

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



**BAZI AROMATİK YAPILARA SÜBSTİTÜENT ETKİSİNİN
HESAPSAL YÖNTEMLERLE ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ERDİNÇ PELİT

BALIKESİR, HAZİRAN - 2015

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



**BAZI AROMATİK YAPILARA SÜBSTİTÜENT ETKİSİNİN
HESAPSAL YÖNTEMLERLE ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ERDİNÇ PELİT

BALIKESİR, HAZİRAN - 2015

KABUL VE ONAY SAYFASI

Erdiñ PELİT tarafından hazırlanan “BAZI AROMATİK YAPILARA SÜBSTİTÜENT ETKİSİNİN HESAPSAL YÖNTEMLERLE ARAŞTIRILMASI” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 02 Haziran 2015 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof. Dr. Akın AZİZOĞLU



Üye
Prof. Dr. Özkan DEMİRBAŞ



Üye
Yrd. Doç. Dr. Muhsin KARAARSLAN



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

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

Bu tez alışması Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından 2013/27 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

**BAZI AROMATİK YAPILARA SÜBSTİTÜENT ETKİSİNİN HESAPSAL
YÖNTEMLERLE ARAŞTIRILMASI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ERDİNÇ PELİT
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. AKIN AZİZOĞLU)**

BALIKESİR, HAZİRAN - 2015

Bazı aromatik yapılara sübstitüent etkisi teorik hesaplama yöntemleri kullanılarak irdelenmiştir. Çalışılan yapılar; izatoik anhidrit türevleri, siklopropenyum iyonun türevleri, siklopropiliden türevleri, silabenzen türevleri, furan türevleri, tiyofen türevleri ve pirol türevleridir.

İzatoik anhidrit türevlerinin teorik hesaplamalarında pek çok seviye kullanılmıştır. Hesaplama kullanılan teori seviyeleri şunlardır; B3LYP/6-31+G(d,p), HF/6-31+G(d,p), M05/6-31+G(d,p), M06/6-31+G(d,p), M052X/6-31+G(d,p), M062X/6-31+G(d,p) ve X3LYP/6-31+G(d,p). İzatoik anhidrit molekülü ve türevlerinin geometrileri optimize edilerek, NICS hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. İzatoik anhidrit türevini oluşturan benzen halkasının hetero atom içeren kısmına göre daha aromatik olduğu gözlemlenmiştir.

Siklopropiliden ve siklopropenyum iyonunun türevlerine bağlı grup etkisi de incelenmiştir. Teorik hesaplamalar B3LYP/6-31+G(d,p) seviyesinde Gaussian programı yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Söz konusu yapılar için pEDA, sEDA, NICS ve ASE değerleri hesaplanmıştır. Siklopropiliden ve siklopropenyum türevlerinin NICS değerleri irdelendiğinde, bağlı olan sübstitüente göre aromatiklik değerinin sayısal olarak değiştiği gözlemlenmiştir. Siklopropenyum iyonunun pEDA değerlerine bakıldığında BeH sübstitüenti için M=C olduğu durumda halkadan pi bağları üzerinden elektron çekerken, M=Ge ve Si olduğu durumda ise pi bağları üzerinden halkaya elektron verici özellik göstermektedir.

Son olarak silabenzen, pirol, furan ve tiyofen türevlerine bağlı farklı sayıda sübstitüent aromatikliğe etkisi araştırılmıştır. sEDA, pEDA, NICS değerleri hesaplanmıştır. pEDA değerleri incelendiğinde pirol, tiyofen ve furan için CF₃ sübstitüenti pi bağları üzerinden elektron çekici iken diğer sübstitüentler pi bağları üzerinden elektro verici özelliğe sahiptir. sEDA değerleri tüm sübstitüentler için negatif olduğundan söz konusu moleküller için sigma elektron çekici davranışı gösterirler. Silabenzen ve türevlerinin NICS(O) değerleri, - 4.90 ile - 7.83 arasında değişmektedir. Bu sonuçta bağlı sübstitüentlerin aromatikliğe etkisinin olduğunu kanıtlamaktadır.

