.05
Burkulma	1160.49	1148.80	1162.23	1150.82	1265.49	1256.21
Sallanma	1222.81	1211.26	1224.61	1213.22	1330.52	1324.83
Makaslama	1480.53	1455.59	1482.74	1458.24	1608.17	1587.95
Simetrik Gerilme	3042.08	3038.31	3047.56	3042.70	3217.24	3201.15
Antisimetrik Ge- rilme	3099.61	3095.63	3104.99	3099.91	3271.81	3255.38

Tablo D.12: 1Brb2 bileşigi benzilik C atomlarına bağlı H atomlarında
($H_{30}C_{20}H_{31}$ ve $H_{32}C_{21}H_{33}$) titreşim hareketleri

Titreşim Hareket- leri	Teori Sevilinde Titreşim Frekansı (cm-1)					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6- 31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
Salınma	272.71	200.33	273.46	200.98	214.68	216.74
Burkulma	1159.91	1153.38	1161.77	1150.65	1265.37	1256.34
Sallanma	1222.65	1211.69	1224.74	1213.73	1400.56	1395.29
Makaslama	1481.18	1457.58	1483.43	1458.67	1608.24	1588.43
Simetrik Gerilme	3042.82	3037.48	3047.96	3041.94	3217.77	3200.83
Antisimetrik Ge- rilme	3099.72	309585	3104.81	3100.13	3271.18	3255.34

Tablo D.13: 2Bra bileşiği bileşiği Benzilik C atomlarına bağlı H atomlarında ($H_{28}C_{19}H_{29}$, $H_{30}C_{20}H_{31}$ ve $H_{32}C_{21}H_{33}$) titreşim hareketleri

Titreşim Hareketleri	Teori Sevilinde Titreşim Frekansı (cm-1)					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6-31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
Salınma	217.11	212.41	217.28	213.02	228.70	226.78
Burkulma	1157.35	1149.16	1159.21	1150.30	1268.32*	1261.67*
Sallanma	1222.69	1222.56	1234.68	1212.65	1332.75	1324.89
Makaslama	1489.45	1455.21*	1487.61	1456.99*	1607.90	1585.11*
Simetrik Gerilme	3051.09*	3046.81*	3055.98*	3050.95*	3227.57*	3211.25*
Antisimetrik Gerilme	3105.66*	3099.78*	3109.94*	3103.65*	3284.75*	3267.31*

*Titreşim hareketi yalnızca $H_{30}C_{20}H_{31}$ ve $H_{32}C_{21}H_{33}$ atomlarında görülmüştür.

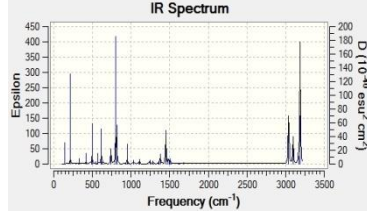
Tablo D.14: 2Brb bileşiği benzilik C atomlarına bağlı H atomlarında ($H_{30}C_{20}H_{31}$ ve $H_{32}C_{21}H_{33}$) titreşim hareketleri

Titreşim Hareketleri	Teori Sevilinde Titreşim Frekansı (cm-1)					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6-31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
Salınma	208.75	208.93	209.44	209.63	227.69	227.45
Burkulma	1161.69	1150.38	1163.41	1152.26	1265.82	1256.50
Sallanma	1223.53	1211.36	1225.45	1213.16	1400.72	1385.89
Makaslama	1480.37	1456.01	1481.24	1457.80	1607.65	1587.54
Simetrik Gerilme	3043.30	3039.05	3048.77	3043.44	3218.68	3202.29
Antisimetrik Gerilme	3101.22	3097.21	3106.63	3101.49	3273.21	3256.87

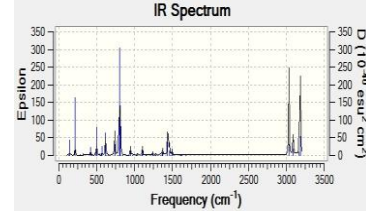
Tablo D.15: 12Br bileşigi benzilik C atomlarına bağlı Br atomlarında
(Br₂₈C₁₉Br₂₉ , Br₃₀C₂₀Br₃₁ ve Br₃₂C₂₁Br₃₃) titreşim hareketleri

Titreşim Hareketle- ri	Teori Sevelerinde Titreşim Frekansı (cm-1)					
	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31+G(d,p)	X3LYP 6-31G(d)	X3LYP 6- 31+G(d,p)	HF 6-31G(d)	HF 6-31+G(d,p)
Sahnma	28.24	28.60	27.45	37.73	30.72	40.72
Burkulma	46.84	48.37	47.41	48.61	82.38	52.27
Sallanma	---	98.27	---	98.59	---	---
Makaslama	126.81	106.43	126.44	106.84	118.65	135.87
Simetrik Gerilme	220.34	216.29	221.61	217.33	237.20	242.98

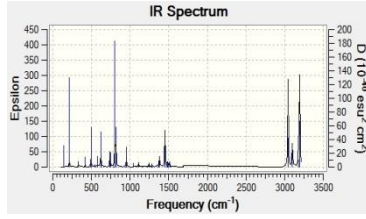
EK.E: Elde Edilen Bileşiklerin Çeşitli Teori Seviyelerinde ki Titreşim Spektrumları



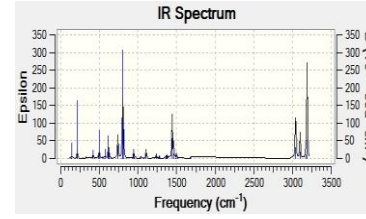
(a)



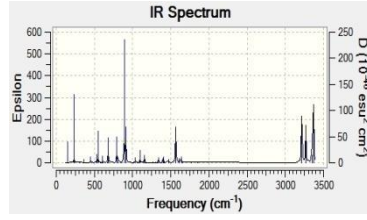
(b)



