



## Siklik Alken Türevlerinin Karbenler ile Siklopropanasyon Tepkimelerinin Teorik Olarak İncelenmesi

Selçuk GÜMÜŞ<sup>1\*</sup>, Ayşegül GÜMÜŞ<sup>1</sup>, Zeynep TURHAN İRAK<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 65080, Van

<sup>2</sup> Iğdır Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 76100, Iğdır

(İlk Gönderim / Received: 08.08.2017, Kabul / Accepted: 16.08.2017, Online Yayın / Published Online: 23.10.2017)

### Anahtar Kelimeler

Karben,  
Halkalı Olefinler,  
Siklopropanasyon,  
Geçiş Hali,  
Aktivasyon Enerjisi

**Özet:** Olefinlerin karbenler ile tepkimeleri sonucu siklopropan türevleri sentezlenebilir. Bu çalışmada belirli karbenler ile halkalı olefinlerin tepkimeleri sonucunda bisiklik siklopropan türevlerinin sentezi teorik olarak incelenmiştir. Beş, altı ve yedi karbonlu halkalı olefinler ile  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CCl}_2$ ,  $\text{CBr}_2$ , tetrametildiamin ve 1,3-dimetilimidazolidin karbenler tepkimeye sokulmuş ve olası ürünlerin tepkime mekanizmaları incelenmiştir. Tüm tepkime mekanizmalarının ekzotermik olduğu hesaplanmıştır yani ürünlerin kararlılığı başlangıç maddelerine göre daha fazladır. Halka büyüdükçe tepkime aktivasyon enerjisinin düştüğü gözlemlenmiştir. Ayrıca, başlangıç karbeninin kararlılığı arttıkça da aktivasyon enerjisi düşmüştür. Tepkime mekanizmaları incelenirken geçiş halleri tayin edilmiştir. Geçiş hallerinin belirlenmesinde titreşimsel frekans hesaplamaları, titreşimsel frekans simülasyonu ve IRC hesaplamaları yöntemleriyle teyit yapılmıştır. Birden fazla ürünün sentezlenmesinin mümkün olduğu durumlarda, her iki yol da incelenmiş ve olası ürün tahmin edilmiştir. Bilgisayarlı hesaplamalar Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi ve B3LYP/6-31G(d,p) metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

## Theoretical Investigation of the Cyclopropanation Reaction Between Cyclic Olefins and Carbenes

### Keywords:

Carbene,  
Cyclic olefins,  
Cyclopropanation,

**Abstract:** Through the reaction between olefins and carbenes some derivatives of cyclopropanes can be synthesized. In this study, bicyclocyclopropane derivatives were synthesized theoretically with the reaction of cyclic olefins and carbenes. Five, six and seven membered rings and  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CCl}_2$ ,  $\text{CBr}_2$ , tetramethyldiamine and 1,3-

Transition State,  
Activation Energy

dimethylimidazoldine carbenes were reacted together and the reaction mechanisms were investigated theoretically. All reactions were computed to be exothermic that is, the stability of the products are greater than that of the reactants. It is found that, the bigger the ring size the lower the activation energy of the reaction. Moreover, activation energy decreases through the increase in the stability of the carbene. The transition states were determined during the reaction mechanism search. The transition states were confirmed by vibrational frequency analysis, simulation of the negative frequency and IRC calculations. When necessary, the reaction mechanism was investigated on two paths and the possible products were determined. All computations were performed by Density Functional Theory with the application of B3LYP/6-31G(d,p) method.

**Key words:**

## 1. GİRİŞ

Karbonun, yalnız iki bağ oluşturduğu bir grup bileşik de vardır. Bu nötr iki değerlikli karbon bileşikleri *karbenler* olarak adlandırılırlar. Karbenler nötrdür, iki bağları ve de iki de eşleşmemiş elektronları vardır. Ama elektronca oldukça fakirdirler çünkü çevrelerinde 6 elektron bulunmaktadır. Karbenlerin pek çoğu yalnızca kısa süre var olabilen oldukça kararsız bileşiklerdir. Karbenler oluşur oluşmaz hemen bir başka molekülle tepkimeye girerler. Bazıları bağlı gruplarının kuvvetli elektron verici olmalarından dolayı nükleofilik özellik de taşıyabilmektedir. İndüktif etki ile elektron verici gruplar bağlanarak kararlı hale getirilebilmektedir. Günümüzde şişelenebilir satılan karbenler mevcuttur. Oldukça ilginç tepkimeleri vardır. Çünkü bu tepkimeler birçok durumda fark edilebilir bir stereoözü bir özellik gösterirler. Karbenlerin tepkimeleri, üç

üyelikli halkalı bileşiklerin eldesinde geniş ölçüde kullanılır. En basit karben, Metilen ( $\text{CH}_2$ ) olarak adlandırılan bileşiktir (Apeloig et al., 1983; Solomons and Fryhle, 2000).