ANAHTAR KELİMELER: Aromatiklik, NICS, sEDA, pEDA, silabenzen, izatoik anhidrit, siklopropiliden, siklopropenyum iyonu, furan, tiyofen, pirol.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF SUBSTITUENT EFFECTS ON SOME AROMATICS WITH COMPUTATIONAL METHODS

MSC THESIS

ERDİNÇ PELİT

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR: PROF. DR. AKIN AZİZOĞLU)

BALIKESİR, JUNE 2015

Substituent effects on some aromatic compounds were examined with theoretical and computational methods. Studied molecules are the isatoic anhydride derivatives, cyclopropylidene derivatives, cyclopropenium ions derivatives, silabenzene derivatives, furane derivatives, thiophene derivatives and pyrrole derivatives.

Many levels of theories for isatoic anhydride derivatives were used. These are B3LYP/6-31+G(d,p), HF/6-31+G(d,p), M05/6-31+G(d,p), M06/6-31+G(d,p), M052X/6-31+G(d,p), M062X/6-31+G(d,p) and X3LYP/6-31+G(d,p). After their geometry optimization, NICS calculations were carried out. The benzene ring, the part of isatoic anhydride derivative, has shown more aromatic character than the other cyclic part including hetero atom.

The substituent effects on cyclopropylidene, cyclopropenium ions and their derivatives were also investigated. All theoretical calculations were carried out at the B3LYP/6-31+G(d,p) level with the help of Gaussian program. For mentioned structures pEDA, sEDA, NICS and ASE values were calculated. When the NICS data of cyclopropylidene and cyclopropenium derivatives were examined, the magnitude of aromaticity were increased as numerically with attached substituent. Especially the pEDA values of cyclopropenium ion indicate that while the BeH substituent withdraws electrons from the ring through the pi bonds for M=C, it gives electrons to the ring via pi bonds for M=Ge and Si.

Lastly, the effect of different numbers of substituents that on the aromaticity of silabenzene, pyrrole, furane and thiophene derivatives were investigated. Their sEDA, pEDA, and NICS values were calculated. pEDA values for pyrrole, furane and thiophene indicate that the substituent of CF₃ withdraws electrons through the pi-bonds, whereas the other substituents give electrons to the ring via pi-bonds. sEDA values of all studied substituent show the behavior of electron donating group due their negative calculated values. The NICS(0) data of silabenzene and its derivatives are between -4,50 and -7,83. This result prove that the attached substituent has the effect on the aromaticity.

KEYWORDS: Aromatic, NICS, sEDA, pEDA, silabenzene, isatoic anhydride, cyclopropylidene, cyclopropenium ion, furane, thiophene, pyrrole.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	iv
GRAFİK LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vi
KISALTMALAR	x
ÖNSÖZ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1 Aromatiklik	3
1.1.1 Aromatik ve Antiaromatik Özellikleri.....	6
2. HESAPSAL KİMYA	8
2.1 Moleküler Mekanik.....	10
2.2 Kuantum Mekaniği.....	10
2.2.1 Hartree-Fock Yöntemi.....	11
2.2.2 Ab initio Yöntemleri.....	15
2.2.3 Basis Set (Temel Kümeler).....	16
2.2.4 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT).....	17
2.2.5 Møller-Plesset.....	19
2.3 Hesapsal Kimyanın Uygulama Alanları.....	20
2.3.1 Tek Nokta Enerjisi.....	20
2.3.2 Geometri Optimizasyonu.....	20
2.3.3 Frekans	20
2.3.4 Konformasyonel Analiz.....	20
2.3.5 Termokimya	21
2.3.6 Reaksiyon Kinetiği	21
2.3.7 Reaktiflik	21
3. MATERYAL VE METOT	22
3.1 Kullanılan Bilgisayar Programları	22
3.2 Kullanılan Bilgisayarın Donanımları	22
3.3 Aromatıklığı Ölçen Teorik Yöntemler.....	22
3.3.1 Harmonik Osilatör Modeli ile Aromatiklik (HOMA).....	23
3.3.2 Çekirdekte Bağımsız Kimyasal Kayma (NICS).....	23
3.3.3 π ve σ Elektron Donör-Akseptör (pEDA ve sEDA).....	27
4. SONUÇ VE ÖNERİLER	29
4.1 İzatoik Anhidrit Bileşiğinin Türevleri.....	29
4.2 Siklopropiliden Türevleri	41
4.3 Siklopropenyum İyonunun Türevleri.....	49
4.4 Silabenzen Türevleri	60
4.5 Pırol, Furan ve Tiyofen Türevleri	67
4.5.1 Pırol Türevleri	67
4.5.2 Furan Türevleri.....	74
4.5.3 Tiyofen Türevleri.....	81
5. KAYNAKLAR	88