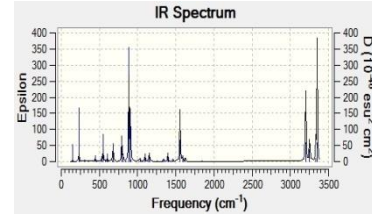
(c)



(d)

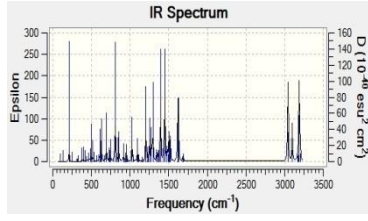


(e)

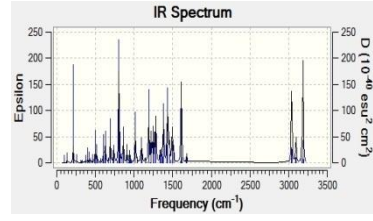


(f)

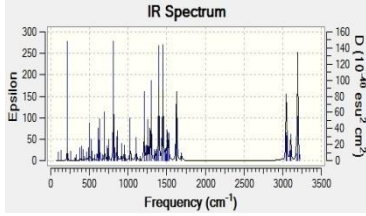
Şekil E.1: Sumanen bileşiği titreşim spektrumları (a) B3LYP 6-31G(d), (b) B3LYP 6-31G(d,p), (c) X3LYP 6-31G(d), (d) X3LYP 6-31G(d,p), (e) HF 6-31G(d), (f) HF 6-31G(d,p) teori seviyelerinde



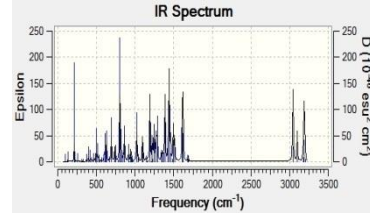
(a)



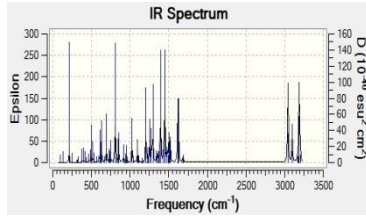
(b)



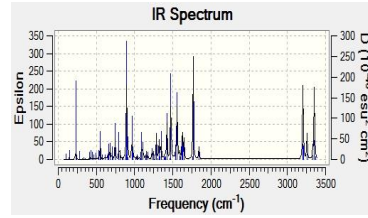
(c)



(d)

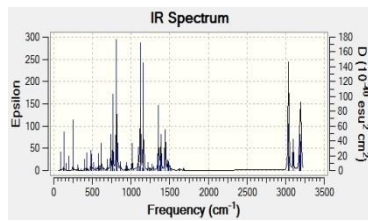


(e)

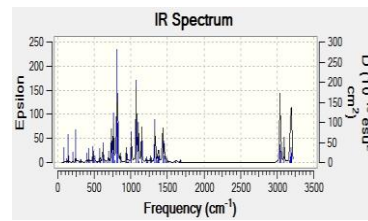


(f)

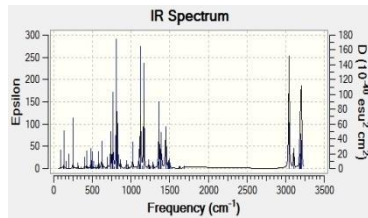
Şekil E.2: 1Fa bileşiği titreşim spektrumları (a) B3LYP 6-31G(d), (b) B3LYP 6-31G(d,p), (c) X3LYP 6-31G(d), (d) X3LYP 6-31G(d,p), (e) HF 6-31G(d), (f) HF 6-31G(d,p) teori seviyelerinde



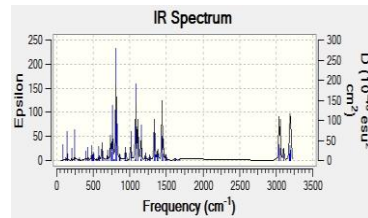
(a)



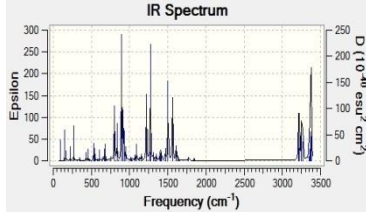
(b)



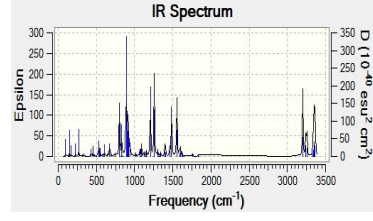
(c)



(d)

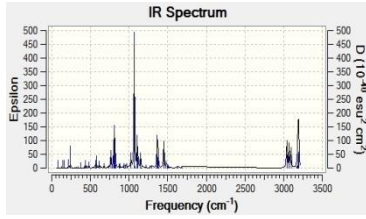


(e)

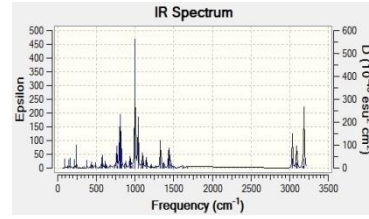


(f)

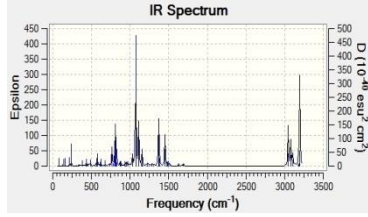
Şekil E.3: 1Fb1 bileşiği titreşim spektrumları (a) B3LYP 6-31G(d), (b) B3LYP 6-31G(d,p), (c) X3LYP 6-31G(d), (d) X3LYP 6-31G(d,p), (e) HF 6-31G(d), (f) HF 6-31G(d,p) teori seviyelerinde