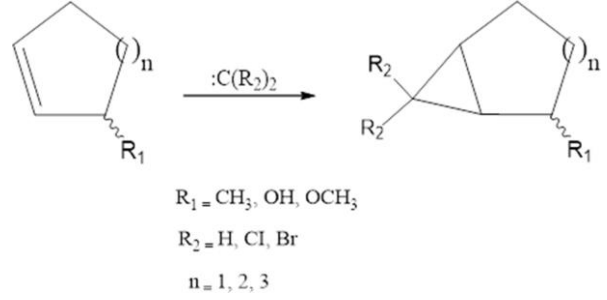
Karbenler iki sınıfta, singlet ve triplet karbenler olarak ayrılır. Singlet karbenler spin çiftleşmiştir. Singlet karbenler boş bir p orbitaline sahip ve eşleşmemiş bir  $\text{sp}^2$ 'de bir çift elektrona sahip, dolu ve boş orbitaller içerir. Zwitter iyonik karaktere sahiptir. Değerlik bağ teorisine göre, yapı  $\text{sp}^2$  hibrit yapısına adapte olur. Triplet karbenler bir p orbitali ve her bir  $\text{sp}^2$  orbitalinde iki eşleşmemiş elektrona sahiptir. Triplet karben iki tekli orbitale yerleşir. Biradikal özellik gösterir. Lineer veya bükülmüş olabilir. Sırasıyla sp veya  $\text{sp}^2$  hibritleşmesi yapabilirler. Kullanılan bileşiğe göre singlet yada triplet karben oluşumları değişmektedir.

Karbenler ilk Eduard Buchner tarafından 1903 yılında toluen ile etil diasetatın siklopropanasyon çalışmalarında

doğrulanmıştır (Singh, 2012). 1912'de Hermann Staudinger ayrıca bir ara ürün olarak  $\text{CH}_2$  ve Diazometan ile akenleri siklopropanlara dönüştürdü. 1950'lerde organik kimyaya Doering tarafından tanıtıldı. (Doering and Hoffmann, 1954)

Karbenler, 1960'lı yıllarda aktif bir ara ürün olarak tespit edilmelerinin ardından hem teorik hem de sentetik organik kimya alanında birçok bilim insanının ilgi odağı olmuştur. Öyle ki bilindik yöntemlerle sentezlenmesi imkânsız ya da çok zor olan küçük halkalı veya halka gerilimi yüksek organik bileşiklerin sentezinin önü açılmıştır. (Apeloig et al., 1986a; 1986b).

Araştırma kapsamında organik kimyada önemli bir yere sahip olan siklopropanasyon tepkimesinin mekanizması teorik olarak incelenecektir. Siklik alken türevlerinin siklopropanasyonu çeşitli karbenler kullanılarak gerçekleştirilecektir. Çalışmanın bir diğer amacı ise; karbenlerin eklenme tepkimelerinde singlet veya triplet spin hallerinde bulunabilmesinden kaynaklanan oluşacak ürün farklılıklarını incelemektir. Siklik alken türevlerinin siklopropanasyonu sonucunda bisiklik organik moleküller elde edilmektedir. (Şekil 1).



**Şekil 1.** Siklik alken türevlerinin genel siklopropanasyon şeması

Siklik alken türevleri ve sonrasında oluşan bisiklik ürünler bazı önemli bileşikler için öncül maddeler olarak rol alırlar. Özellikle  $R_1$  Sübstitüentinin stereokimyası kiral moleküllerin sentezlenmesine olanak sağlamaktadır. Bu noktada mutlak konfigürasyonun bilindiği durumlarda sağlıktan kozmetiğe birçok alanda önemli olabilecek kiral organik bileşikler elde edilebilir.

## 2. MATERYAL VE METOT

Hesaplamalı kimya, kimyasal problemlerin çözümüne yardımcı olmak için teorik hesaplama yöntemlerini kullanır. Günümüzde kullanılan teorik hesaplama yöntemleri ile moleküllerin birçok özellikleri deney yapmaya gerek kalmadan hesaplanabilmektedir. Hatta bazı çalışmalarda deneysel yöntemlerden daha hassas ve güvenilir sonuçlar elde edilebilmektedir. Geleneksel kimyada sadece bir deneyle

moleküler yapı, oluşum ısı, dipol moment, iyonlaşma potansiyeli, elektron yükleri, elektron yoğunlukları, bağ uzunlukları gibi birçok bilgiyi verebilecek bir yöntem yoktur. Fakat hesaplamalı kimyada yaygınlaşan bilgisayar teknolojisinin gelişimine paralel olarak birçok yöntem ortaya çıkmış ve moleküllerin yukarıda değinilen birçok özelliğine aynı anda ulaşılabilme olanağı doğmuştur. Bundan hareketle moleküllerin verilerinin deneysel yöntem ile hesaplanmasında sonuçların güvenilirliği göz önünde bulundurulursa, yaygınlaşmakta olan birçok hesaplama yöntemi sonuçlarının, deneysel sonuçlara göre ne kadar güvenilir olduğu görülebilir.

Hesaplamalı kimya yöntemleri son derece doğru ve doğruya çok yaklaşık aralığında değişir. Hesaplamalı kimyada son derece hassas yöntemler olduğu gibi yarı deneysel yöntemlerde mevcuttur. Son derece hassas yöntemler sadece küçük sistemler için genellikle mümkün olmaktadır; büyük sistemler ve proteinler için ise daha düşük seviyeli yöntemler mümkün olmaktadır.