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1:	Kekule tarafından önerilen benzen yapısı.....	3
Şekil 1.2:	Hückel kuralına uyan ve uymayan birer örnek.....	4
Şekil 2.1:	Slater Tipi ve Gaussian Tipi Orbital.....	16
Şekil 3.1:	Elektronların dönme hareketi ve oluşturduğu manyetik alan yönü.....	24
Şekil 3.2:	Halka akımı.....	25
Şekil 3.3:	Halkanın merkezinde bulunan NICS(0), NICS(0.5), NICS(1) ve NICS(2)'nin gösterimi.....	26
Şekil 4.1:	İzatoik anhidrit ve türevleri.....	29
Şekil 4.2:	İzatoik anhidrit bileşiği ve türevlerinin halka numaralandırması. .	39
Şekil 4.3:	Siklopropiliden molekülünün türevleri (M=C,Ge,Si ve R= BeH, BF ₂ , BH ₂ , Br, CF ₃ , CH ₃ , Cl, CN, F, H, Ph, SCH ₃ , SiH ₃ , Si(CH ₃) ₃).....	41
Şekil 4.4:	Siklopropenyum iyonun türevleri (M=C,Ge,Si ve R= BeH, BF ₂ , BH ₂ , Br, CF ₃ , CH ₃ , Cl, CN, F, H, Li, NH ₂ , NO ₂ , OCH ₃ , OH, Ph, SCH ₃ , SH, SiH ₃ , Si(CH ₃) ₃ , t-Bu).	49
Şekil 4.5:	Silabenzenin molekül yapısı.....	60
Şekil 4.6:	Pirol molekülü.....	67
Şekil 4.7:	Pirol türevlerinin gösterimi R= Br, CF ₃ , CH ₃ , Cl, F ve OH.	68
Şekil 4.8:	Furan molekülün yapısı.....	74
Şekil 4.9:	Furan türevlerinin gösterimi R= Br, CF ₃ , CH ₃ , Cl, F ve OH.	75
Şekil 4.10:	Tiyofen molekülü.....	81
Şekil 4.11:	Tiyofen türevlerinin gösterimi R= Br, CF ₃ , CH ₃ , Cl, F ve OH.....	82

