

ARAŞTIRMA MAKALESİ

**KİMYASAL TEPKİMELERİN OLABİLİRLİĞİNİ, MADDELERİN
KARARLILIĞINI DOĞRUDAN MOLEKÜL YAPILARINDAN VEREN YENİ
TEMEL YÖNTEM VE ORGANİK, ANORGANİK BİLEŞİKLERE
UYGULAMALAR**

Oktay SİNANOĞLU

*Yıldız Teknik Evrenkenti, Fen-Edebiyat Bölümcesesi, Kimya Bölümü, Şişli, İstanbul ve
Miami Evrenkenti, Matematik ve Bilgisayar Bölümü, Miami, FL, A.B.D.*

Geliş Tarihi: 20.12.1999

**FROM CHEMICAL STRUCTURES DIRECTLY TO QUANTUM ELECTRONIC STABILITY ,
REACTIVITY, DISTORTABILITY -- WITH PICTORIAL RULES (VIF), NO COMPUTATION--
WITH EXAMPLES INCLUDING ELECTRON DEFICIENT COMPOUNDS, NON-CLASSICAL
IONS, AND VARIOUS ORGANIC, METAL-ORGANIC, AND INORGANIC MOLECULES**

SUMMARY

The familiar pictorial valency/chemical bonding language of chemistry, whether Lewis-Langmuir dative structures, structural formulas, or Pauling Valence Bond VB+Resonance, no longer suffices. Even ferrocene required 500 resonance structures. Electron deficient species, metal-organics, ions like CH_5^+ ,... have no clear-cut bonds; instead everything is interacting with everything "nearby". So all we have often are actual (like ORTEP), or plausible geometries of a molecule we can draw. The new VIF (Valency Interaction Formula) method allows one to deduce with two pictorial rules (math-wise rigorous but qualitative) the numbers of bonding, non-bonding and anti-bonding MO's and energy levels (hence HOMO, LUMO, reactivity, stability) directly from geometric rough structures drawn -- on the blackboard so to speak. So now there is a pictorial chemist's tool that applies to any kind of species to quickly explore what species, what reactions are feasible before investing much experimental or computational effort along possibly dead end paths. Examples ranging from polycyclic saturated or unsaturated organic compounds to metal-organic and inorganic molecules are presented.

ÖZET

Moleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini eksik (elektron) yapılarından bulmak için başlıca nicem ("kuvantum") yöntemleri "Değer-Bağ ("Valence Bond")" ve "Moleküler Yörüngemsi ("Moleküler Orbital")" olmakla beraber her ikisi de son derece sınırlıdır. En başta, bunlar tek tek moleküller hakkında bazı yaklaşık söylemler veya hesaplar verirse de, kimya için asıl önemli olan değişik moleküllerin birbiriyle olan ilişkileri, birbirlerine dönüşümleri, yani kimyasal tepkimeler hakkında pek diyecekleri yoktur. Geliştirdiğimiz yeni yöntemde ("Değer Etkileşim Yöntemi" ("Valency Interaction Formula, VIF"), yeni matematik yollardan moleküllerin geometrik yapısı yerine daha ayrıntılı VIF resimleri çizilir. Bunlara iki tane resimli kural uygulanarak yeni moleküllerin resimleri elde edilir. Bu resimler aslında molekülün moleküler elektronik Hamilton işlerini ("operator") temsil ettiğinden doğrudan eksik enerji ("enerji") düzeyleri türlerini verirler. Dolayısıyla, eksikler bu düzeylere Pauli Dışarlama İlkesine göre yerleştirildiğinde, moleküllerin kararlılığı, kimyasal tepkinliği ("reactivity") hemen anlaşılır. Çok halkalı doymuş ve doymamış organik bileşiklerden metal-organik bileşiklere

kadar uygulama örnekleri verilecek, birbiriyle alâkası yokmuş gibi görünen moleküller arasında, sınıflar hâlinde, bir çırpıda nasıl bağıntılar bulunabildiği de gösterilecektir.

I- GİRİŞ

Kimya, matematikten çok resime dayalı bir bilim. Kimyacılar moleküllerin (“özdeciklerin”)* resim/biçimlerini çizer, onlardan bazı sonuçlar çıkarmaya çalışırlar: Kararlılık (“stability”), tepkinlik (“reactivity”) gibi. Hâl-i hazırda kullanılan resimli kimya dili, bildiğiniz gibi şöyle:

- 1) Lewis-Langmuir *noktalı yapıları* (“dative structures”) ve hafif atomlar (“ögecikler”) için *sekizli kural* (“octet rule”) [1].
- 2) Klâsik Yapısal Kuram; karbon’un dörtyüzlü (“tetrahedron”) köşelerine yönelen bağları. Başka ögeciklerin “doymuş” olmak için yapabildikleri bağ sayısı, yani her atomun *kimyasal değeri* (“valency”). [Li için 1, Be 2, B 3, C 4, N 3, O için 2, F 1, Ne içinse 0]. Görülüyor ki bu değer çevrimsel cetvelin (“Mendelyef Cetveli”) solundan itibâren artıyor, sağa doğru tekrar küçülüyor. Fakat, sonraki öge (“element”) sıralarında bazı ögecikler birkaç değer gösterebiliyorlar [fosfor P için 3 ve 5 gibi] . Bu olaya *değer genişmesi* (“valence shell expansion”) deniyor [2].
- 3) Pauling *değer-bağ* (“valence bond, VB”) yöntemi. İki atom arasındaki çift eksicikli (“elektron”) bağlar, yapısal kuramdaki gibi gene bir çizgi ile gösteriliyor, ancak bunlara nicem düzeneğine (“kuvantum mekaniği”) göre bir anlam atfedilip iki atom yörüngecinin (“atomik orbital, AO”) bakışıklı (“simetrik) çarpımından ibaret bir dalga işlevi (“wave function”) parçasını belirttiği söyleniyor. Çizilen değer-bağ şekli klâsik yapısal formüle (“structural formula”, SF) benziyor. Fakat, benzen halkasında olduğu gibi, bazan aynı molekül (“özdecik”) için birkaç VB (veya SF) çizilebiliyor. O zaman ‘asıl özişlev (“eigenfunction”), bu birkaç VB/SF’in bileşkesidir” deniyor. Pauling, daha nicemden önce farkedilmiş (örn. Thiele ve Ingold’lar) bu bileşke varsayımına nicemsel bir anlam kazandırarak olaya “*rezonans*” (Türkçesi “yankılaşım”) diyor [3].
- 4) Mulliken *moleküler yörüngeç* (“molecular orbital”, MO) yöntemi. Pauling’in genel kimyaya yönelmesine karşılık Mulliken özdecik izgelerini (“molecular electronic spectra”) (izge=tayf) çözümlmeyi amaçlıyan bir fizikçi idi. Dolayısıyla Mulliken özdecik elektron yapısını atom/ögecik elektron yapı kuramına benzeterek işledi [4]. Atomda nasıl 1s, 2s, 2p,.... gibi yörüngeçler (AO) bulunup bunlara eksicikler “Pauli Dışarlama İlkesi”ne (“Pauli Exclusion Principle”) göre ikişer ikişer yerleştiriliyorsa, aynı şekilde bir molekülün çekirdekleri etrafında eksicikler moleküler yörüngeçlerde (MO) dolaşıyor. Bu MO’lar üç çeşit : i) Bağyapar MO (“bonding”), ii) bağyapmaz MO (“non-bonding”), iii) bağkarşıtı MO (“anti-bonding”). Eksicikler Dışarlama İlkesine göre en alt erke düzeyinden (enerji seviyesinden) başlayarak MO’lara doldurulduğunda bağyapardakilerin sayısı baskın çıkarsa ögecik kararlı olacak demek oluyor. (İyi de bu MO türleri nasıl bulunacak?).

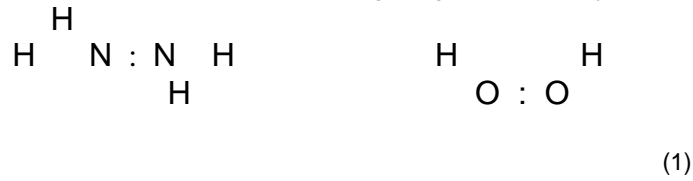
Yukardaki yöntemler artık kimyaya yetmiyor. Herbirinin sınırları dar, mahzurları büyük. Bunları önce tek tek ele alacak, niçin yepyeni bir başlangıcın çoktan gerektiğini göreceğiz. Sonra yeni yöntem, yeni resimli kimya verilecek. Buna ***değer etkileşim***

*Bu makalede geçen terimler, Doğan Çoker, Timur Karaçay, Matematik Terimleri Sözlüğü, TDK, 1983 ve Oktay Sinanoğlu, Fiziksel Kimya Terimleri Sözlüğü, TDK, 1978, sözlüklerinden alınmıştır.

yordamı (“valency interaction formula”, VIF) dedik [5]. O da nitel ama nicem düzeneği için geliştirdiğimiz yeni matematik-fizik temellerine kesin bir şekilde dayanıyor. İşin ilginç, VIF’i kullanmak için matematik temellerini bilmek gerekmiyor. Türetilen resimli kurallar, gerek kimya araştırmalarında, gerek kimya öğretiminde rahatlıkla kullanılabilir.

II- GELENEKSEL YÖNTEMLERİN MAHZUR VE SINIRLAMALARI

1) L.L. noktalı yapılar ve sekizli kural: En çok çevrimsel cetvelin ilk iki sırasına uyar. Şu örneklerde özdeciklerin kararlı olduğu doğru olarak veriliyor:



Azot atomu değer kabuğundaki (“valence shell”) 5 eksicikle, oksijen 6, hidrojen 1 eksicikle katılıyor. Bu kabuklarda en fazla 8 eksiciğe yer var; demek ki kimyasal değer (D) ilk sıra (Li,....., Ne) için:

$$D = 8 - N \quad ; \quad N = \text{Değer kabuğundaki eksicik sayısı.} \quad (2)$$

(H ve He için $D = 2 - N$).

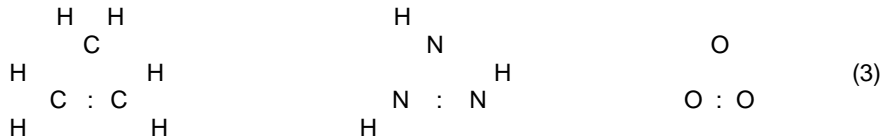
$$\text{Denklem 2'deki } 8\text{'in izahı sonradan nicemle yapıldı:} \\ (\text{Değer AO'ları sayısı } 4) \times 2 \quad ; \quad \text{AO'lar } 2s \ 2p_x \ 2p_y \ 2p_z .$$

Ancak bu, sekizli kural için bir nicem ya da matematik gerekçe teşkil etmiyor. Sekizli kuralda, her atom çevresinde 8 eksicik görmek istiyor ama bu eksicikleri diğer atomla paylaşıyor.