Hesaplamalı kimyanın en önemli üç yöntemi şunlardır; ab-initio, yarı-deneysel ve yoğunluk fonksiyoneli teorisidir. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Kohn and Sham, 1965), Hohenberg ve Kohn tarafından 60'lı yıllarda ortaya atılan ve son 15-20 yılda teorik hesaplamalar yapan bilim adamları tarafından

en çok kullanılan metottur. Bir molekülün toplam elektronik enerjisinin, o molekülün elektron yoğunluğundan bulunması esasına dayanır.

Bu çalışmada triazin tabanlı yapıların elektronik özelliklerinin daha iyi bir şekilde tespiti için elektron yoğunluğunu dikkate alan ve bu elektron yoğunluğu üzerinden istenilen dataları üreten Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory, DFT) kullanılmıştır. Ayrıca hesaplamalarda Gaussian09 programı bünyesinde bulunan ve iş istasyonun kapasitesine uygun hibrit fonksiyon B3LYP ve temel kümeler olarakta 6-31G(d,p) (Becke, 1996) kullanılmıştır.

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

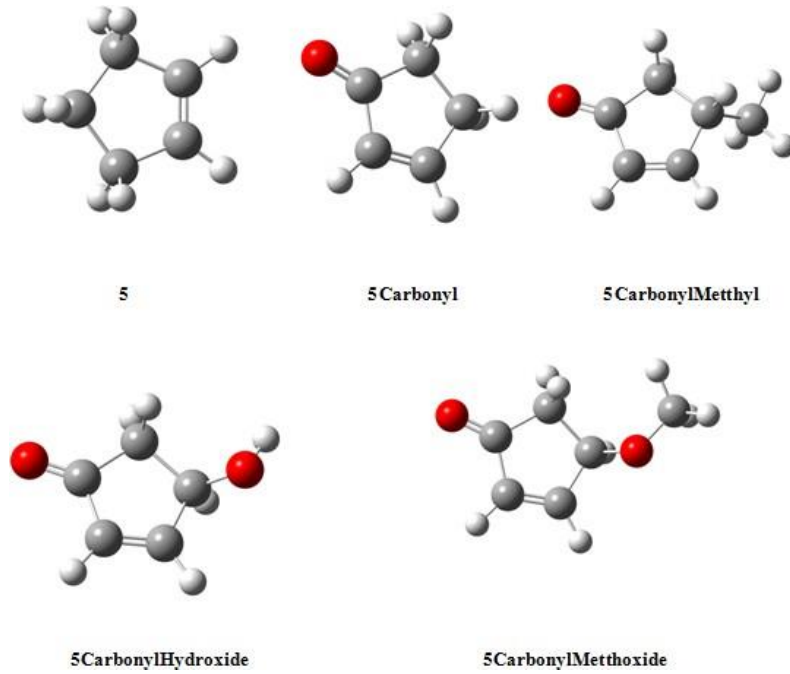
Öncelikli olarak tüm başlangıç yapıları ve karben yapıları geometri optimizasyonuna tabi tutulmuştur. Geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen yapılar temel yapı halleri olduğu için moleküller için kararlı durumu simgelemektedir. Geometri optimizasyonu yapılan moleküller üzerine titreşimsel frekans hesaplamaları yapılması gerekir. Bu hesaplamalar sayesinde elde edilen yapının potansiyel enerji düzeyinde bir minimumu ifade edip etmediği elde edilen tüm frekans değerlerinin pozitif olmasıyla anlaşılır.

Öte yandan geçiş hali optimizasyonlarını takiben yapılan titreşimsel

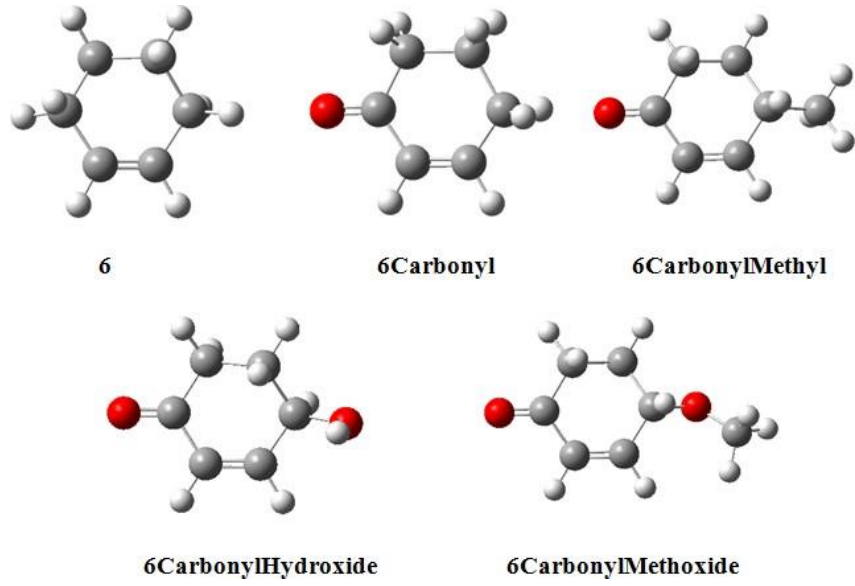
frekans hesaplamalarında bir adet negatif frekans elde edilmelidir. Burada bulunan negatif frekans değeri potansiyel enerji düzeyinde bir tepe noktasında olduğumuzu gösterir, bu da geçiş hali tespit edilmiş demektir. Ancak geçiş halinin doğru tespit edilip edilmediğini anlamak için bir negatif frekans değeri bulmak yeterli değildir. Burada bulunan frekans değeri simüle edilip molekülün hangi noktasına ait olduğu bakılmalıdır. Burada titreşim hareketinin tepkimenin gerçekleştiği noktada yer alması gerekmektedir. Bu da doğruysa bir sonraki aşama İntrensik Reaksiyon Koordinatı (Intrinsic Reaction Coordinate, IRC) hesabı yapılmasına