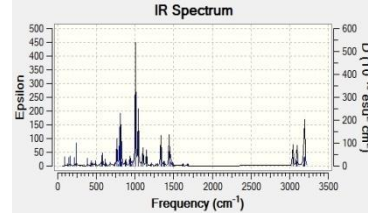
(a)



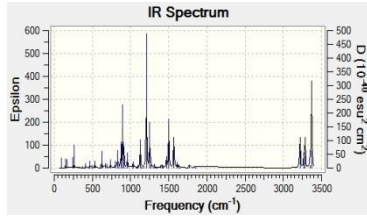
(b)



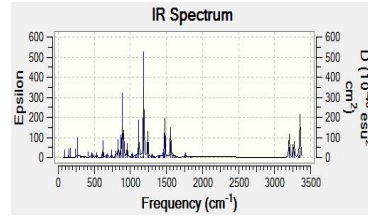
(c)



(d)

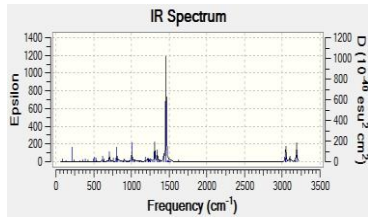


(e)

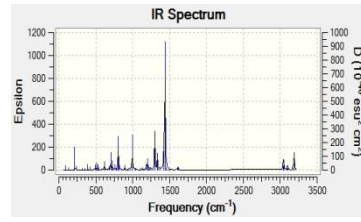


(f)

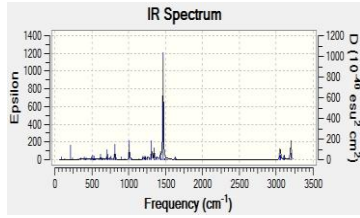
Şekil E.4: 1Fb2 bileşiği titreşim spektrumları (a) B3LYP 6-31G(d), (b) B3LYP 6-31G(d,p), (c) X3LYP 6-31G(d), (d) X3LYP 6-31G(d,p), (e) HF 6-31G(d), (f) HF 6-31G(d,p) teori seviyelerinde



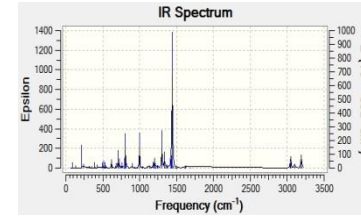
(a)



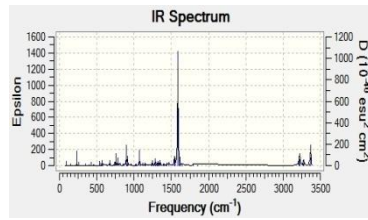
(b)



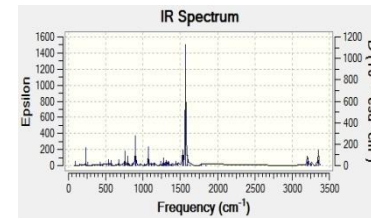
(c)



(d)

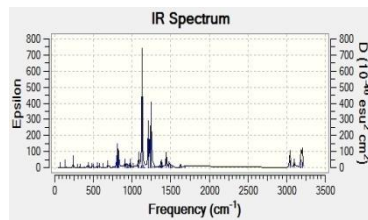


(e)

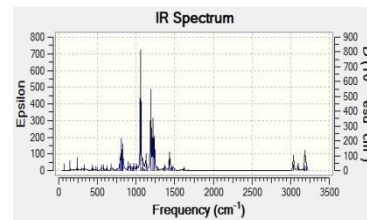


(f)

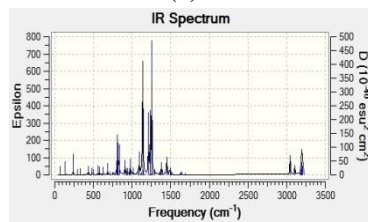
Şekil E.5: 2Fa bileşiği titreşim spektrumları (a) B3LYP 6-31G(d), (b) B3LYP 6-31G(d,p), (c) X3LYP 6-31G(d), (d) X3LYP 6-31G(d,p), (e) HF 6-31G(d), (f) HF 6-31G(d,p) teori seviyelerinde



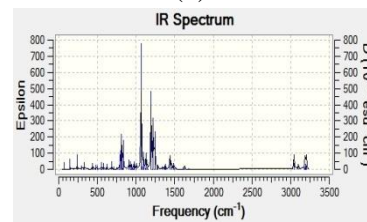
(a)



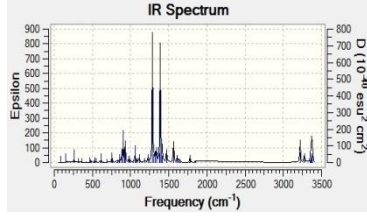
(b)



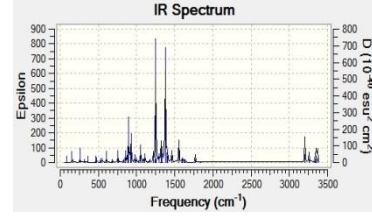
(c)



(d)

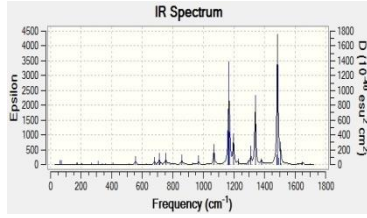


(e)

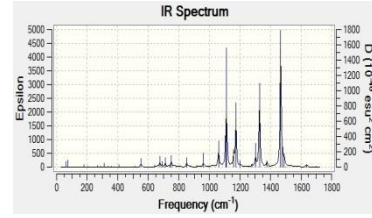


(f)