[Sekizli kuralı ancak yeni VIF kuralı ile türetmek ve bir temele oturtmak mümkün olacak.]

İlk sıra “8’li” atomlarla bile, ders kitaplarından edinilecek izlenimin aksine, birçok molekülün kararlılığı L.L.noktalı, sekizli kuralla yanlış çıkmaktadır; şu misâldeki gibi:

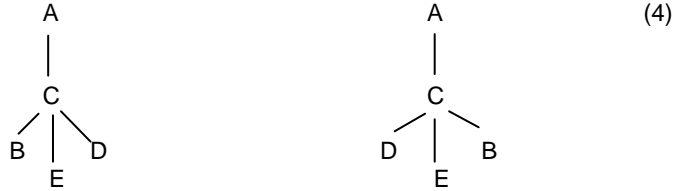
Birbirine eş toplam eksicik sayılı şu üç özdecığı karşılaştıralım:



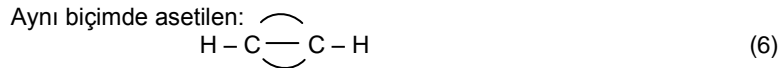
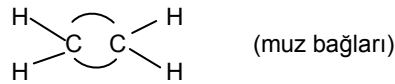
Bu üç halkalı özdeciğin L.L. nokta yapıları birbirine benziyor. Üçü de sekizli kuralı sağlıyor. O halde üçü de kararlı olmalı! Doğru mu? Hayır. Birincisi halkapropen var; ikincisi halka-üç-azin tabiatı yok (şimdiye dek kimse yapamamış); üçüncüsü O₃ var ama eşkenar üçgen değil, açık ve bükük ozon özdeciği. Sekizli kuralın uyması gereken yerlerde bile tutmadığını daha birçok misâlde görebiliriz. Tabii, genişmiş değerlerin ve ağır atomların olduğu yerlerde ise hiçbir diyeceği yok.

2)Yapısal formül SF : 1982'de büyük organik kimyacı Lord Todd bir toplantıda dedi ki: "Nicem düzeneğinin organik kimyanın gelişmesinde pek katkısı olmamıştır; org.kimya Karbon'un dörtyüzlü ("tetrahedral") bağ yapması fikrinden gelişmiştir." Pauling de, kendisi nicem kimyasının piri olduğu halde, "*Kimyasal Bağın Tabiatı*" [3] ("*The Nature of the Chemical Bond*") adlı klâsik kitabında bu meâlde birşeyler diyor. Halbuki, nicem düzeneğinin kurucularından Dirac nicem kitabında [6] (1934) şöyle demişti: " Nicem düzeneği keşfedildiğine göre artık kimyanın bütün meseleleri çözülmüş demektir." (Özdecikteki eksiciklerin erke düzeylerini Şrödinger denkleminde hesaplayarak demek istiyor.) Hangisi haklı? Bence iki söylem de doğru. Aşağıda göreceğimiz gibi yakın zamana dek gerekli matematik anahtarlar bulunmadığı için nicemden kimyacıların tam faydalanması mümkün olmadı. Öte yanda SF'in temelinde yatan karbon dörtyüzlüsü fikri özdecik ve tepkimeler hakkında pek az bilgi veriyor.

Yapısal formül SF'te eksicik çifti bağlar tek çizgi ile gösteriliyor; karbon'unkiler dörtyüzlü cisim köşelerine doğru aralarında 109° derece açılar yapıyor. Bu suretle çizilen özdeciğin hendesesi, geometrisi hakkında da bir fikir edinmiş oluyoruz. Ayrıca karbon stereo-kimyası da beliriyor:

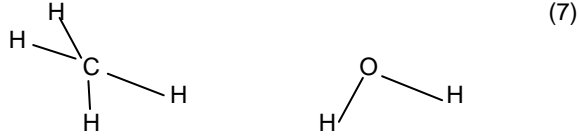


(A, B, E, D birbirinden farklı dört takı. İkinci resim birincinin aynada yansıması). Çift C = C bağı iki ikisini büküp "muz-bağlar" tarzında gösteririz [3]. Ancak, o zaman örn. etilendeki H-C-H açısının 109 yerine 120 derece olacağı anlaşılıyor.



SF'teki bağ çizgilerini özdeciğin N-eksicikli zemin nicem durusundaki ("quantum ground state") iki atom arası eksicik yoğunluğu ("electron density") olarak

yorumlamalıyız. İlâveten SF'te eksik "yalın çiftler"ini ("lone pairs") gösterebiliriz. O zaman örn. metan CH₄ ve su H₂O yapıları arasındaki benzerlik daha da belli oluyor.



(Yalın çiftlerle birlikte oksijen, yaklaşık ta olsa (açı 109 yerine 105) gene bir dörtyüzlü oluşturuyor.

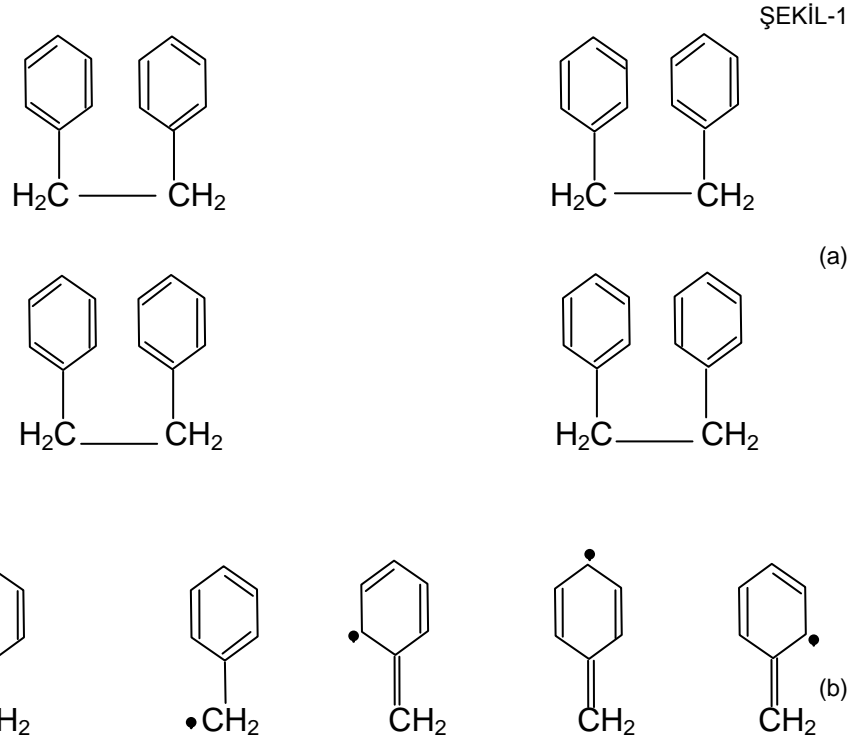
Bildiğiniz gibi, "doymuş", "klâsik" bileşiklerde böyle SF'ler çizilebiliyorsa da "eksik fukarası" ("electron deficient") bileşiklerde örn. diboran B₂H₆ veya karbonyum yükünlerinde, CH₅⁺, C₂H₇⁺, ... , hele hele metal-organik bileşiklerde

[Os₂ – (μ H)₂ – (CO)₁₀ gibi] bağların nerde olduğu belli değil; dolayısıyla SF çizemiyoruz. [Böyle türler için eğer örn. X-ışınları ile 3-boyutlu hendesi yapı bulunmuşsa bilgisayar bu geometriyi "ORTEP" tâbir edilen bir çizge ile gösteriyor. Yalnız burdaki çizgiler sadece atomlar arası mesafeleri gösteren geometrik veriler; eksikler hakkında bir söylem yok.]

3) Değer-bağ ("Valence Bond", VB) yöntemi: Büyük üstad Pauling [3], 1930'lardan başlayarak kimya için, nicemden esinlenmiş "resimli" VB dilini geliştirdi. Özdecik resmi SF'e benziyor, yalnız burda iki atom arası tek bağ çizgisi, iki eksikten birini bir AO'da, ikincisini öbür AO'da tutan bir çarpım dalga işlevini gösteriyor; şöyle ki a(1)b(2) + a(2)b(1). Karşılıklı duran iki AO ne kadar örtüşüyorsa ("overlap") bağ o kadar kuvvetli oluyor. Pauling bu erke azalmasını a(1)b(2) ile a(2)b(1) arasında yankılaşım diye tanımlıyor. Özdecğin tümü üzerinde yapılan yaklaşıklık ise, özdecğin atomlarından oluşum (= -- atomlaşma erkesi) erkesinin tek tek bağ erkelerinin toplamı olduğu. Isıldevinge ("termodinamik) deneysel verilerinden bu bağ erkeleri bulunup cetveller hâlinde verilmiş durumda. Ama benzen gibi özdeciklerde pi eksikleri bütün altıgen üstünde dolaştığı için ayrı ayrı pi bağları yok. Bu durumda iki Keküle VB yapısı arasında yankılaşım ("rezonanz") vardır deniyor. Dalga işlevi ikisininin doğrusal bileşkesi; dolayısıyla benzen erkesi tek Keküle erkelerinden **yankılaşım erkesi** kadar daha düşük (özdecik o miktar daha kararlı). Bu nicelik te ısılkimya verilerinden hesaplanıyor (nicemden hesaplar VB için zor).

VB yöntemi aromatik-karşıtı ("anti-aromatik") halkalarda başarısız: Örn. halkabutadien, halkaoktatetraen, ... , VB'ye göre benzen gibi yankılaşan yapılar gösterdikleri hâlde daha kararlı olmuyorlar, tersine kararlılıkları azalıyor (Hückel MO [7] kuramı ise bu olayı doğru veriyor). Gene de yankılaşım kuramı özelliklerle organik kimyacılar için çoğu yerde faydalı oldu.

Pauling'in şu misâline bakalım ([3] sf.212); 1,2-difeniletan iki tane fenilmetil serbest kökçesine ("free radical") ayrışmak isteyecek mi? (Dağı'nın (yâni "entropi'nin) artması etkenini bir yana bırakıp yalnız erkeye (ya da yığa'ya ("entalpi")) bakıyoruz). Şekil-1a ve b' de sigma bağlar aynı, sadece bir C—C bağı kopuyor. Bunun alacağı erkeyi pi-yankılaşım arasındaki fark telâfi edecek mi?