geçilir. Burada bulunan geçiş halinin ürüne mi başlangıç maddelerine mi daha yakın olduğu tespit edilerek son karar verilir.

Çalışma kapsamında ilk olarak karben tepkimelerinde kullanılacak tüm yapıların optimizasyonun yapılması gerekmektedir. Bu bağlamda moleküllerin B3LYP/6-31G(d,p) hesaplama seviyesinde optimizasyonlarına başlanmış ve bitirilmiştir. Hedef moleküllerin optimizasyonlarından sonra karben yapılarının optimizasyonuna geçilmiş ve bu yapılarında geometri optimizasyonları tamamlanmıştır. Şekil 2'de geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen şekiller görülmektedir.

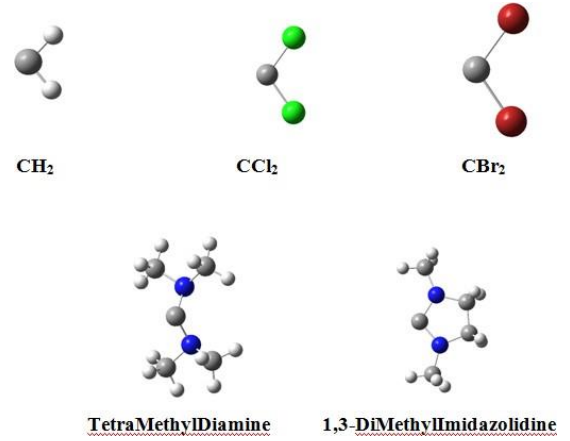


Şekil 2. Beşli halkalı alken türevlerinin geometri optimize edilmiş yapıları.



**Şekil 3.** 6 Halkalı alken türevlerinin geometri optimize edilmiş yapıları.

Şekil 2 ve Şekil 3'de verilen geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen yapılar incelendiğinde, çift bağa karben yaklaşmasını engelleyecek herhangi bir sterik engel olmadığı görülmektedir. Karbonil grubuyla konjuge olan çift bağ sistemlerinde düzlemsellik daha da artmıştır. Molekülün 4 pozisyonuna yerleştirilmiş süstitüent ürün açısından türevlerin oluşmasına imkân vermektedir. Karben yapısı asıl moleküle alt ya da üstten saldırmak suretiyle iki farklı ürünün oluşabilmesine yol açar. Tepkimenin mekanizması incelenirken oluşacak ürünün tahmininde her iki yönden saldırmada dikkate alınmalıdır.