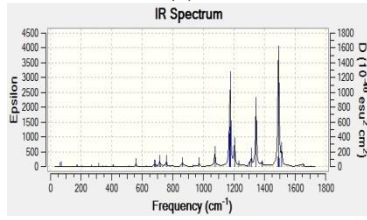
Şekil E.6: 2Fb bileşiği titreşim spektrumları (a) B3LYP 6-31G(d), (b) B3LYP 6-31G(d,p), (c) X3LYP 6-31G(d), (d) X3LYP 6-31G(d,p), (e) HF 6-31G(d), (f) HF 6-31G(d,p) teori seviyelerinde



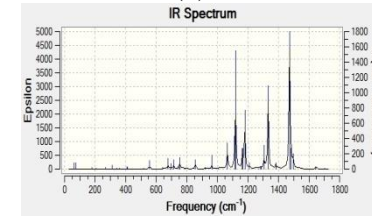
(a)



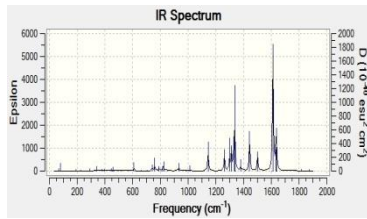
(b)



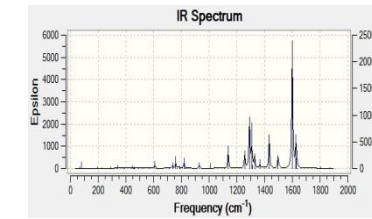
(c)



(d)

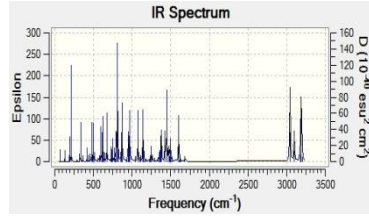


(e)

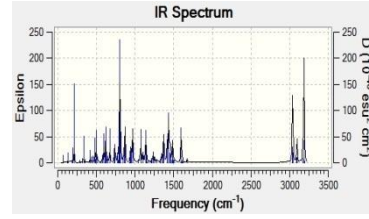


(f)

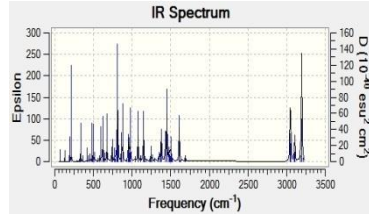
Şekil E.7: 12F bileşiği titreşim spektrumları (a) B3LYP 6-31G(d), (b) B3LYP 6-31G(d,p), (c) X3LYP 6-31G(d), (d) X3LYP 6-31G(d,p), (e) HF 6-31G(d), (f) HF 6-31G(d,p) teori seviyelerinde



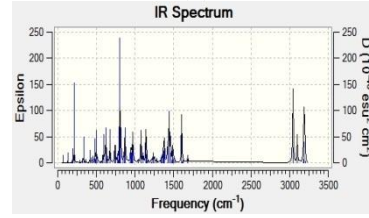
(a)



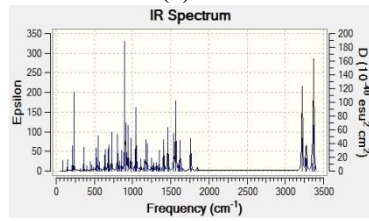
(b)



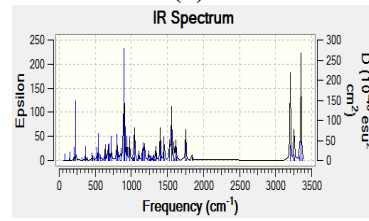
(c)



(d)

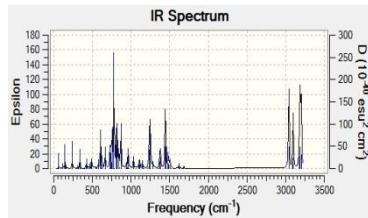


(e)

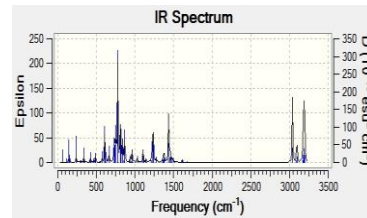


(f)

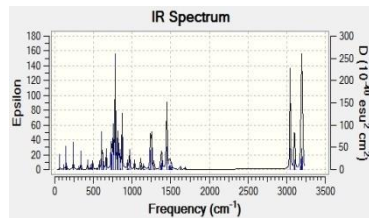
Şekil E.8: 1Cl_a bileşiği titreşim spektrumları (a) B3LYP 6-31G(d), (b) B3LYP 6-31G(d,p), (c) X3LYP 6-31G(d), (d) X3LYP 6-31G(d,p), (e) HF 6-31G(d), (f) HF 6-31G(d,p) teori seviyelerinde



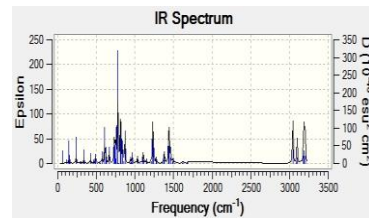
(a)



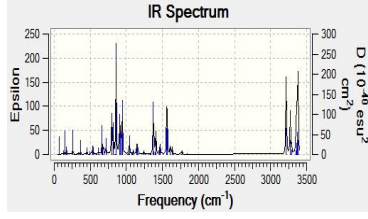
(b)



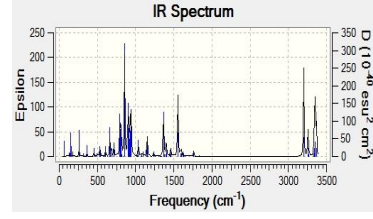
(c)



(d)