GRAFİK LİSTESİ

Sayfa

Grafik 4.1: İzatoik anhidrit molekülünün deneysel ve hesapsal olarak bağ açıları ve bağ uzunluklarının korelasyonu (B3LYP/6-31+G(d,p)).	30
Grafik 4.2: İzatoik anhidrit molekülünün deneysel ve hesapsal olarak bağ açıları ve bağ uzunluklarının korelasyonu (HF/6-31+G(d,p)).	30
Grafik 4.3: İzatoik anhidrit molekülünün deneysel ve hesapsal olarak bağ açıları ve bağ uzunluklarının korelasyonu (M05/6-31+G(d,p)).	31
Grafik 4.4: İzatoik anhidrit molekülünün deneysel ve hesapsal olarak bağ açıları ve bağ uzunluklarının korelasyonu (M06/6-31+G(d,p)).	31
Grafik 4.5: İzatoik anhidrit molekülünün deneysel ve hesapsal olarak bağ açıları ve bağ uzunluklarının korelasyonu (M052x/6-31+G(d,p)).	31
Grafik 4.6: İzatoik anhidrit molekülünün deneysel ve hesapsal olarak bağ açıları ve bağ uzunluklarının korelasyonu (M062x/6-31+G(d,p)).	32
Grafik 4.7: İzatoik anhidrit molekülünün deneysel ve hesapsal olarak bağ açıları ve bağ uzunluklarının korelasyonu (X3LYP/6-31+G(d,p)).	32
Grafik 4.8: Siklopropenyum ve türevleri için izodesmik reaksiyon.	58
Grafik 4.9: Silabenzen türevleri için sEDA-pEDA korelasyonu.	65
Grafik 4.10: Silabenzen ve düzlemsel olan silabenzen türevlerinin NICS(0)- NICS(0,5) korelasyonu.	65
Grafik 4.11: Pirel molekülünün deneysel ve hesapsal olarak bağ açıları ve bağ uzunluklarının korelasyonu (B3LYP/6-31+G(d,p)).	68
Grafik 4.12: Furan molekülünün deneysel ve hesapsal olarak bağ açıları ve bağ uzunluklarının korelasyonu (B3LYP/6-311++G(d,p)).	74
Grafik 4.13: Tiyofen molekülünün deneysel ve hesapsal olarak bağ açıları ve bağ uzunluklarının korelasyonu (B3LYP/6-311++G(d,p)).	81

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: Aromatik ve Antiaromatik arasındaki farklar [59].	7
Tablo 4.1: HF/6-31+G(d,p) teori seviyesi için bağ açıları (*izatoik anhidrit molekülünün deneysel veriler[78]).	33
Tablo 4.2: HF/6-31+G(d,p) teori seviyesi için bağ uzunlukları (*izatoik anhidrit molekülünün deneysel veriler[78]).	33
Tablo 4.3: M05/6-31+G(d,p) teori seviyesi için bağ açıları (*izatoik anhidrit molekülünün deneysel veriler[78]).	34
Tablo 4.4: M05/6-31+G(d,p) teori seviyesi için bağ uzunlukları (*izatoik anhidrit molekülünün deneysel veriler[78]).	34
Tablo 4.5: M06/6-31+G(d,p) teori seviyesi için bağ açıları (*izatoik anhidrit molekülünün deneysel veriler[78]).	35
Tablo 4.6: M06/6-31+G(d,p) teori seviyesi için bağ uzunlukları (*izatoik anhidrit molekülünün deneysel veriler[78]).	35
Tablo 4.7: M52X/6-31+G(d,p) teori seviyesi için bağ açıları (*izatoik anhidrit molekülünün deneysel veriler[78]).	36
Tablo 4.8: M052x/6-31+G(d,p) teori seviyesi için bağ uzunlukları (*izatoik anhidrit molekülünün deneysel veriler[78]).	36
Tablo 4.9: M062x/6-31+G(d,p) teori seviyesi için bağ açıları (*izatoik anhidrit molekülünün deneysel veriler[78]).	37
Tablo 4.10: M062x/6-31+G(d,p) teori seviyesi için bağ uzunlukları (*izatoik anhidrit molekülünün deneysel veriler[78]).	37
Tablo 4.11: X3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesi için bağ açıları (*izatoik anhidrit molekülünün deneysel veriler[78]).	38
Tablo 4.12: X3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesi için bağ uzunlukları (*izatoik anhidrit molekülünün deneysel veriler[78]).	38
Tablo 4.13: 1 numaralı halka için NICS değerleri.	40
Tablo 4.14: 2 numaralı halka için NICS değerleri.	40
Tablo 4.15: B3LYP/6-311+G(d,p) teori seviyesinde siklopropiliden türevlerinin bağ açıları (M=C1).	41
Tablo 4.16: B3LYP/6-311+G(d,p) teori seviyesinde siklopropiliden türevlerinin bağ uzunlukları (M=C).	42
Tablo 4.17: B3LYP/6-311+G(d,p) teori seviyesinde siklopropiliden türevlerinin bağ açıları (M=Ge).	42
Tablo 4.18: B3LYP/6-311+G(d,p) teori seviyesinde siklopropiliden türevlerinin bağ uzunlukları (M=Ge).	42
Tablo 4.19: B3LYP/6-311+G(d,p) teori seviyesinde siklopropiliden türevlerinin bağ açıları (M=Si).	43
Tablo 4.20: B3LYP/6-311+G(d,p) teori seviyesinde siklopropiliden türevlerinin bağ uzunlukları (M=Si).	43
Tablo 4.21: B3LYP/6-311+G(d,p) teori seviyesinde siklopropiliden türevlerinin NICS değerleri M=C, Ge, Si).	46
Tablo 4.22: B3LYP/6-311+G(d,p) teori seviyesinde siklopropiliden türevlerinin sEDA ve pEDA değerleri M=C, Ge, Si).	46
Tablo 4.23: NICS değerlerinin korelasyonu sonucundaki regrasyon katsayıları.	47