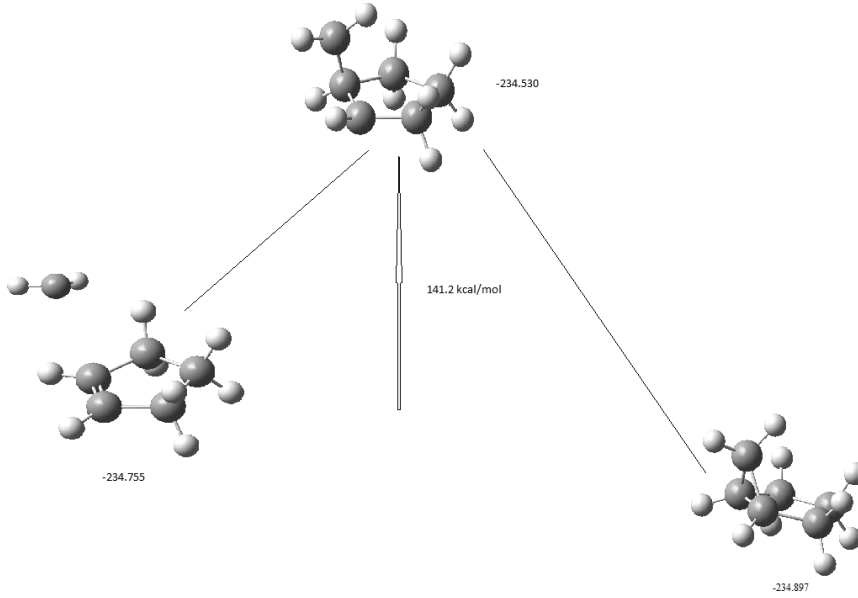


**Şekil 4.** Geometri optimizasyonu yapılmış karben türevleri.

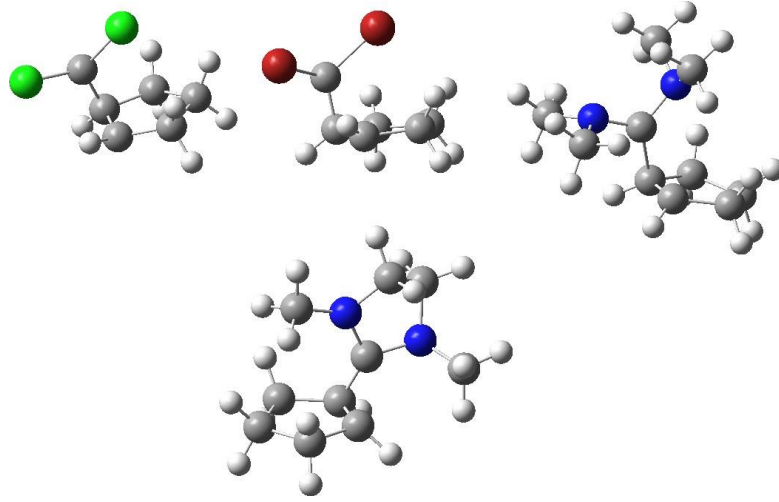
İncelenen karbenler literatürde laboratuvar sentezlerinde en çok kullanılan karbenlerden seçilmiştir (Şekil 4). Tetrametildiamin ve 1,3-dimetilimidazolidin ise literatürde en kararlı karbenler olarak değerlendirilmesinden dolayı seçilmiştir.

Şekil 5'de CH<sub>2</sub> karben siklopenten (5) arasındaki tepkimenin mekanizmasının incelenmesinden ortaya çıkan enerji profili verilmiştir. Tepkime tek geçiş noktası içermektedir. Tepkimenin aktivasyon enerjisi 141.2 kcal mol<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. Bu da tepkimenin oda sıcaklığında gerçekleşmeyeceğinin bir göstergesidir. Tepkime mekanizmasının endotermik olduğu gözlemlenmektedir. CH<sub>2</sub> karben çalışmasının ardından CCl<sub>2</sub>, CBr<sub>2</sub>, Tetrametildiamin ve 1,3-dimetilimidazolidin karbenler ile de reaksiyon gerçekleştirilmiş (Şekil 6) ve sırasıyla 127.3, 132.1, 100.2 ve 98.5 kcal mol<sup>-1</sup> aktivasyon enerjileri elde edilmiştir. Aktivasyon

enerjilerindeki düşme karben kararlılığı arttıkça aktivasyon enerjisi düşmektedir sonucunu doğurmuştur. Şekil 7'de CH<sub>2</sub> karben siklopenten (5) tepkimesinin geçiş hali titreşimsel frekans değerlerinin bir bölümü verilmiştir. Görüldüğü üzere frekanslardan sadece bir tanesi negatif bir titreşimsel frekanstır. Bu da geçiş halinin doğru tespiti için birinci şartın sağlandığını gösterir. Aynı şekilde bahsi geçen titreşimsel frekans değerinin simülasyonunda karben ve beşli halkanın tepkime noktalarında titreşim gözlemlenmesi ikinci testin de başarıyla geçildiğini göstermektedir.



Şekil 5. Siklopenten ve CH<sub>2</sub> karben tepkimesi enerji profili



Şekil 6. Siklopenten ve diğer karben tepkimelerinin geçiş halleri

G1:M1:V1 - Display Vibrations

Mode #	Freq	Infrared
1	-249.21	11.6040
2	34.92	0.5317
3	71.22	5.3854
4	85.76	2.3199
5	135.06	7.0142
6	192.10	0.3353
7	200.52	2.8271
8	249.11	2.6698
9	260.91	7.7001
10	321.45	2.5669
11	382.01	0.0613
12	432.78	18.4648
13	451.00	1.2387
14	462.88	6.9069
15	507.62	16.2933
16	548.55	45.7537
17	563.49	19.2107
18	572.92	52.8065
19	619.04	2.8381
20	642.16	95.5589
21	694.89	4.5109
22	760.18	58.8676
23	766.55	8.4882
24	814.56	24.3830
25	860.76	6.7432
26	894.53	11.0323
27	924.03	14.8345
28	975.90	15.4407
29	1011.64	49.5103
30	1023.09	11.9408
31	1040.03	36.1368
32	1063.95	15.9751
33	1068.47	75.6037

Animate Vibration: Start Animation Save Movie...