Şekil-1b'de 5 adet yankılaşım yapısı var; (a)'da ise dört tane vardı. O halde (b)'nin pi kısmı daha kararlı olup ilk özdeciğin ayrışmasına yardımcı olmalı. (Bu pi erke farkını Pauling bazı ısı verilerden tahmin ediyor; 25 kcal/mol, pek yeterli değil.)

Pauling'in **VB yankılaşım ilkesi** şu: *Erkeleri birbirine yakın ne kadar çok yankılaşım yapısı varsa özdeciği o kadar kararlı sayabiliriz.* Ancak bunun her zaman doğru olmadığını aşağıda yeni VIF'te göreceğiz.

Metal-organik bileşikler 1951'de ferrosen (iki tane koşut pentadienil düzlemi ortasında demir ögeciği) keşfedildiğinden beri çok arttı, bu önemli bir kimya dalı hâline geldi [2]. Bu bileşiklerde ayrı ayrı çift eksiklik bağları yok, herşey herşeye bağlı gibi. Tek tek bağlar kavramından vazgeçmek gerekiyor. Pauling 1960 kitabının [3] son kısmında ferrosen ve benzerlerini yankılaşım ile açıkladı; ancak ferrosen gibi küçükçe bir özdecik için 500 tane yankılaşım yapısı kullanmak icabetti! Kimyanın resimli dili olarak bu, VB'nin vefat ettiğini gösterir. Ama Pauling gerçekten öyle büyük bir insandı ki kitabının kapağına ferrosenin hendesî yapısının resmini koymaktan çekinmedi ("kitâbe-i seng-i mezar).

VB'deki bir önemli kavram **kırma AO'lar** ("hybrid orbitals") [3]. Bu kavram aşağıda bizim VIF'te de karşımıza çıkacak. VB'ye göre en sağlam bağı en çok örtüşen komşu AO'lar yapıyor. Birinci sıra atomlarındaki 2s ve üç 2p yörüngeçlerinin doğrusal bileşkelerini alarak yenilerini elde edebiliriz (bunun nicem temel ve matematik özellikleri

için Bkz. OS). Böylece $2s^2p^3$ dörtyüz kırmaları (HAO) veya $2s^2p^2$ düzlemde üç eşdeğer HAO'yu, vb., buluruz. Bunlar belirli yönlere daha yoğun olacaklarından özdecik biçimini tayin eden yönlü bağlar ("directed bonds") oluştururlar. VB bu suretle özdecik hendesini verir görünüyor da çoğu zaman HAO'lar zaten bilinen biçime göre seçilmektedir. Saf fizik ilkelerinden, uzun bilgisayar hesapları yapmadan, özellikle eksiciğe doymamış özdeciklerin geometrik biçimlerini bulmak hâlâ bir ana sorun (VIF bu konuda da bir miktar faydalı olabiliyor) [5].

4) Özdecik yörüngesileri ("molecular orbital", MO) yöntemi: Bu taslamda eksicikler tek tek, tüm çekirdekleri çevreleyen MO'larda dolaşıyorlar. MO'lar tek eksicik erke işleri, Hamiltonyan h 'ın özışlevleri. MO yönteminin nitel şeklinde her MO kimyasal önemi olan AO'ların doğrusal bileşkesi olarak alınıyor (her MO için AO katsayılarını bulmak gerek). Nicem anlamında MO'lar birbirine dikey (komşu AO'lar genellikle değil).

Özdecik epeyce bakışimli ("simetrlili") ise (H_2 , CH_4 , C_6H_6 , ... gibi) öbek kuramı [8] ("group theory") bazı MO—AO katsayılarını bulmakta işe yarıyor. Ancak, bildiğiniz gibi bu "nokta öbekleri" kuramını öğrenmek te, kullanmak ta yüklüce matematikli eğitim gerektiriyor. Sağlanan faydaya oranla külfet fazla. MO'nun resimli bir dil gibi kullanılması ise zor, çünkü birkaç atomlu bir özdecik (örn. alil ("allyl") kökçesi) için bile birkaç sayfa MO resimleri çiziliyor (Bkz. Harry Gray, [4]). Halbuki bütün bu MO'lardan asıl istenen hangilerinin bağyapar, hangilerinin bağyapmaz, vb. olduğu.

Nicel olarak bilgisayarlarla özdecik erkelerini hesaplamak MO yöntemlerinde VB'den daha kolay. Nitekim hesapların çoğu ve hazır yazılımlar MO'ya dayanıyor. Bilgisayarlı nicem kimyası bugün konumuzun dışında. Ancak şu kadarını söyleyeceğiz: Bir kere kimyada asıl önemli olan tepkimeler ve değişik özdecikler arası bağıntılar. Halbuki nicel hesaplar epeyce ufak özdecikler için bile tek bir geometri/biçim ve tek bir nicem durusu için yapıyor. İkincisi, MO hesaplarında (Hückel, Geniş Hückel ("Extended Hückel Theory" [9], EHT"), MNDO/MOPAC [10], Gaussian [11]) MO'ların erkeleri çıkıyor, fakat bu rakamlara bakarak hangisinin nitel olarak kimya için ne ifade ettiğini söylemek pek mümkün değil (VIF'le ilgili kuramda bunun da çaresi bulundu. Bkz. OS [12]). Tepkimeler için önemli bir gelişme MO yoluyla Woodward-Hoffman kurallarında [13] vücut buldu. Ancak W.H. kuralları da bakışıklık ("simetri")/öbek kuramı gerektiriyor. Halbuki özdeciklerin büyük çoğunluğu bakışıklı değil. Ayrıca W.H. (ilk sanıldığı için tersine) yalnız hidrokarbanlar için geçerli; heteroatomlularda çalışmıyor [14].

Görülüyor ki mevcut nicem kimya dili, muhakeme araçları yeterli değil; yeni bir başlangıca ihtiyaç var.

III – YENİ DEĞER ETKİLEŞİM YÖNTEMİ ("Valency Interaction Formula", VIF)

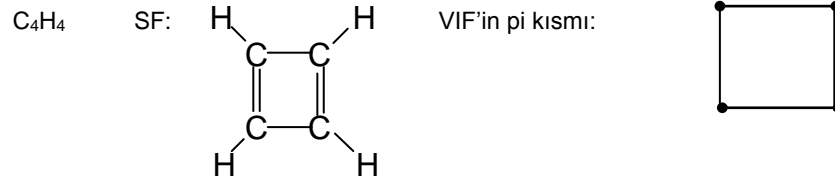
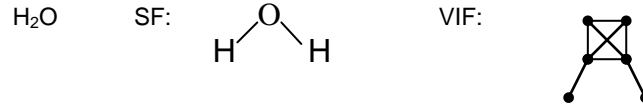
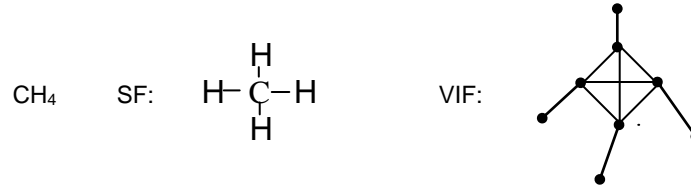
Bilinen ya da tahmin ettiğimiz bir özdecik hendesî yapısı için (bir SF veya ORTEP'ten başlayabiliriz) SF'ten daha ayrıntılı ve içeriği çok daha fazla bir resim (VIF) çizeceğiz:

1) Her AO veya HAO için bir nokta koy. Özdeciklerin nokta sayıları H, He için $n = 1$, birinci sıra (Li, Be, B, C, N, O, F, Ne) için 4, ikinci sıra (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar) için $n =$ genellikle 4 (daha ayrıntılı durumda veya değer kabuğu genişlemede 9). Sonraki sıralarda $n = 9$ (örn. 4s, 4p, 3d), ancak Lantanid'lerde (f AO'larıyla) 9+7. Bu tebliğde yalnız birinci sıradan örnekler vereceğiz.

2) Li, ...,Ne atomları için 4 nokta, başlangıç standard VIF'inde dörtyüz (sp^3) kırma HAO'ları temsil edecek. Böyle her özdecik için bir küre içine dörtyüzlü cisim çiz.

3) Molekülün SF, ORTEP, veya tahminî bir geometrisine göre atomları yerleştirip birbirine yakın olan noktalar ("valency point", VP) arasına birer çizgi (VL) çek. Edinilen VIF tek eksicik Hamilton işlerini (h) temsil ediyor. [Halbuki SF ve VB zemin durusundaki eksicik yoğunluğu veya zemin VB dalga işlevine tekabül ediyordu.]. VIF'teki VL çizgiler h 'ın parçaları, iki AO veya HAO arası tek eksicik etkileşim terimi ($a_1 | h(1) | b_1$).

Hemen birkaç misâl verelim:



Bu resimler sadece h 'ı gösterdiğinden daha içlerinde eksikler yok; onları sonradan koyacağız.

Özdecikteki toplam AO veya HAO sayısı $n =$ atomlardaki n_a 'lar toplamı. Moleküler yörüngesimler bu AO ve/veya HAO'ların doğrusal bileşkeleridir.

Yörüngeç Sakınımı İlkesi: Bir özdecikteki doğrusal bileşke MO'ların (LCAO) sayısı daima toplam AO/HAO sayısına eşittir.

Birbirinden ayrılmış atomların erkesini sıfır olarak alırsak, MO'ların n_+ tanesinin erkesi sıfırın altında ("bağyapar MO"), n_0 tanesi sıfır erke düzeyinde ("bağyapmaz MO"), n_- tanesi ise sıfırın üstünde ("bağakarşıt MO") olacaktır. Demek ki $n = n_+ + n_0 + n_-$. Özdecik özellikleri için temel önemi hâiz bu üç tamsayıya "**düzye biçimi dizini, DBD**" ("level pattern indices, LPI ") diyeceğiz: $DBD = \{ n_+, n_0, n_- \}$.

Resimli VIF kuralları: VIF resimlerine uygulanacak iki resimli kural vereceğiz (matematik türetmeleri başka yayınlarda; bunları kimyada kullanmak için matematik temellerini [15] bilmeğe gerek yok). Kurallarla bir VIF'ten başka VIF'ler, dolayısıyla başka eşiz ("izomer") özdecikler elde edeceğiz.

VIF kuramının TEMEL SAV'ı: Birbirlerinden VIF kurallarıyla elde edilebilen VIF'ler özdecikler) aynı düzye biçimi DBD'lere sahiptirler. (İspat için Bkz. OS [5,15]).

Bu SAV'dan az ilerde tepkimelerin olabirliğini (hem ısıldevinge, hem hız açısından) bulacağız.