Tablo 4.24: Siklopropiliden türevleri için NICS-pEDA korelasyonu sonucunda regrasyon katsayıları.	48
Tablo 4.25: sEDA-pEDA korelasyonu sonucunda regrasyon katsayıları.	49
Tablo 4.26: B3LYP/6-311+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan siklopropenyum iyonu ve türevlerinin bağ açıları.	50
Tablo 4.27: B3LYP/6-311+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan siklopropenyum iyonu ve türevlerinin bağ uzunlukları.	51
Tablo 4.28: B3LYP/6-311+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan siklopropenyum iyonu ve türevlerinin NICS değerleri.	54
Tablo 4.29: Siklopropenyum iyonu ve türevlerinin NICS değerlerinin korelasyonlarının regrasyon katsayıları.	56
Tablo 4.30: Siklopropenyum iyonu ve türevleri için sEDA pEDA değerleri. .	57
Tablo 4.31: Siklopropenyum iyonun ve türevlerinin korelasyonu sonucunda regrasyon katsayıları.	58
Tablo 4.32: NICS-pEDA korelasyonlarının regrasyon katsayıları.	58
Tablo 4.33: Siklopropenyum iyonu ve türevlerinin ASE değerleri.	59
Tablo 4.34: ASE değerleriyle NICS ve pEDA değerlerinin korelasyonu sonucunda regrasyon katsayıları.	59
Tablo 4.35: B3LYP/6-311+G(d,p) silabenzen molekülünün ve türevlerinin bağ uzunlukları.	60
Tablo 4.36: B3LYP/6-311+G(d,p) silabenzen molekülünün ve türevlerinin bağ açıları.	61
Tablo 4.37: Silabenzen ve türevlerinin NICS, sEDA ve pEDA değerleri.	64
Tablo 4.38: NICS değerlerinin korelasyonu sonucunda regrasyon katsayısı. .	66
Tablo 4.39: Düzlemsel olarak belirlenen silabenzen türevlerinin NICS-pEDA korelasyonu sonucunda regrasyon katsayıları.	66
Tablo 4.40: B3LYP/6-311++G(d,p) pirol molekülünün ve türevlerinin bağ açıları (R=Br, *Deneysel veriler[81]).	69
Tablo 4.41: B3LYP/6-311++G(d,p) pirol molekülünün ve türevlerinin bağ uzunlukları (R=Br, *Deneysel veriler[81]).	69
Tablo 4.42: B3LYP/6-311++G(d,p) pirol molekülünün ve türevlerinin bağ açıları (R=CF ₃ , *Deneysel veriler[81]).	69
Tablo 4.43: B3LYP/6-311++G(d,p) pirol molekülünün ve türevlerinin bağ uzunlukları (R=CF ₃ , *Deneysel veriler[81]).	69
Tablo 4.44: B3LYP/6-311++G(d,p) pirol molekülünün ve türevlerinin bağ açıları (R=CH ₃ , *Deneysel veriler[81]).	70
Tablo 4.45: B3LYP/6-311++G(d,p) pirol molekülünün ve türevlerinin bağ uzunlukları (R=CH ₃ , *Deneysel veriler[81]).	70
Tablo 4.46: B3LYP/6-311++G(d,p) pirol molekülünün ve türevlerinin bağ açıları (R=Cl, *Deneysel veriler[81]).	70
Tablo 4.47: B3LYP/6-311++G(d,p) pirol molekülünün ve türevlerinin bağ uzunlukları (R=Cl, *Deneysel veriler[81]).	70
Tablo 4.48: B3LYP/6-311++G(d,p) pirol molekülünün ve türevlerinin bağ açıları (R=F, *Deneysel veriler[81]).	71
Tablo 4.49: B3LYP/6-311++G(d,p) pirol molekülünün ve türevlerinin bağ uzunlukları (R=F, *Deneysel veriler[81]).	71
Tablo 4.50: B3LYP/6-311++G(d,p) pirol molekülünün ve türevlerinin bağ açıları (R=OH, *Deneysel veriler[81]).	71
Tablo 4.51: B3LYP/6-311++G(d,p) pirol molekülünün ve türevlerinin bağ uzunlukları (R=OH, *Deneysel veriler[81]).	71