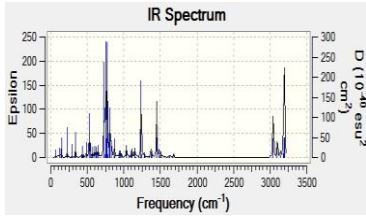


(e)

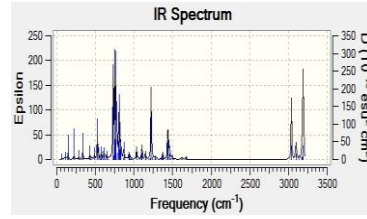


(f)

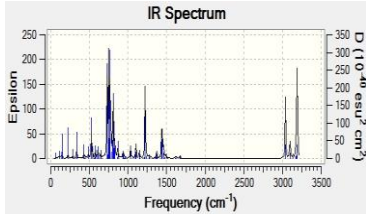
Şekil E.9: 1Clb1 bileşiği titreşim spektrumları (a) B3LYP 6-31G(d), (b) B3LYP 6-31G(d,p), (c) X3LYP 6-31G(d), (d) X3LYP 6-31G(d,p), (e) HF 6-31G(d), (f) HF 6-31G(d,p) teori seviyelerinde



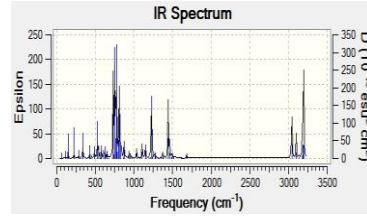
(a)



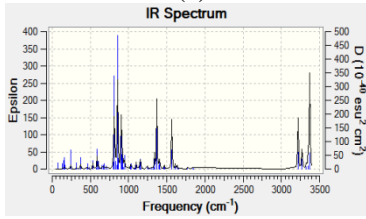
(b)



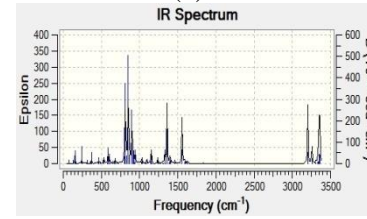
(c)



(d)

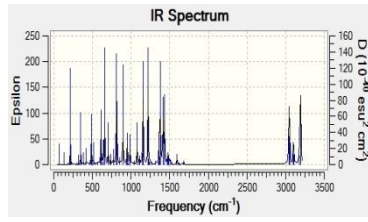


(e)

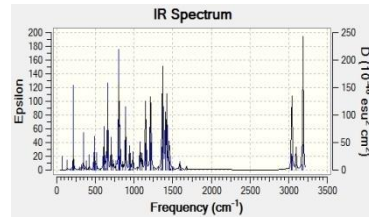


(f)

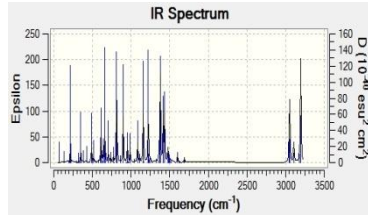
Şekil E.10: 1Clb2 bileşiği titreşim spektrumları (a) B3LYP 6-31G(d), (b) B3LYP 6-31G(d,p), (c) X3LYP 6-31G(d), (d) X3LYP 6-31G(d,p), (e) HF 6-31G(d), (f) HF 6-31G(d,p) teori seviyelerinde



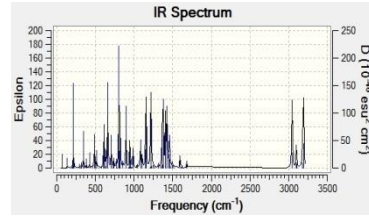
(a)



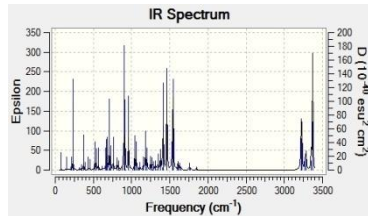
(b)



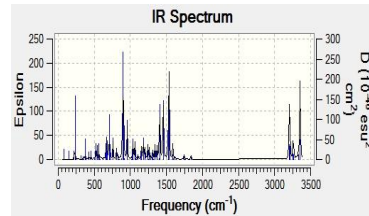
(c)



(d)

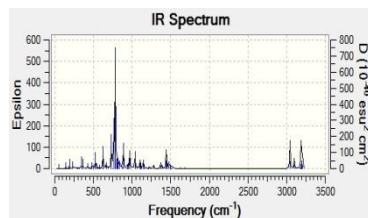


(e)

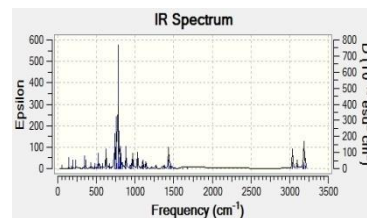


(f)

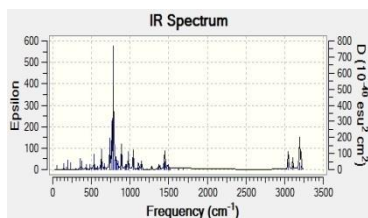
Şekil E.11: 2Cl_a bileşiği titreşim spektrumları (a) B3LYP 6-31G(d), (b) B3LYP 6-31G(d,p), (c) X3LYP 6-31G(d), (d) X3LYP 6-31G(d,p), (e) HF 6-31G(d), (f) HF 6-31G(d,p) teori seviyelerinde



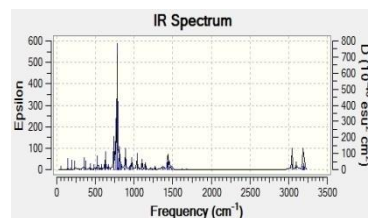
(a)



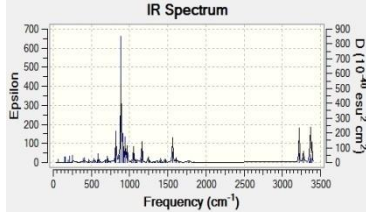
(b)