Animation Frequency: [Slider]

Displacement Amplitude: [Slider]

Show Displacement Vectors Scale: [Slider]

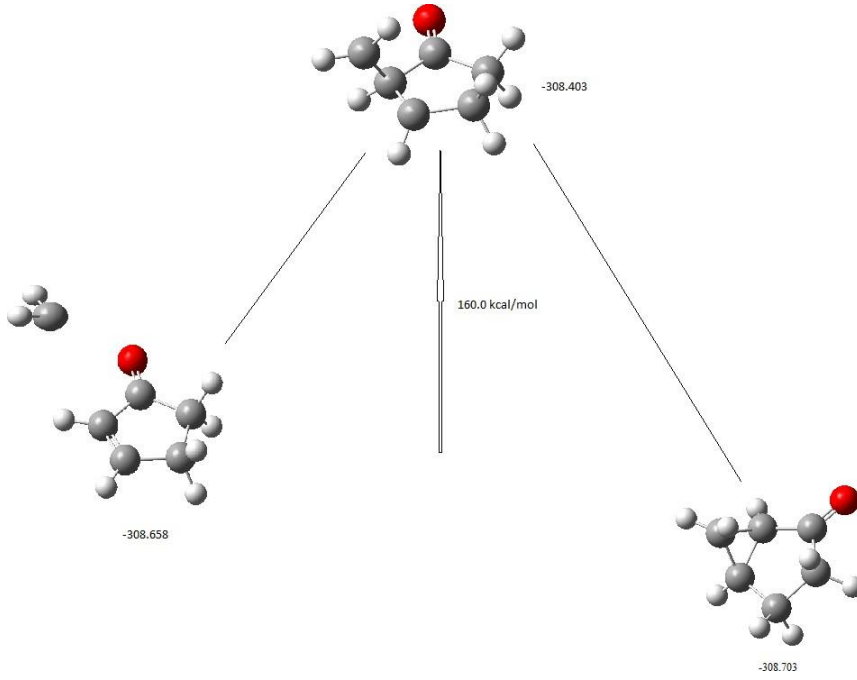
Show Dipole Derivative Unit Vector Scale: [Slider]

Manual Displacement: [Slider] 0.00 Save Structure...

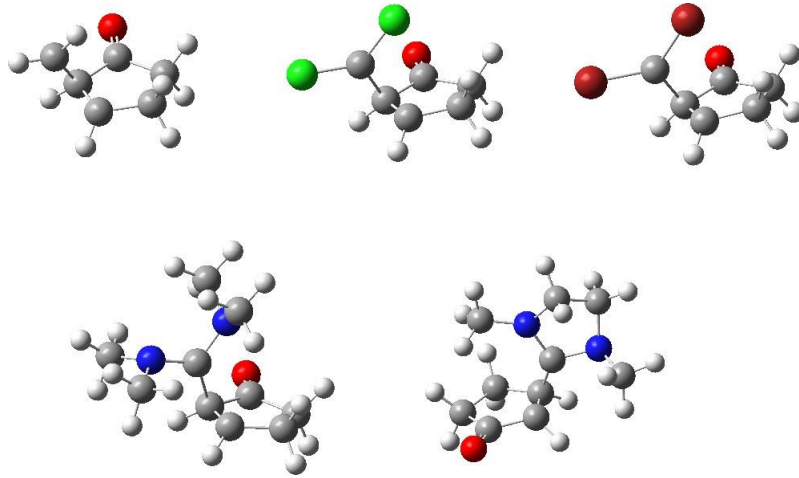
Close Cancel Spectrum Help

Şekil 7. Siklopenten ve CH<sub>2</sub> karben tepkimesi geçiş hali titreşimsel frekans değerleri





Şekil 8. Siklopentenon ve CH<sub>2</sub> karben tepkimesi enerji profili



Şekil 9. Siklopentenon ve karben tepkimelerinin geçiş halleri

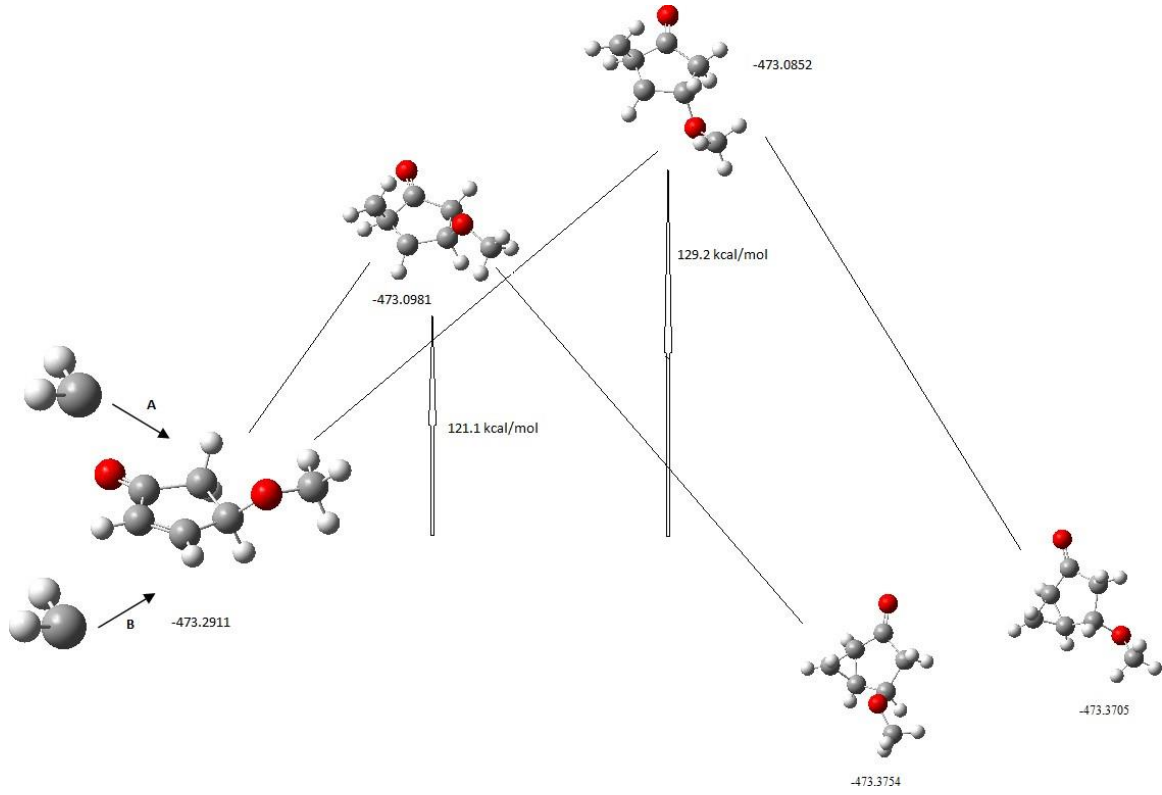
Şekil 8 ve 9'da siklopentanon ve CH<sub>2</sub> karben etkileşmelerinin enerji profili ve diğer çalışılan karbenlerin de geçiş halleri verilmiştir. Enerji profili tamamlandıktan sonra görülmüştür ki aktivasyon enerjisi siklopentene göre artış göstermiştir. Siklopentende 141 kcal