Tablo 4.52: B3LYP/6-311++G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan pirol türevlerinin NICS(0) ve NICS(1) değerleri.	72
Tablo 4.53: B3LYP/6-311++G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan pirol türevlerinin sEDA ve pEDA değerleri.	72
Tablo 4.54: B3LYP/6-311++G(d,p) Furan molekülünün ve türevlerinin bağ açıları (R=Br, *Deneysel veriler[81]).	75
Tablo 4.55: B3LYP/6-311++G(d,p) Furan molekülünün ve türevlerinin bağ uzunlukları (R=Br, *Deneysel veriler[81]).	76
Tablo 4.56: B3LYP/6-311++G(d,p) Furan molekülünün ve türevlerinin bağ açıları (R=CF ₃ , *Deneysel veriler[81]).	76
Tablo 4.57: B3LYP/6-311++G(d,p) Furan molekülünün ve türevlerinin bağ uzunlukları (R= CF ₃ , *Deneysel veriler[81]).	76
Tablo 4.58: B3LYP/6-311++G(d,p) Furan molekülünün ve türevlerinin bağ açıları (R=CH ₃ , *Deneysel veriler[81]).	76
Tablo 4.59: B3LYP/6-311++G(d,p) Furan molekülünün ve türevlerinin bağ uzunlukları (R= CH ₃ , *Deneysel veriler[81]).	77
Tablo 4.60: B3LYP/6-311++G(d,p) Furan molekülünün ve türevlerinin bağ açıları (R=Cl, *Deneysel veriler[81]).	77
Tablo 4.61: B3LYP/6-311++G(d,p) Furan molekülünün ve türevlerinin bağ uzunlukları (R= Cl, *Deneysel veriler[81]).	77
Tablo 4.62: B3LYP/6-311++G(d,p) Furan molekülünün ve türevlerinin bağ açıları (R=F, *Deneysel veriler[81]).	77
Tablo 4.63: B3LYP/6-311++G(d,p) Furan molekülünün ve türevlerinin bağ uzunlukları (R= F, *Deneysel veriler[81]).	78
Tablo 4.64: B3LYP/6-311++G(d,p) Furan molekülünün ve türevlerinin bağ açıları (R=OH, *Deneysel veriler[81]).	78
Tablo 4.65: B3LYP/6-311++G(d,p) Furan molekülünün ve türevlerinin bağ uzunlukları (R= OH, *Deneysel veriler[81]).	78
Tablo 4.66: B3LYP/6-311++G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan furan türevlerinin NICS(0) ve NICS(1) değerleri.	79
Tablo 4.67: B3LYP/6-311++G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan furan türevlerinin sEDA-pEDA değerleri.	79
Tablo 4.68: B3LYP/6-311++G(d,p) Tiyofen molekülünün ve türevlerinin bağ açıları (R=Br, *Deneysel veriler[82]).	82
Tablo 4.69: B3LYP/6-311++G(d,p) Tiyofen molekülünün ve türevlerinin bağ uzunlukları (R= Br, *Deneysel veriler[82]).	83
Tablo 4.70: B3LYP/6-311++G(d,p) Tiyofen molekülünün ve türevlerinin bağ açıları (R=CF ₃ , *Deneysel veriler[82]).	83
Tablo 4.71: B3LYP/6-311++G(d,p) Tiyofen molekülünün ve türevlerinin bağ uzunlukları (R= CF ₃ , *Deneysel veriler[82]).	83
Tablo 4.72: B3LYP/6-311++G(d,p) Tiyofen molekülünün ve türevlerinin bağ açıları (R=CH ₃ , *Deneysel veriler[82]).	83
Tablo 4.73: B3LYP/6-311++G(d,p) Tiyofen molekülünün ve türevlerinin bağ uzunlukları (R= CH ₃ , *Deneysel veriler[82]).	84
Tablo 4.74: B3LYP/6-311++G(d,p) Tiyofen molekülünün ve türevlerinin bağ açıları (R=Cl, *Deneysel veriler[82]).	84
Tablo 4.75: B3LYP/6-311++G(d,p) Tiyofen molekülünün ve türevlerinin bağ uzunlukları (R= Cl, *Deneysel veriler[82]).	84
Tablo 4.76: B3LYP/6-311++G(d,p) Tiyofen molekülünün ve türevlerinin bağ açıları (R=F, *Deneysel veriler[82]).	84