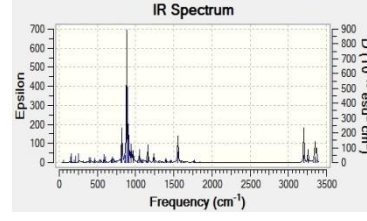
(c)



(d)

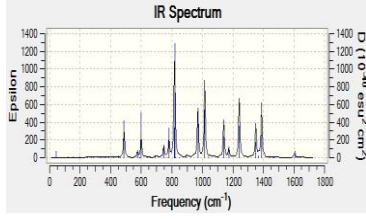


(e)

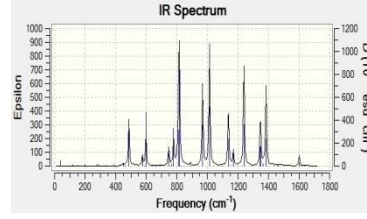


(f)

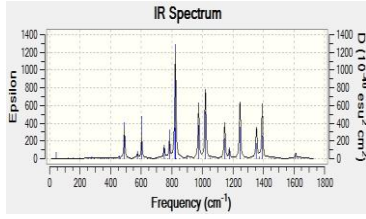
Şekil E.12: 2Clb bileşiği titreşim spektrumları (a) B3LYP 6-31G(d), (b) B3LYP 6-31G(d,p), (c) X3LYP 6-31G(d), (d) X3LYP 6-31G(d,p), (e) HF 6-31G(d), (f) HF 6-31G(d,p) teori seviyelerinde



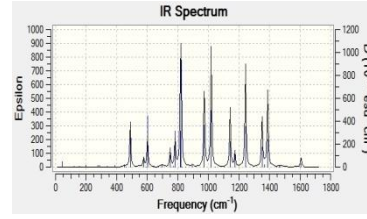
(a)



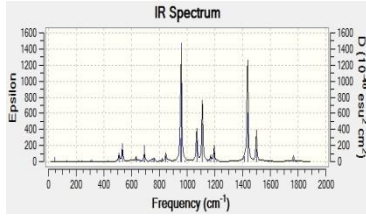
(b)



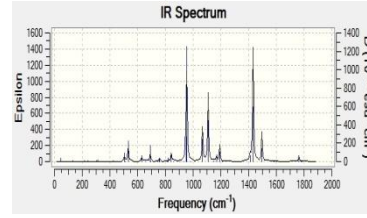
(c)



(d)

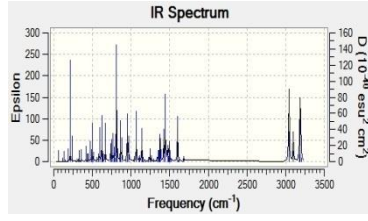


(e)

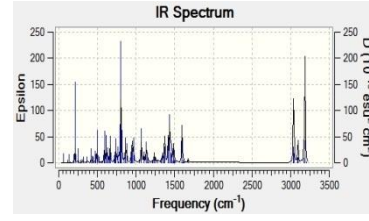


(f)

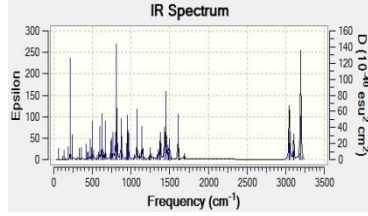
Şekil E.13: 12Cl bileşiği titreşim spektrumları (a) B3LYP 6-31G(d), (b) B3LYP 6-31G(d,p), (c) X3LYP 6-31G(d), (d) X3LYP 6-31G(d,p), (e) HF 6-31G(d), (f) HF 6-31G(d,p) teori seviyelerinde



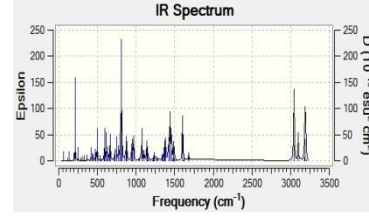
(a)



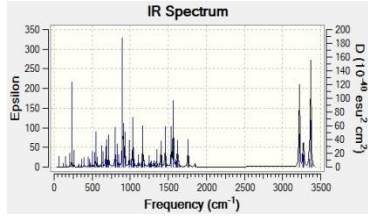
(b)



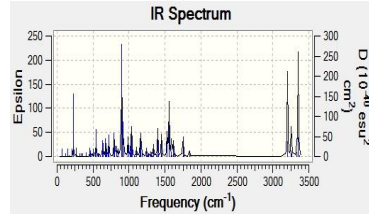
(c)



(d)

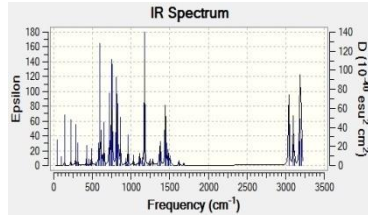


(e)

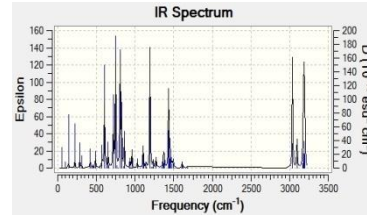


(f)

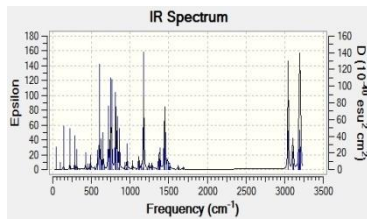
Şekil E.14: 1Bra bileşiği titreşim spektrumları (a) B3LYP 6-31G(d), (b) B3LYP 6-31G(d,p), (c) X3LYP 6-31G(d), (d) X3LYP 6-31G(d,p), (e) HF 6-31G(d), (f) HF 6-31G(d,p) teori seviyelerinde