VIF kurallarıyla bir molekülün erke düzeyleri biçimini de uzun MO hesapları yapmadan sadece resimli bir oyun gibi kâğıt üstünde veya karatahtada çıkarabileceğiz. Şimdi kurallar:

1) **Kappa (κ) kuralı:** Bir VIF'te herhangi bir nokta, köşe, artı veya eksi, ama sıfır olmayan herhangi bir sayı ile çarpılabilir. VIF'teki çizgilerin genelde "kuvvet"leri var. İki VP ne kadar yakınsa (o AO'lar ne kadar örtüşüyorsa) aralarında çizgi/etkileşim kuvveti o kadar büyüktür. VIF çizgileri üstünde kuvvet rakkamı yazılmamışsa, kuvvet =1 demek olacak. Örn. C—C tekil bağları, C—H olan yerlerde kuvvet = 1 saydık (boyutsuz; $\beta_{ij} / \beta_0 = 1$). Köşeyi κ ile çarpmak, o noktadan çıkan bütün çizgilerin kuvvetlerini κ ile çarpmak demek.

2) **Yıldız kuralı:** VIF'in herhangi bir köşesi kaldırılıp başka bir noktanın üstüne konabilir. Bunu yaparken ilk köşeye takılı çizgiler lâstik gibi yeni noktaya takılırlar. Eski çizgileri de silmeyiz. İki çizgi çakışırsa kuvvetlerini toplarız.

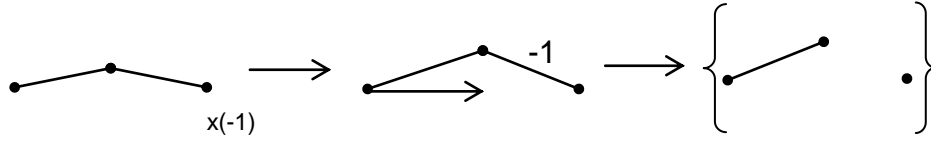
H_3 ve H_4 diye kararlı moleküller olabilir mi? Anlamak için VIF kurallarını uygulayalım.

H_3

VIF :

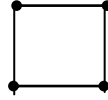


Önce κ -kuralını sonra yıldızı kullanalım:

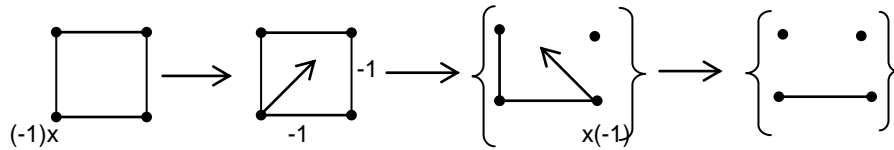


Şimdi kare biçimli bir H_4

VIF :



İki kuralla kare tek çizgi ve iki serbest noktaya dönüştü:

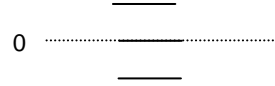


Böyle tek çizgi ve serbest noktalara indirgenmiş VIF'lerden DBD'yi hemen okuyabiliriz:

Her tek çizgi, köken özdecikte bir artı ($n_+ = 1$) ve bir eksi ($n_- = 1$) MO çifti olduğunu, her serbest nokta ise bir bağyapmaz MO ($n_0 = 1$) bulunduğunu gösterir (İspat için Bkz. OS [5,15]). O hâlde: Açık H_3 için DBD = {1, 1, 1}. Kare H_4 içinse DBD = {1,2,1}.

Eksiciklerin yerleştirilmesi: Üç çeşit MO erke düzeylerini bulduktan sonra özdecığın N tane kimyasal eksicliğini ($N =$ özdecik atomlarının değer kabuklarındaki eksiciklerin toplamı) bu düzeylere Pauli dışarlama ilkesine göre yerleştiririz. H_3 ve H_4 misallerine bakalım:

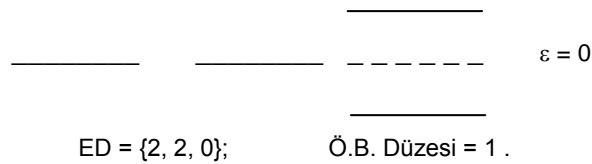
H₃: DBD = { 1,1,1}. Erke düzeyleri çizgesi:



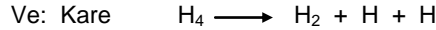
Şimdi eksicikler de hangi cins MO'larda olduklarına göre üç çeşit: N₊ = 2, N₀ = 1, N₋ = 0. Bu üç tamsayıya da **eksicik dizini**, **ED** ("electron count indices") dedik; ED = { N₊, N₀, N₋ }.

Özdecik bağlaşım düzeyi ("molecular binding order"): Şöyle târif edelim: Bağyapar MO'lardaki eksiciklerin sayısı N₊ 'dan bağ-karşıtı MO'lardakilerin sayısı N₋ 'yı çıkarıp yarısını alalım; Ö.B.Düzesi = (1/2) (N₊ - N₋). H₃ için düze = 1.

Kare H₄: DBD = { 1,2,1}; resmi:



Demek ki H₃ te, kare H₄ te nitel olarak ancak bir H₂ kadar kararlı. O halde şu tepkimelerin ısı, aldığı/verdiği erke az olmalı:



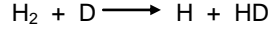
Tepkimeler için nitel ısı- kural: Tepkimenin sağ ve solundaki DBD'ler ve ED'ler eşitse o tepkimenin ısı küçüktür (tipik bir bağ erkesi yklşk. 100 kcal/mol'a nazaran). Isı/erke/yığa (Q, E, H) açısından tepkime olabilir. (Genelde dağı'ya da ("entropi") kolayca bakılabilir. Serbestlik artıyorsa dağı da artıyor ve tepkimeyi kolaylaştırıyor.).

Biliyorsunuz, ısıldevinge açısından bir tepkime "olabilir" ise ($\Delta G < 0$) tabiatta bu tepkime illâ olacak demek değildir; çünkü hızı çok çok yavaş olabilir, gözleyemeyiz. Tepkimenin hızlıca olması için "etkinleşme erkesi" ("activation energy") küçük olmalı. Hız durumunu da VIF kuramı ile nitel olarak anlayabiliriz:

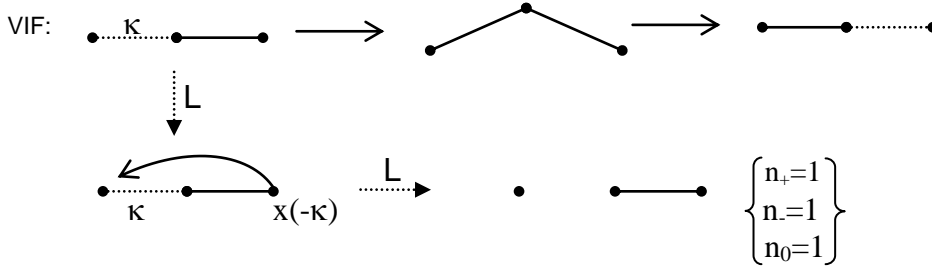
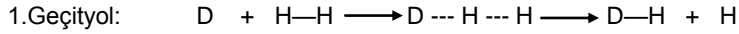
Tepkime Hızları Kuralı: Tepkime hızını VIF ile incelemek için önce tepkimenin yürüyeceği bir geçityol ("pathway") seçeriz, çünkü genellikle birkaç değişik yol olabilir(Bkz. OS tepkime örütleri kuramı [16]).[Aslında VIF'le bu çeşitli yollar incelenip en uygun, yâni etkinleşme erkesi düşük geçit seçilebilir.]. Seçilen geçityol üzerinde tepkime yürürken bazı atom-atom mesafeleri büyüyecek, bazıları kılalacaktır. Ayrıç-girdi VIF'lerdeki uzaklıkları sürekli olarak ürün-çıkıtı VIF'lerine varıncaya kadar değıştirebiliriz. Bu sürekli değışmelerin her noktasında VIF kuralları ile DBD'leri buluruz. DBD'ler hep aynı kalıyorsa (tabii eksicik atanmaları, ED'ler de aynı kalmak şartıyla) erke pek değışmeyecek demektir. O takdirde tepkime ilerlerken önemli tepelere, yüksek etkinleşme erkelerine rastlanmayacak der, bu açıdan tepkimenin hızlı olacağına hükmedebiliriz.

Gene H₃ ve H₄ 'ü içeren tepkimelere ısıl ve hız kurallarıyla bir daha bakalım:

"Çekip-alma" ("abstraction") türü tepkimelerin en basiti:

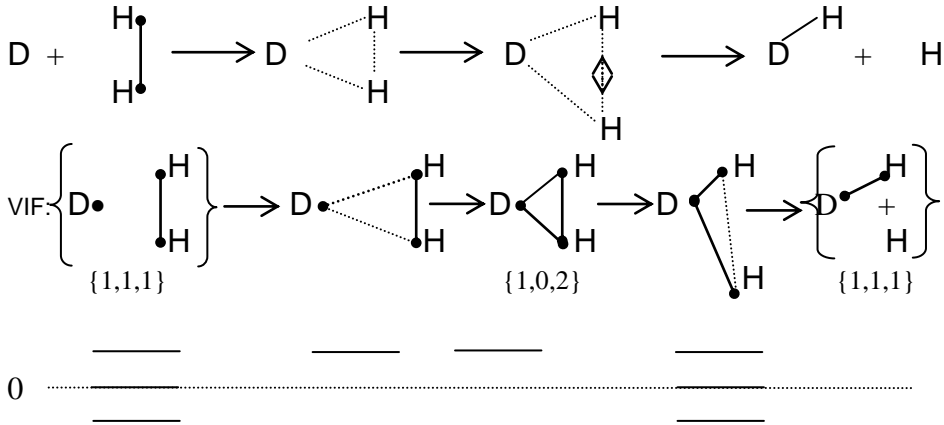


Burda ağır-hidrojen (döteryum, D) H_2 molekülünden bir H'ı çekip alıyor, tek atom H bırakıyor. Tepkime gazda olurken elbette D atomu H_2 'ye çeşitli açılardan yaklaşıp birer "etkinleşmiş karmaşık" ("activated complex") oluşturabilir; geliş açısına göre karmaşığın geometrisi değişik olacaktır. Gözlenen iri-ölçekteki hız tüm olası geçityolların üstü bir ortalama olacaktır ki bu belli sıcaklık ve basınçtaki gaz için sayıtm düzeneği ile hesaplanabilir. Genellikle, bu H_3 türü tepkime için nicem kimyacıları doğrusal geçityolu alırlar. Biz VIF'i kullanarak iki ayrı geçityoldaki hız durumlarını karşılaştıralım:



Görülüyor ki, D'nin H_2 'ye uzaklığı ne olursa olsun (etkinleşmiş karmaşık dâhil) gerilim erkesinin ("potential energy surface") her noktasında (bu geçityol üzerinde) DBD={1,1,1}. Önemli bir tepe yok (gerçekte 5 kcal/mol kadar, yâni $\ll 100$ kcal/mol). Tepkime hem ısıl, hem hız bakımından elverişli.