mol<sup>-1</sup> iken siklopentenonda ise 160 kcal mol<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. Bu artışın açıklaması çift bağ ve karbonil grubunun konjugasyonundan kaynaklanan kararlılık artışına bağlanmaktadır.

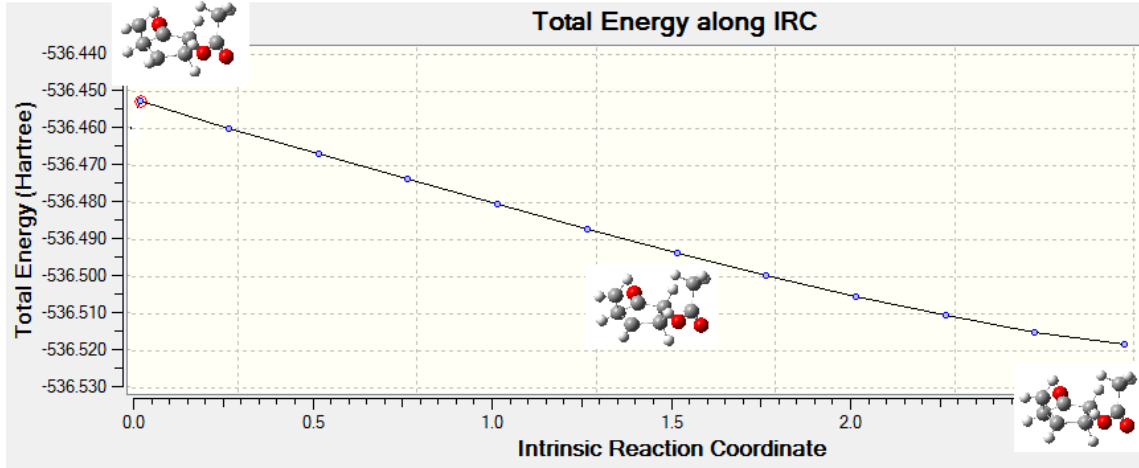
Şekil 10'da ise metoksi siklopentenon türevi ile CH<sub>2</sub> karben tepkimesi enerji profili

verilmiştir. Metoksi siklopentenon bir adet stereomerkez içeren kiral bir yapıdır. Dolayısıyla karben ile tepkimesinde iki yönden yaklaşım mümkün olmaktadır. Bu da iki farklı ürün elde edilmesi demektir. Her iki tepkime yolu için enerji profili çıkarılmış tek grafik üzerinde yerleştirilmiştir. Görüldüğü üzere karben yaklaşımı metoksi grubu ile aynı yönde

olduğunda tepkime aktivasyon enerjisi daha düşük olmaktadır. Bunun sebebi yaklaşan karben ile metoksi oksijeninin elektronik etkileşmesi olduğu düşünülmektedir. Elektronca fakir karben ortaklaşmamış elektronları bulunan metoksi oksijeni ile üst yaklaşımda etkileşebilme ile kararlılık kazanmaktadır.



Şekil 10. Siklopentenon metoksit ve CH<sub>2</sub> karben tepkimesi enerji profili



Şekil 11. Siklopentenon metoksit ve CH<sub>2</sub> karben tepkimesi IRC hesap grafiği

Şekil 11'de örnek bir IRC hesabı grafiği verilmiştir. IRC hesabı geçiş hali noktasından ürünlere e başlangıç maddelerine doğru basamak basamak ilerleyerek yapılan total enerji hesabıdır. Hesaplama her iki yöne doğru yapıldığında bir enerji grafiği oluşur. Bu enerji grafiğinde tepe nokta geçiş hali ise geçiş hali doğru hesaplanmış demektir denir. Grafikte ürünlere giderken ki enerji profili verilmiştir. Tepkime adım adım incelenmiş ve ürünlere giderken enerji düşüşü ve siklopropan halkasının oluşumu net bir şekilde gözlemlenmiştir. Bu durumda tespit edilen

geçiş hali üç farklı kriterle desteklenmiş ve doğruluğu kanıtlanmıştır.