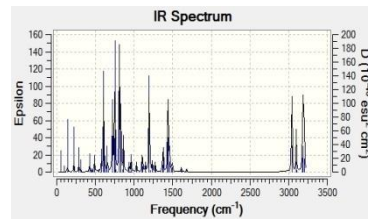
(a)



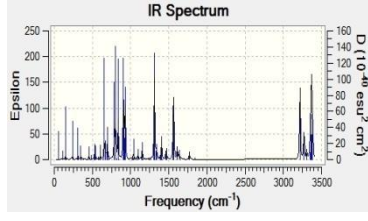
(b)



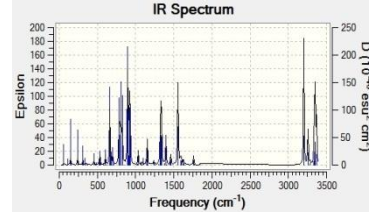
(c)



(d)

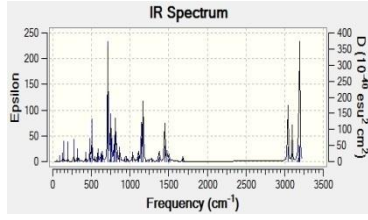


(e)

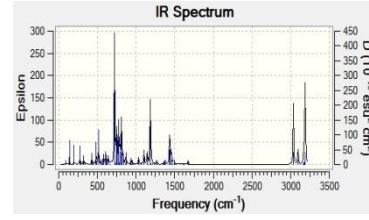


(f)

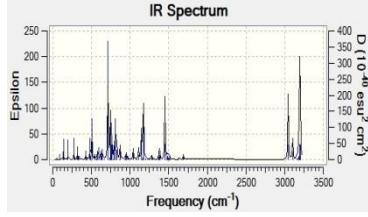
Şekil E.15: 1Brb1 bileşiği titreşim spektrumları (a) B3LYP 6-31G(d), (b) B3LYP 6-31G(d,p), (c) X3LYP 6-31G(d), (d) X3LYP 6-31G(d,p), (e) HF 6-31G(d), (f) HF 6-31G(d,p) teori seviyelerinde



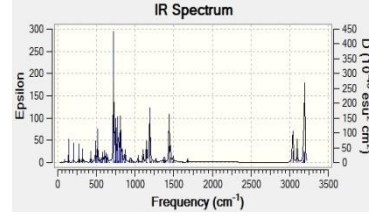
(a)



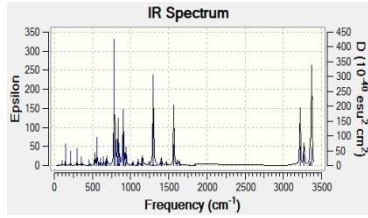
(b)



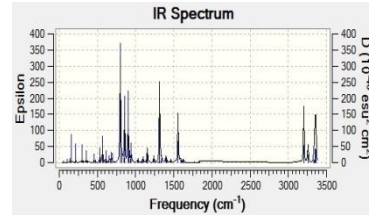
(c)



(d)

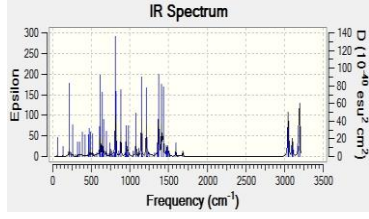


(e)

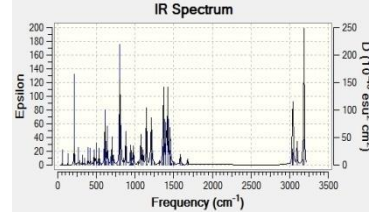


(f)

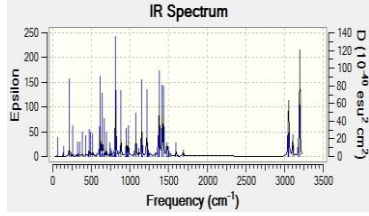
Şekil E.16: 1Brb2 bileşiği titreşim spektrumları (a) B3LYP 6-31G(d), (b) B3LYP 6-31G(d,p), (c) X3LYP 6-31G(d), (d) X3LYP 6-31G(d,p), (e) HF 6-31G(d), (f) HF 6-31G(d,p) teori seviyelerinde



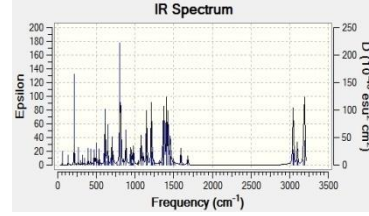
(a)



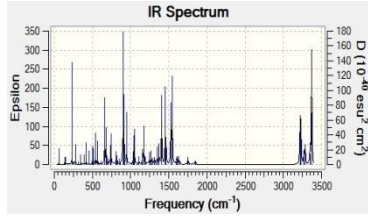
(b)



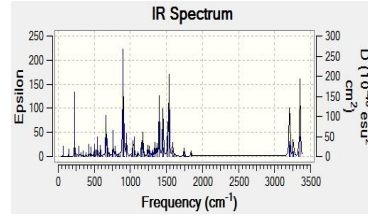
(c)



(d)

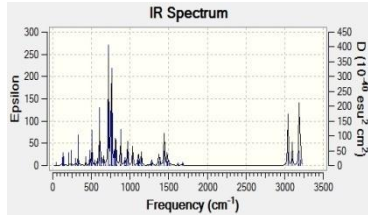


(e)

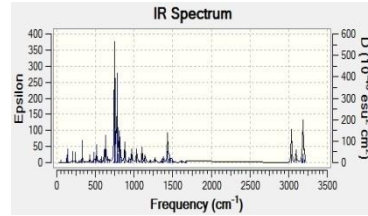


(f)