2.Geçityol: D özdeciğe diklemesine yaklaşsın:



Üçgenlerin DBD'leri aynı: {1,0,2}. Ancak üçgenin bir kenarı sıfır sayılabilecek kadar açıldığı takdirde DBD değişiyor; bağ-karşıtı MO'lardan biri bağyapmaza iniyor. Demek ki

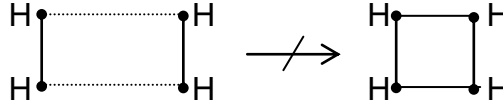
aradaki (üçgen) etk. karmaşığın erkesi tepkimenin solundan da, sağındanda yüksekte. Hız yavaş olacak.
Çok boyutlu gerilim erkesi yüzeyi üzerinde birinci geçityol engebesiz, ikincisi ise iri bir tepeye tırmandırıp indirecek.

H₄ Misâli: Şu iki tepkimeyi de birlikte inceleyebiliriz:

- a) H₂'lerden bir H₄ molekülü oluşabilir mi?
b) H₂ + D₂ → 2 HD gider mi?

a) Doğrusal yönde H—H + H—H → H---H ----H---H kararsız → 2 H₂
VIF'le bakınca her mesafede DBD={2,0,2}; ED={4,0,0}. Doğrusal H₄ VIF'i hep 2 H₂'ye ayrılıyor.

Peki, iki tane H₂ birbirine yüzyüze yaklaşırsa:



2 H₂ → H₄ (□)? VIF'leri çizer, kuralları kolayca uygularsak: iki H₂ birbirine yaklaşır ve dikdörtgen oluştururken DBD={2,0,2}; ED={4,0,0}. Ama, kareye varıldığında DBD={1,2,1} ve ED={2,2,0}; nitel olarak erke yükseldi. H₄ iki H₂'ye ayrılmak isteyecektir.

b) Aynı VIF'lerle ikinci tepkimenin hızına bakabiliriz:

Etk.karmaşık kare gibi olmalı. Bu, gene ayrıçlardan da, ürün tarafından da yüksek çıkıyor (a şikkındaki gibi). Tepe var, hız yavaş.

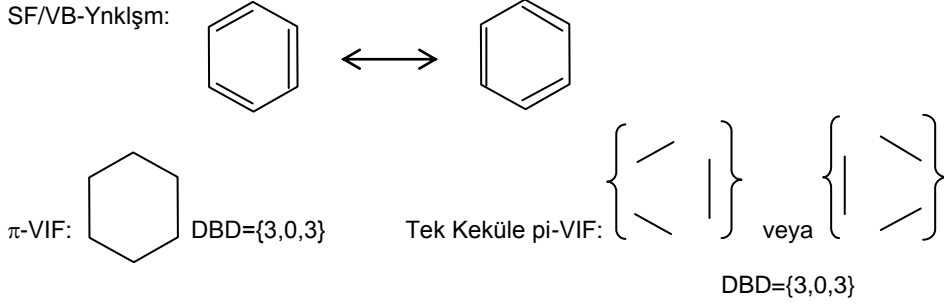
Organik: pi-Hidrokarbonlara Uygulama

Yukardaki H₃ ve H₄ VIF ve indirgenmeleri aynen allil ve halka-butadien'in pi-eksicikli kısımları gibi. Buna göre pi-allil'in bir adet bağyapmaz MO'su var; DBD={1,1,1} ve N(pi) = 3 için ED={2,1,0}. Halkabutadien için bağyapmaz sayısı 2, yani DBD={1,2,1} ve ED={2,2,0}. Bu sayılar iki kimyasalın da pek kararlı olmadığını, ve de ilâveten ikisinin de en üst eksiciklerini kolayca başka bir özdeciğe (hele eksicik-sever ("electrophyle") türündense) verebileceklerini gösteriyor. İkisi de bu anlamda tepkin ("reactive"). [Bu ara şunu da hatırlatmakta yarar var: Bir kimyasalın tabiatta bulunabilmesi veya yapılıp uzunca yaşayabilmesi yalnız onun serbest erkesinin atomlarına nazaran düşük olmasına ("kararlılık"("stability")) değil, aynı zamanda kendi cinsinden veya diğer özdeciklerle tepkimeye girmek ("tepkinlik"("reactivity")) hevesine bağlı. Görülüyor ki VIF'le hem kararlılık, hem tepkinlik üzerine fikir edinebiliyoruz.] [Ek: MO HOMO-LUMO kuramı (örn. Keniçi Fukui'nin) tepkinliği "en üst eksicikli MO (HOMO)" ve "ilk boş MO (LUMO)" lara bakarak anlamaya çalışıyordu, ancak o kuramda MO'ların cinsini bulmak o kadar kolay değil.]

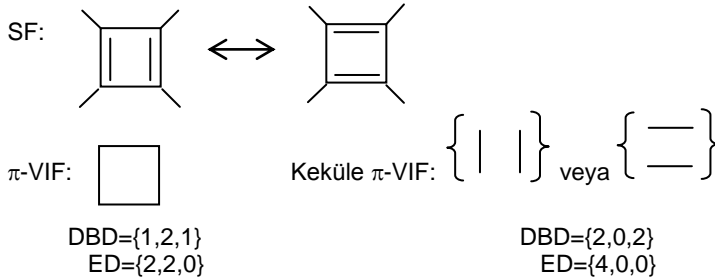
Şimdi pi-HC'larda şu meşhur "**aromatiklik**", "**anti-aromatiklik**", ve de **VB-yankılışım**("rezonans") işine VIF'le bir bakalım:

"Aromatiklik" denen tanımı pek te kesin olmayan (Bk. Badger, [17]) kavram için klâsik misâl *benzen*. Bunun Keküle SF'indeki gibi üç ayrı pi -bağı olmadığını etilen gibi tepkimelere girmemesi, ilâve bir pi-kararlılığı olması gösteriyor . Bu "aromatik" özellik, iki

ayrı Keküle yapısı arasındaki nicemsel VB-yankılışıma atfedilir. Benzene pi-halkasının kararlılık ve kısmi asallığı (az tepkin) VIF'le de açıkça belli:



Pi-benzendeki 6 tane pi-AO'nun herbiri tek-eksicikli Hamilton h'te iki komşusuyla örtüşerek β_0 şiddetinde etkileşir. Dolayısıyla pi-VIF bir altıgen çizittir. Bunu VIF kurallarıyla indirgeyerek π -MO türlerini DBD={3,0,3} olarak buluruz, ve ED={6,0,0}. Tüm π eksicikleri bağyapar MO'larda olduğundan bu dizge kararlı ve az tepkindir (onun için "aromatik"). Tek tek Keküle yapılarının π -VIF'leri de aynı DBD'yi veriyor. Demek ki π -benzende Keküle yapıları ile tüm (altıgen) VIF aynı eşdeşlik sınıfında. Burda VB-yankılışım da doğru sonuç veriyor. Ama bir de π -halkabutadiene bakalım:



(VIF'lerin indirgenmesi yukardaki H_4 'ın aynısı).

Görüyoruz ki tüm π -VIF (kare) Keküle'lerden daha kararlı değil, tersine kararsız; yani "anti-aromatik". Halbuki VB-yankılışıma göre bu π -dizgesi de, benzendeki gibi iki Keküle arası yankılışımla kararlı hâle gelmeliydi. VB+yinkl. halkabutadiene, halkaoktatetraen,..... dizisinde yanılıyor, onların anti-aromatikliğini vermiyor. VIF sonuçları ise hem aromatik, hem anti-aromatikler için doğru. Peki, VB niçin bazan doğru? Hangi hâllerde güvenilmez? VIF-kuramından bu soruları cevaplayan bir SAV türetebiliriz:

SAV: Bir özdeciğin yankılışacak VB-yapılarına tekabül eden VIF'leriyle, o özdeciğin tam-VIF'i aynı eşdeşlik sınıfında iseler (yani DBD'leri aynı ise) VB-yankılışım fikri doğrudur; özdecik daha kararlı olacak demektir. Aksi takdirde VB-yankılışım yanlış sonuç verecektir.

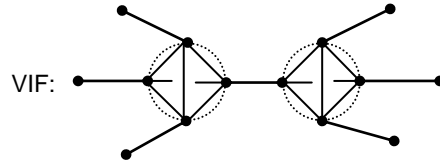
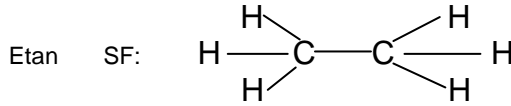
İlk kez burda sunduğumuz bu yeni savın daha geniş uygulamalarını ayrı bir makalede takdim edeceğiz [18].

Vaktiyle Hückel π -çokgen dizgeler için şu kuralı vermişti: π -AO/ π -eksicik sayısı $4n+2$ ise aromatik, $4n$ ise anti-aromatik. Bu kural yukardaki VIF sonuçlarına uyuyor. Ancak, çok halkalı, yan takılı vb. π -dizgeleri için VIF kuramı boy gösterinceye kadar bir

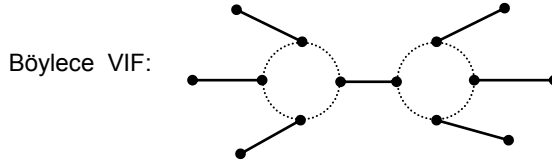
kural yok idi. VIF'le çok daha çeşitli π -dizgeleri için genel kurallar bulundu. Çok halkalılar birkaç sınıfa ayrıldı: Bazı sınıflar aromatik, bazıları anti-aromatik, ama bir de yeni tür sınıflar var, ne aromatik, ne anti-aromatik, başka özelliklerde (Bkz. [19]).

Doymuş Hidrokarbonlar ve Diğer Eksiklik Doymun Özdecikler

Örnekler:



İki VIF kuralıyla indirgemek ve DBD'yi bulmak için bir hidrojen VP (değer-nokta/AO)'sini $\kappa = -1$ ile çarp, bu noktayı o karbon dörtüzlüsünün diğer noktalarına taşı.