Olefinlerin karbenler ile tepkimeleri sonucu siklopropan türevleri sentezlenebilir. Bu çalışmada belirli karbenler ile halkalı olefinlerin tepkimeleri sonucunda bisiklik siklopropan türevlerinin sentezi teorik olarak incelenmiştir. Beş, altı ve yedi karbonlu halkalı olefinler ile CH<sub>2</sub>, CCl<sub>2</sub>, CBr<sub>2</sub>, tetrametildiamin ve 1,3-dimetilimidazolidin karbenler tepkimeye sokulmuş ve olası ürünlerin tepkime mekanizmaları incelenmiştir.

**Tablo 1.** Tüm tepkimelerin aktivasyon enerjileri tablosu (kcal mol<sup>-1</sup>)

	CH <sub>2</sub>		CCl <sub>2</sub>		CBr <sub>2</sub>		Tetrametil diamin		1,3-dimetil imidazolidine	
	Alt	Üst	Alt	Üst	Alt	Üst	Alt	Üst	Alt	Üst
<b>5</b>	141		127		132		100		98	
<b>5 karbonil</b>	160		132		137		107		98	
<b>5 karbonil metil</b>	120	105	103	101	109	102	90	85	83	65
<b>5 karbonil hidoksi</b>	122	114	107	101	111	95	93	91	85	72
<b>5 karbonil metoksi</b>	129	121	124	108	117	103	102	96	96	91
<b>6</b>	134		120		117		87		85	
<b>6 karbonil</b>	147		121		105		103		95	
<b>6 karbonil metil</b>	110	98	101	85	99	112	85	83	77	63
<b>6 karbonil hidoksi</b>	112	96	104	81	91	93	90	77	75	57
<b>6 karbonil metoksi</b>	119	109	114	93	97	100	96	86	85	51
<b>7</b>	121		108		82		93		95	
<b>7 karbonil</b>	127		115		87		101		99	
<b>7 karbonil metil</b>	96	75	83	63	79	72	60	55	43	41
<b>7 karbonil hidoksi</b>	92	71	87	67	81	65	53	52	47	42
<b>7 karbonil metoksi</b>	89	75	84	58	86	53	52	46	52	38

#### 4. SONUÇ

Tüm tepkime mekanizmalarının ekzotermik olduğu hesaplanmıştır yani ürünlerin kararlılığı başlangıç maddelerine göre daha fazladır. Halka büyüdükçe tepkime aktivasyon enerjisinin düştüğü gözlemlenmiştir. Ayrıca, başlangıç karbeninin kararlılığı arttıkça da aktivasyon enerjisi düşmüştür. Tablo 1'de araştırma kapsamında yapılan tüm hesaplamalar için tepkime aktivasyon enerjileri verilmiştir. Halka büyüdükçe karben yaklaşmasının kolaylaştığı ve tepkime aktivasyon enerjisinin düştüğü gözlemlenmiştir.

Tepkime mekanizmaları incelenirken geçiş halleri tayin edilmiştir. Geçiş hallerinin belirlenmesinde titreşimsel frekans hesaplamaları, titreşimsel frekans simülasyonu ve IRC hesaplamaları yöntemleriyle teyit yapılmıştır. Birden fazla ürünün sentezlenmesinin mümkün olduğu durumlarda, her iki yol da incelenmiş ve olası ürün tahmin edilmiştir.

#### TEŞEKKÜR

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne maddi destek için teşekkür ederiz (Proje Kodu: 2014-FEN-B203).

**KAYNAKLAR**

- Apeloig Y., Karni M., Stang P.J., Fox D.P. (1983). Transition-state geometries and stereoselectivity of alkylidenecarbene addition to olefins. An experimental and theoretical investigation. *Journal of the American Chemical Society*, 105(14), 4781-4792.
- Becke A.D. (1996). Density-functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing. *The Journal of chemical physics*, 104(3), 1040-1046.
- Doering W., Hoffmann A.K. (1954). The addition of dichlorocarbene to olefins. *Journal of the American Chemical Society*, 76(23), 6162-6165.
- Kohn W., Sham L.J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.
- Luke B.T., Pople J.A., Krogh-Jespersen M.B., Apeloig Y., Karni M., Chandrasekhar J., Schleyer P.V.R. (1986). A theoretical survey of unsaturated or multiply bonded and divalent silicon compounds. Comparison with carbon analogs. *Journal of the American Chemical Society*, 108(2), 270-284.
- Singh, M.S. (2012). *Reactive Intermediates in Organic Chemistry: Structure, Mechanism, and Reactions*, Wiley,
- Solomons T.W., Fryhle C.B. (2000). *Organic Chemistry*, Wiley.