Tablo 4.77: B3LYP/6-311++G(d,p) Tiyofen molekülünün ve türevlerinin bağ uzunlukları (R= F, *Deneysel veriler[82]).	85
Tablo 4.78: B3LYP/6-311++G(d,p) Tiyofen molekülünün ve türevlerinin bağ açıları (R=OH, *Deneysel veriler[82]).	85
Tablo 4.79: B3LYP/6-311++G(d,p) Tiyofen molekülünün ve türevlerinin bağ uzunlukları (R= OH, *Deneysel veriler[82]).	85
Tablo 4.80: B3LYP/6-311++G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan tiyofen türevlerinin NICS(0) ve NICS(1) değerleri.	86
Tablo 4.81: B3LYP/6-311++G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan tiyofen türevlerinin sEDA-pEDA değerleri.	86

KISALTMALAR

NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
DFT	: Density Functional Theory
MO	: Moleküler Orbital
HF	: Hartree Fock
NICS	: Nucleus Independent Chemical Shift
SCF	: Self-Consistent Field
GTF	: Gaussian Tipi Fonksiyon
STO	: Slater Tipi Orbital
MP2	: İkinci Dereceden Møller Plesset
B3LYP	: Becke'nin Lee-Young-Parr ile Üç Parametrelili Hibrit Fonksiyoneli
MM	: Moleküler Mekanik
HOMA	: Harmonik Osilatör Modeli İle Aromatiklik
sEDA	: σ elektron Donör-Akseptör
pEDA	: π elektron Donör-Akseptör
ASE	: Aromatiklik Kararlılık Enerjisi

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimin ve tez çalışmam süresince ilgisini ve bilgisini üzerimden eksik etmeyen Danışman Hocam Prof. Dr. Akın AZİZOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam için gerekli olan çalışmalarda yardımını esirgenmeyen Arş. Gör. Cem Burak YILDIZ'a teşekkürlerimi sunarım.

TÜBİTAK (KBAG 212T049 nolu proje) ve Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri kurumlarına finansal desteklerinden ötürü teşekkür etmek istiyorum.

Tez çalışmam süresinde ilgi ve alakasını üzerimden eksik etmeyerek maddi ve manevi hep yanımda olan babam Yılmaz PELİT'e, annem Fatma PELİT'e ve kardeşim Buse PELİT'e teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Hesaplamalı kimya, bilgisayarların ve programların gelişmesiyle moleküller hakkında bir çok bilgiye ulaşmak mümkündür. Hesaplamalı kimya, bir çok reaksiyonun mekanizması, geçiş kompleksleri, oluşabilecek ürünler vb. konular hakkında bilgi sahibi olmamıza yardımcı olur. Sentezlenemeyen, izole edilemeyen ve doğada bulunmayan bir molekül ile çalışılması mümkündür [1].