Bu resimden MO türleri sayılarını okuruz: Her tek çizgi için bir bağıyapar, bir de bağıyapmaz MO var demek olduğuna göre $n_+ = 7$, $n_0 = 0$, $n_- = 7$. DBD={7,0,7}. Etanda 14 değer-AO ve 14 değer-eksicik var. Bu 14 eksiklik 7 bağıyapar MO düzeyini çiftler çiftler doldurur; ED={14, 0, 0}. Bu etanın kararlılığını ve nisbi asallığını, pek tepkimez olduğunu gösteriyor.

Şimdi ilginç bir nokta: Etan'ın indirgenmiş VIF resmi VB/SF resmine benziyor, ama unutmayalım ki o tek çizgiler VIF'te eksiklik çifti bağları değil, tek eksiklik hamilton, h'ın iki AO arası etkileşim terimleri (β); daha eksiklikler doldurulmamış. Aslında VIF'in genel matematiksel temelinde nicem için bulduğumuz "doğrusal eşdeğişim ilkesi" ("principle of linear covariance") yatıyor (Bkz.[15b]). Bu ilkeye göre yukardaki resimden tüm özdecik dolaşan MO türlerini okuyabildiğimiz gibi, o tek-çizgiler aynı zamanda "yerel ("yersenik") yörüngeçleri" ("localized orbitals", LO) verecek yerel (sadece iki AO arası) etkileşimleri de temsil ediyorlar. Örn. karbonun birinden çıkan bir çizgi sadece bir C—H etkileşimi h 'ı ki, yalnız bu kısmın düzeyini köşegenleştirsek H2'deki gibi bir bağıyapar, bir de bağkarşıtı iki tane C—H yerel MO'su, yani iki LO buluruz. Tek-çizgi iki tane LO demek olduğuna göre, ve her LO'ya en fazla iki eksiklik konabileceğinden, bizim yerel çizgiye 0, 1, 2,3, ve en çok 4 eksiklik konabilir. Ancak orda kararlı bir bağ oluşması için yalnız bağıyaparında 2 eksiklik olmalı.

İndirgenmiş VIF'in yerel etkileşimler/LO yorumu ve yerel eksiklik atamaları:

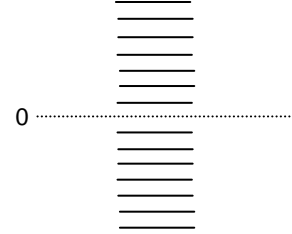
Özetle VIF, kurallarla indirgenmiş VIF hem MO (tüm özdecik üstü), hem yerel (LO gibi) etkileşimler diye yorumlanabiliyor. MO için bakarsak bir erke düzeyleri şeması çizeriz (DBD'den), eksiklikleri MO düzeylerine Pauli Dışarlama İlkesine göre dizeriz.

VE\VEYA: VIF iki kuralla tek çizgi ve serbest noktalara indirildiğinde, N eksicliğimizi bu yerel LO terimlerine atayabiliriz. [Tek çizgiye 0,1,2,3, veya 4; tek noktaya 0,1,2 eksicik].

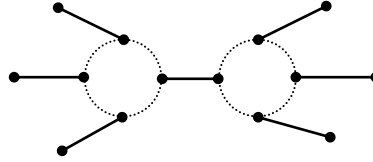
Etan misâlinde:

1) MO yorumu:

MO erke düzeyleri şeması:



2) Yerel yorum:



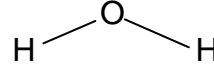
Burda N=14 eksicik her yerel çizgiye 2'şer tane koymağa yetti. Dolayısıyla dolmuş yerel LO'lar yalnızca bağyapar türü yerel LO'lar. [Bağkarşıtı yerel LO'lar hâlâ boş. İşte etan'ın zorlukla da olsa biraz tepkimeye girebilmesi bu boş LO'lar yüzünden.]

İşte VIF'te yerel biçimde eksicikleri atadığımız zaman VB/SF resmine benzer tasviri elde etmiş oluyoruz. Fakat bu ancak "eksicik -doymuş" (eski VB mânâsında) böyle. Doymamışlarda, (örn. karbonyum yükünleri ("iyon")) tek bir VIF resmi özdecığın elektronik özelliklerini vermeğe kâdir, ama tek bir VB resmi mümkün değil.

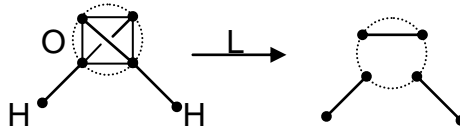
Şimdi aynı şekilde "doymuş" özdeciklerden H₂O ve NH₃'e iki VIF yorumu ile bakarsak:

H₂O

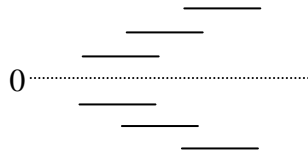
SF/VB:



VIF:



MO yorumunda iki eksicik bağkarşıtı MO'larda ($N_- = 2$). $DBD = \{3,0,3\}$; $ED = \{6,0,2\}$. Özdeciksel bağlaşım düzeyi = $(N_+ - N_-)/2 = 2$. Özdecik aşağı yukarı iki bağ erkesi kadar kararlı (O+H+H'a nazaran). HOMO bağkarşıtı olduğundan özdecik çekinsever("nukleofil"), ama daha fazla eksicik kabul etmek istemeyecek. Nitekim suda kolayca H₃O⁺ hidronyum yükünü ("iyon") oluşabiliyor.

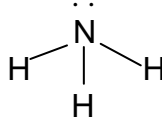


LO yerel yorumda iki tane O—H yerel etkileşim çizgisi var; her biri yerel birer bağyapar LO ve bağkarşıtı LO çifti verecek. Bağyapar O—H LO'larında 2'şer eksicik bulunmakla VB'ye benzer iki O—H bağı oluşuyor. Ama bir de oksijen atomunun serbest iki dörtyüz HAO'ları arasında "atom içi" β etkileşim çizgisi görüyoruz. Geriye kalmış 4 değer eksicğimiz bu iç-çizgiyi dolduruyor. Yâni: o yerel çizginin vereceği erkeleri biri sıfırın altında, biri üstünde iki LO da alabileceği âzami 4 eksicği de alıyor. Eksicğe tam doymuş bu çizginin anlamı: iki tane birbirini iten eksicik *yalın çifti* ("lone pair"). [Bu durum He...He öğecik çiftine benzer. He₂ diye bir özdecik olmadığını biliyoruz. Neden? Çünkü bunun VIF'i H₂'nin aynı ama o tek çizgiye H₂'de iki, He...He'da ise 4 eksicik konuyor (yâni burdaki bağyapar-bağkarşıtı MO çiftinin ikisi de He...He'da dolu; özdecik bağlaşım düzesi $(N_+ - N_-)/2 = 0$. Yalnız bağkarşıtı erkesi sıfırın üstünde biraz daha yukarda olduğundan alttakini tam götürmüyor, net erke iki yalın çift arasında biraz iş veriyor.]

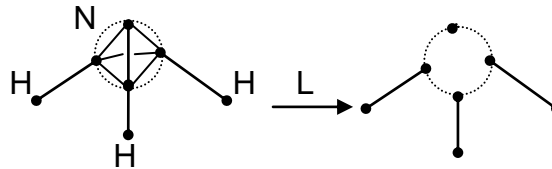


Başka misâl: **Amonyak, NH₃**:

SF/VB:

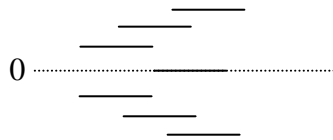


VIF:



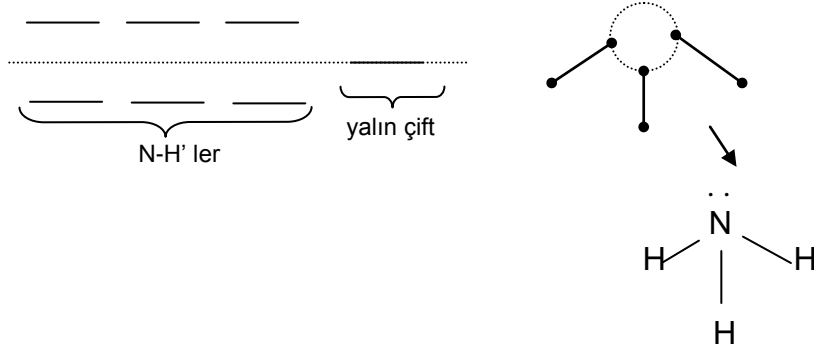
MO yorumu:

Burda HOMO bağyapmaz türü MO . Kolayca NH₄⁺ amonyum yükünü oluştur.[Dikkate değer bir nokta: amonyum yükününün VIF'i CH₄'ün aynı ve onun gibi 8 eksicikle kararlı. Burda okuyucu L.L. sekizli("oktet")kuralının niye ve nerde çalıştığını VIF yoluyla görmeğe başlayacaktır.]



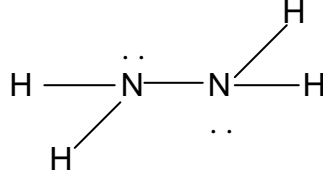
LO yorumu:

LO veren çizgilere eksicikleri koyunca 3 tane N—H bağı ve bir yalın çift görüyoruz.

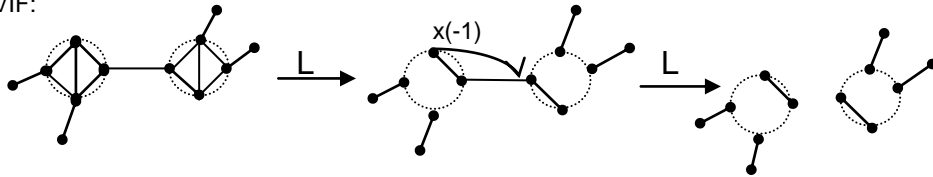


Şimdi daha ilginç bir özdecği, **hidrazin**, N₂H₄'ü inceleyelim. Bilindiği gibi bu oldukça kararlı, fakat epeyi tepkin bir özdecik. Klâsik anlamda "doymuş" olduğu halde niye böyle tepkin olduğunu bakalım VIF'ten görebilecek miyiz?