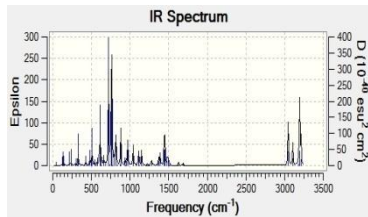
Şekil E.17: 2Bra bileşiği titreşim spektrumları (a) B3LYP 6-31G(d), (b) B3LYP 6-31G(d,p), (c) X3LYP 6-31G(d), (d) X3LYP 6-31G(d,p), (e) HF 6-31G(d), (f) HF 6-31G(d,p) teori seviyelerinde



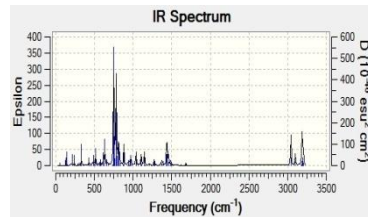
(a)



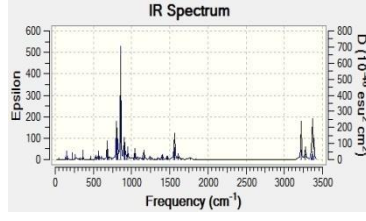
(b)



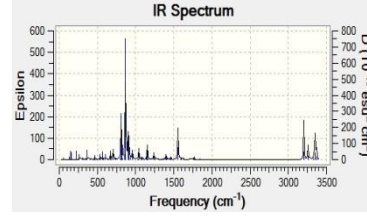
(c)



(d)

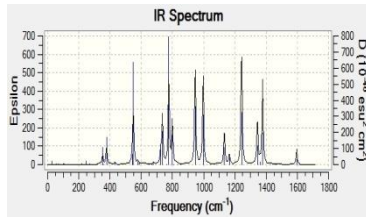


(e)

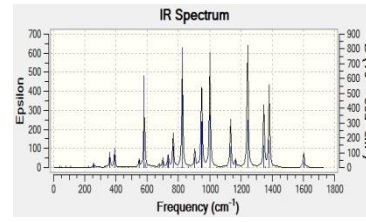


(f)

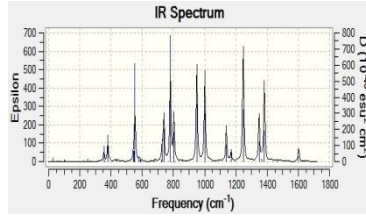
Şekil E.18: 2Brb bileşiği titreşim spektrumları (a) B3LYP 6-31G(d), (b) B3LYP 6-31G(d,p), (c) X3LYP 6-31G(d), (d) X3LYP 6-31G(d,p), (e) HF 6-31G(d), (f) HF 6-31G(d,p) teori seviyelerinde



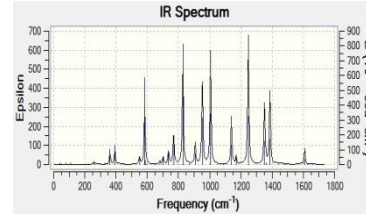
(a)



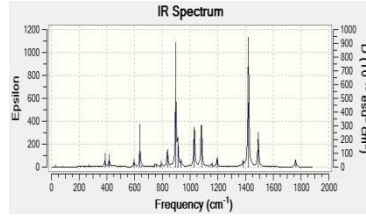
(b)



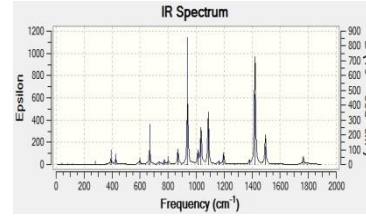
(c)



(d)

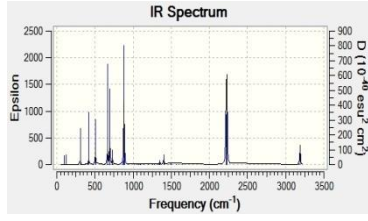


(e)

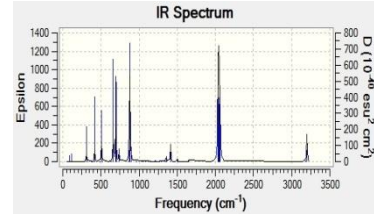


(f)

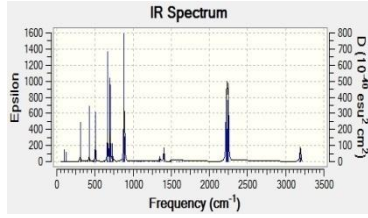
Şekil E.19: 12Br bileşiği titreşim spektrumları (a) B3LYP 6-31G(d), (b) B3LYP 6-31G(d,p), (c) X3LYP 6-31G(d), (d) X3LYP 6-31G(d,p), (e) HF 6-31G(d), (f) HF 6-31G(d,p) teori seviyelerinde



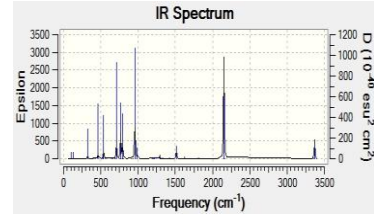
(a)



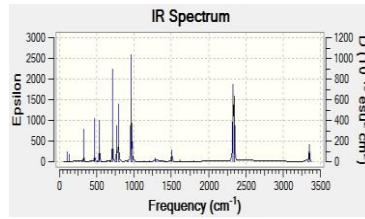
(b)



(c)



(d)



(e)

Şekil E.20: Trigermasumanen bileşiği titreşim spektrumları (a) B3LYP 6-31G(d,p), (b) X3LYP 6-31G(d), (c) X3LYP 6-31G(d,p), (d) HF 6-31G(d), (e) HF 6-31G(d,p) teori seviyelerinde