N₂H₄ SF/VB:



VIF:

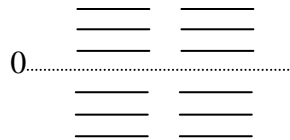


MO yorumu:

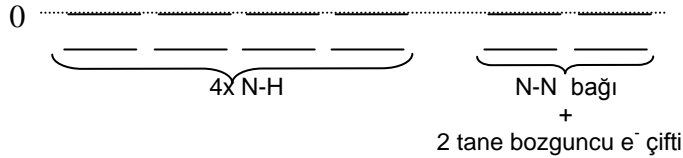
Altı adet bağyapar MO'ların hepsi dolu. Geri kalan 2 eksicik bağkarşıtı bir MO'da. Özdecik bağlaşım düzeyi $(N_+ - N_-)/2 = 5$. Yapısal VB'deki NH ve NN bağlarını sayıydık gene 5 adet tek-bağ görecektik. Burda N₂H₄'ün alâlâde doymuş bir özdecikten herhangi bir ayrıcalığı belirmiyor. Ama LO yorumunda yepyeni ve beklenmedik bir özellik belirecek.

n=12

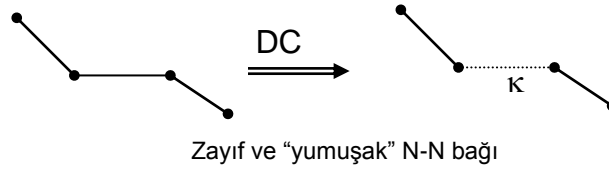
N=14



LO yorumu:



İndirgenmiş VIF'te NH çizgilerine ikişer eksicik koyarsak 4 adet NH tek-bağını elde ediyoruz. N—N'de ise bir garabet var. Dış etkileşimsiz birinci N yalın LO noktası ("yalın VP")
sondan bir adım az indirgenmiş VIF'te NN VP'leri ile bağlantılı. İkinci azotun yalın VP'si de NN çizgisinin öbür ucuyla.



NN mesafesini biraz uzatırsak (κ -kuralını iki kez uygula) DBD, eşdeşlik sınıfı değişmiyor, taa NN çizgisi kopuncaya kadar. Demek ki N—N bağı (6 eksicik şeklindeki gibi yerleştirildikten sonra) "yumuşak", kolayca sünüyor(kuvvet sabiti ("force constant") düşük olmalı).

Dikkat: Azotlardaki yalın VP'ler NN etkileşimini zayıflatıyor ve yumuşatıyor. Bu, VIF'le bulunan yeni bir etki. Böyle yalın VP'lere "**bozguncu VP**" diyeceğiz (bazı özdeciklerde bir de etkisiz "seyirci VP'ler" var).

Bozguncu VP etkisi tek-eksicik hamiltonu h 'deki bir *elektronik* etki. Bu, klâsik SF/VB'de bahsedilen yalın eksicik çiftlerinin elektrostatik veya dışarlama itmeleriyle karıştırılmamalı. O ayrı bir sterik etki. Özdecikte o da var tabii ama yalın eksicik çifti sterik itmeleri yakın uzaklıkları etkiler; yeni elektronik bozguncu VP etkisi ise özellikle azot ve fosfor atomlarından gelen, özdecikteki epey uzak atomları da etkileyebilen bir değişik etki.

Eksicik Fukarası Özdecikler (Diboran B_2H_6 , Organo-Li, CH_5^+ , $C_2H_7^+$,)

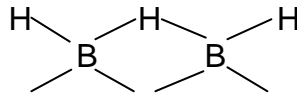
Yeni kuram VIF'le eksiciğe doymuş, geleneksel yapısal formül SF, değer-bağ VB, hatta L.L. noktalı yapılar bakışlarına uyması gereken basit bazı özdeciklerde bile beklenmedik bazı yeni etkilerin bulunduğunu gördük. Eksicik fukarası ("electron deficient") özdeciklerde ise geleneksel yöntemler geçerli değil. Bu özdeciklerden örn. diborana gelindiğinde VB'de "üç merkezli bağ" gibi bir ilâve kavram koymak gerekiyor. Halbuki temel bir kuram her özdecığe aynı şekilde uygulanabilmeli, durum değişikçe retuş icap etmemeli. VIF'le her türlü özdecik aynı şekilde inceleniyor.

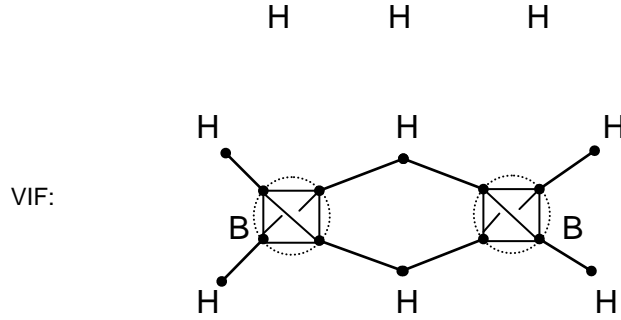
Diboran, B_2H_6

Burda standart, bağları gösteren bir SF/VB çizilemiyor; ancak geometrik yapı gösterilebilir. [Özdecik hendesi kesin bilinmiyorsa mâkul bir şekil tasavvur eder, onun VIF'ini çizeriz. Sonra erke düzeyleri vb. özelliklerini bulur, eksicikleri atarız. Bu ön sonuç bize hendesî yapının değişip değişmeyeceğini belirtir. Gerekliyse, yeni bir geometri farzeder, onun VIF'ini tekrar inceleriz; böylece daha gerçel bir yapıya ulaşırız.].

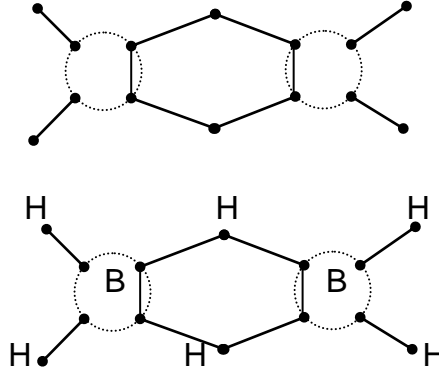
B_2H_6 iki hidrojen köprülü olmalıdır:

Hendesî "SF":

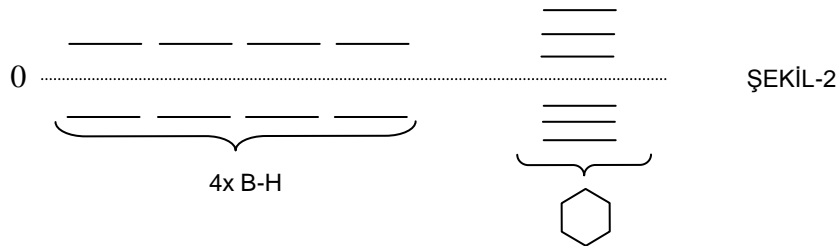




Bunu BH çizgilerini (-1)'le çarpıp öbür B noktalarına taşıyarak (yıldız kuralı) kısmen indirgersek:

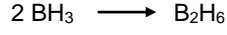


$N = 12$ tane değer kabuğu eksiciğimiz var. Yerel yorumda bunların 8'i BH çizgilerine konup 4 adet BH bağı oluştururlar. Kalan 4 eksik ortada beliren altigena ait. Altigen bir VIF'i daha önce benzen π -dizgesi için görmüştük. Onun DBD'sini bir daha bulmamıza gerek yok. BH ve altigen DBD'lerini bir araya koyup Şekil-2'teki B_2H_6 DBD'sini elde ederiz. Tabii bu DBD MO yorumu içinde aynı ve $\{7,0,7\}$. Eksik atamaları iki yorumda da $ED=\{12,0,0\}$.

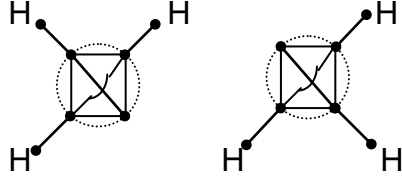


Görülüyor ki: i) Ortada altigenin belirmesi B_2H_6 'ya özel bir kararlılık veriyor. İki BH_3 'ü birleştiren bölgedeki 4 eksik derin bağyapar MO'larda. ii) LUMO gene bağyapar MO türünden; demek ki B_2H_6 kuvvetli bir eksik-çeker ("elektofil") olmalı. Bu durumda tepkin.

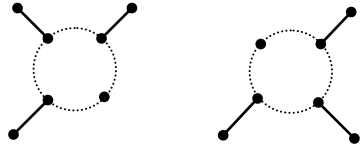
İki adet boran BH_3 'ten bir diborana: Şimdi diboran kararlılığı ile iki boranı karşılaştıralım.



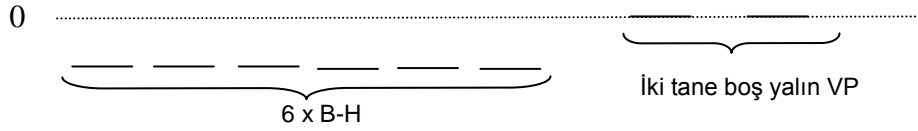
2 BH ₃	B ₂ H ₆
DBD={6,2,6}; ED={12,0,0}	DBD={7,0,7}; ED={12,0,0}



LC ↓



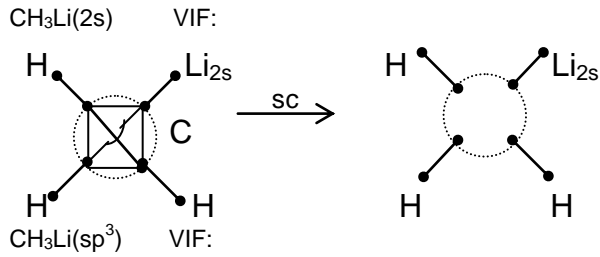
DBD={6,2,6}; ED={12,0,0}

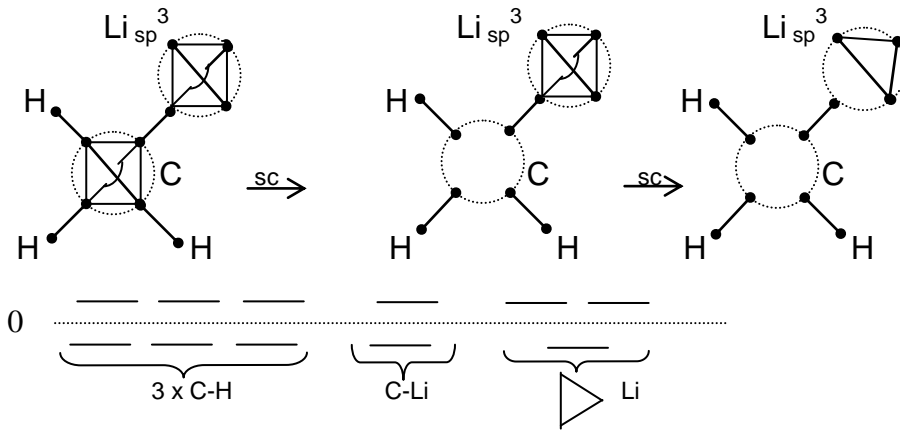


Bağlaşım düzeleri iki yanda da aynı, altı. Ancak diboranda bağyaparlar daha derin olmalı (altıgen). Ayrıca, boranların iki bağyapmazı sıyrılıp biri "sıfır"ın altına, biri üstüne gidiyor; dolayısıyla 2xboranda LUMO bağyapmaz iken diboranda bağyapar türe dönüşüyor. Şunu da belirtelim: Tek boran VIF'i aynen NH₃'ünkü gibi. Farkı, yalın VP boranda boş, amonyakta eksicik çifti ile dolu.

Organolityum misâli metil-Li ve dimetillityum:

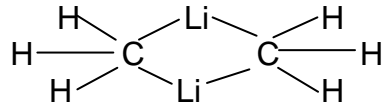
CH₃Li SF'i CH₄ gibi ama VIF'i ancak Li'un VP'lerini sadece 2s AO olarak alırsak CH₄ VIF'i gibi. En başta dediğimiz gibi Li için 4 HAO almamız. Lityumun bu özelliği organo bileşiklerinde hidrojenden farklı davranmasına neden oluyor. CH₃Li'da bu 4'lü Li, metandan farklı olarak, biri bağyapar, ikisi bağkarşıtı 3 ilâve MO oluşturuyor. Dolayısıyla, metanda LUMO yüksek bir bağkarşıtı MO olup metanı bayağı asal kıldığı halde, metil-Li'da LUMO bağyapar cinsten ve özdecik tepkin ("reactive").



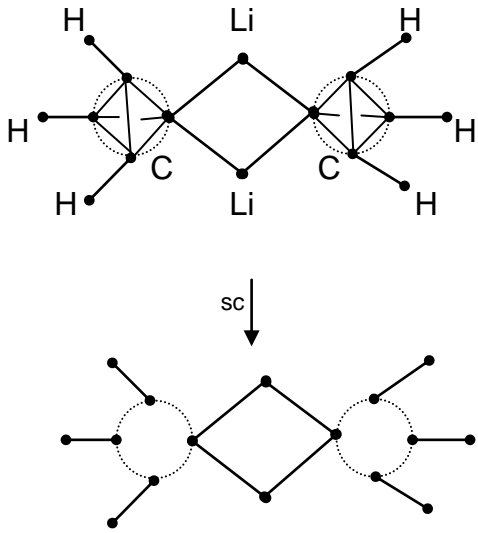


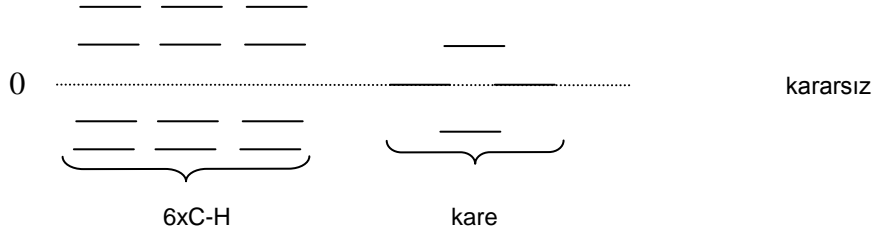
Şimdi Li(2s)'li, bir de Li(sp³)'lü dimetillityum VIF'lerine bakalım:

SF:



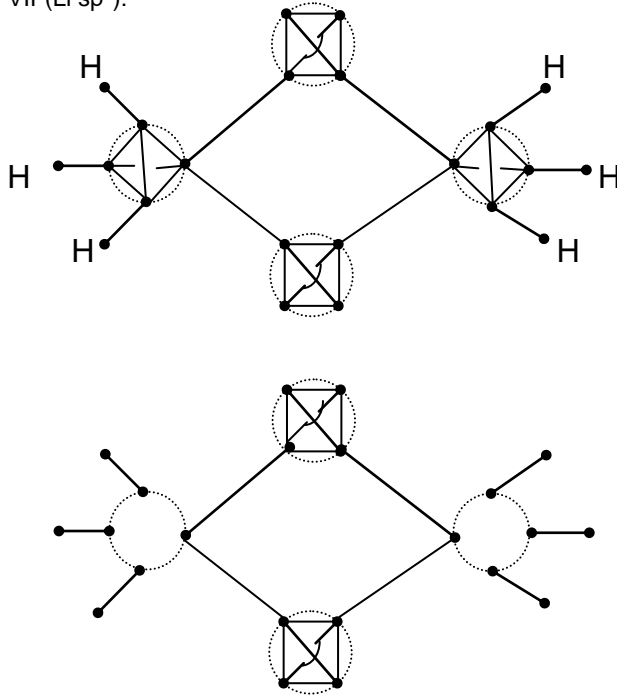
VIF(Li 2s):





İkişer C ve Li'lar arasında bir kare görüyoruz. Önceki H_4 örneğindeki gibi kare iki tane bağyapmaz MO veriyor, bu kısımdaki 4 eksiciğin sadece ikisi bağyaparda, ikisi bağyapmazda. Demek ki dimetillityum, Li için sadece 2s'i alırsak kararlı olmayacak.

VIF(Li sp^3):

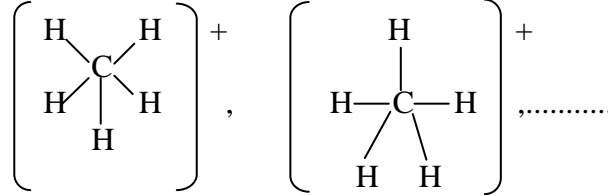


Kısmen indirgersek C_2Li_2 arasında bir altıgenimsi beliriyor. Yalnız altıgenin iki yanağına birer dörtyüzlü yapışık. Bunlar altıgenin kararlılığını azaltabilir. Bu resmi de VIF kuralları ile indirgeyip erke düzeyleri türlerini, vb. bulabiliriz, ancak burda yöntemin biraz daha ileri seviyesine alışmak gerek ki bu yazıda oralara girmedik. Dimetillityum için Yıldız Teknik Evrenkenti, Kimya Bölümü'nde Prof. Zekiye Çınar ve öğrencisi Gülin Koçtürk MOPAC MO hesapları yapmışlardı. Sonuçlara VIF'le ilgili bir işlem uygulayarak oradan da DBD'leri çıkarmak mümkün.

CH₅⁺ ve benzeri yükünler:

Böyle yükünler için alışılmış yapısal formüller veya VB yazamayız. Olası hendesî şekiller ise CH₅⁺ için şöyle:

CH₅⁺ Olası hendesî şekiller:



Bunların herbirini Yale Evrenkenti, Kimya Bölümü'nde doktora öğrencim J. Alia ile VIF yöntemleriyle incelediğimiz gibi sonuçları doğrulamak için EHT ve Gaussian bilgisayar hesapları da yaptık (ve C₂H₇⁺). Bu sonuçlar ayrı yayınlarda verilecek [21].

Yeni VIF yordamıyla daha pekçok kimyasal uygulamalar yapıldı, yapılıyor. Şimdilik bu kadarını bu yazıda sunuyoruz.

KAYNAKÇA

- [1] G.N. Lewis, "Valence and the Structure of Atoms and Molecules", (The Chemical Catalog Co., N.Y. (1923)).
- [2] Örn. : F.A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry" (4.ve sonraki Ed.)(Wiley, N.Y., 1980 ve sonraki).
- [3] L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", 3rd Ed. (Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y.,1960)
- [4] Örn. : a) O.Sinanoğlu ve K.B. Wiberg, "Sigma Molecular Orbital Theory" (Yale Univ. Press, New Haven, CT., 1970); b) J.A. Pople and D.L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory" (McGraw-Hill, N.Y.,1970).
- [5] a) O.Sinanoğlu, Chem. Phys. Letts, 103, 315(1984); b) O.Sinanoğlu, Theo. Chim. Acta (Berl.), 65, 233-242 (1984).
- [6] P.A.M. Dirac, "Principles of Quantum Mechanics", 4th Ed. (Oxford Univ. Press 1958).
- [7] E. Hückel, Z. Physik, 76, 636 (1932).
- [8] F.A.Cotton, "Chemical Applications of Group Theory" 2nd Ed. (Wiley-Interscience, N.Y. 1971).
- [9] Örn. : R. Hoffman (EHT), J.Chem.Phys., 39, 1397(1963).
- [10] M.J.S. Dewar ve W. Thiel, JACS, 99, 4899 (1977) ve MNDO, QCPE 353 ve MOPAC.

- [11] Frisch, M.J. et. al. Gaussian Yazılımlar, Gaussian Inc, Pittsburgh, PA, USA (1992 ve sonrası).
- [12] a) O. Sinanoğlu, Intern'l. J. of Quantum Chemistry (IJQC), **526**, 137-151 (1992);
b) O.Sinanoğlu, J. Alia ve M. Hastings, J. Phys. Chem., **98**, 5867 (1994).
- [13] R.B. Woodward ve R. Hoffman, "The Conservation of Orbital Symmetry" (Verlag-Chemie, Weinheim, 1970).
- [14] J.A. Berson, Accs. Chem. Res., **5**,406(1972).
- [15] a) O. Sinanoğlu, Theo. Chim. Acta, **65**, 243, 249, 255, 267 (1984); b) O.Sinanoğlu, I.Türk Dünyası Matematik Kurultayı, 29 Haziran-2 Temmuz1999, Fırat Üniv., Elazığ.
- [16] O. Sinanoğlu, Tepkime Örut Kuramları: a) JACS, **37**, 2307 (1975); b) O. Sinanoğlu ve L.S. Lee, Teo. Chim. Acta, **48**, 287 (1978), **51**, 1(1979); c) O. Sinanoğlu, J. Math. Chem., **12**, 319(1993).
- [17] Badger, "Aromaticity"
- [18] O. Sinanoğlu, "VB-Yankılaşımın Ne Zaman Doğru Sonuç Verip Veremeyeceği Hakkında Yeni Sav" (Baskıya hazırlanıyor).
- [19] O. Sinanoğlu, a) Tetrahedron Letts., **29**, 889 (1988); b) J.Math. Chem., **2**, 117 (1988); c) J. Math. Chem., **2**,137(1988).
- [20] Zekiye Çınar ve Gülin Koçtürk, "Alkil-lityum bileşiklerinin elektronik yapıları" (Yayınlanacak).
- [21] J.Alia ve O.Sinanoğlu, "VIF kuramı ve bilgisayar hesaplarıyla CH₅⁺ ve C₂H₇⁺ nin yapıları ve özellikleri", (yayınlanıyor).