Bu tez çalışmasında kimyada en yaygın konu olan aromatiklik, hesapsal yöntemler ile incelenmiştir. Aromatikliğin derecesini ölçmek için başvurulan güvenilir ve tutarlı yöntemler eczacılık, gıda, petrol ve kozmetik endüstrilerinde uygulanmaktadır. Moleküllerin kararlılığını incelemeye yönelik çalışmalarda teorik yöntemler, deneysel yöntemlere göre üstünlük sağlamakta ve yaygın olarak kullanılmaktadır. Çünkü deneysel kimyanın aksine, sentezlenmesi ve izole edilebilmesi mümkün olmayan çok kararsız bileşikler, bilinmeyen moleküller, reaktif ara ürünler ve hatta trans bileşikler bile hesaplamalı yöntemler ile incelenebilir. Ayrıca, laboratuarda gerçekleştirilen araştırmaların birçoğunda insan sağlığını ve çevreyi tehdit eden riskler bulunmaktadır. Bu durumun aksine teorik çalışmalarda bu gibi durumlar söz konusu değildir. Bu ve benzeri birçok avantajlarına rağmen, teorik çalışmaların da dezavantajları vardır.

Düşük seviyeli teorik yöntemler çok atomlu moleküllere uygulanabilir iken çok güvenilir sonuçlar vermeyebilirler. Yüksek seviyeli teorik yöntemler, iyi özelliklere sahip bilgisayar ve zaman gerektirdiklerinden dolayı yalnızca küçük ve orta büyüklükte moleküllere uygulanabilirler.

Bu tez çalışması kapsamında, izatoik anhidrit türevleri, siklopropen türevleri, siklopropiliden türevleri, siklopropenil iyonu, silabenzen türevleri, furan türevleri, tiyofen türevleri, pirol türevlerinin hesapsal yöntemlerle aromatikleri incelenmiştir.

İzatoik anhidrit bileşiği 1883 yılından itibaren çeşitli yollarla sentezlenmiş yapısal olarak ilgi çekici organik bileşiklerden biridir. Yapılan çalışmalar neticesinde

farklı adlandırmalara tabi olan bu bileşik ilk olarak 1899 yılında Erdmann tarafından günümüzde kullandığımız “*izatoik anhidrit*” olarak adlandırılmıştır. Erdmann tarafından yapılan çalışmada ilgili bileşik antranilik asit üzerinden elde edilmiştir [2-4]. Bu yapı günümüzde aromatik olmasından dolayı kimyagerler tarafından ilgi çekici bulunmaktadır. Ayrıca, bu yapının türevleri üzerine çeşitli deneysel ve teorik çalışmalar yapılmıştır.

Siklopropiliden ve grup 14 ağır metal analogları (Si, Ge, Sn ve Pb) olağan dışı yapısal ve elektronik özelliklerinden dolayı kimyagerlerin oldukça ilgisini çekmektedir [5-10]. Siklopropenilidenlerin ağır metal analogları deneysel yöntemler sonucunda kararsız olarak tespit edilmişlerdir. Bu nedenle ilgili bileşikler üzerine yapılan çalışmalar genellikle teorik yöntemler ile gerçekleştirilmektedir.

Siklopropenyum iyonu, aromatik bir katyondur ve Hückel kuralına uyan en küçük üyeli aromatik bileşiktir. İlk olarak trifenil-siklopropenyum perklorat Breslow tarafından sentezlenmiştir [11]. Siklopropen halkasında gerginlik olmasına rağmen siklopropenyum iyonu termodinamik kararlılığa sahiptir [12]. Siklopropenyum iyonunun türevleri aromatik olmalarından dolayı ilgi çekici bileşikler arasında yer almaktadır. Siklopropenyum iyonu üzerine bir çok teorik ve deneysel çalışma bulunmaktadır [13-15].

Benzenin hetero analogları ile ilgili çok sayıda deneysel ve teorik çalışmalar vardır [16-36]. Karbon ve silikon arasında fark olmasına rağmen, 5. grup atomlarının oluşturduğu yapılar kararlı hetero benzenler oluşturur. Silabenzenin yapısal ve elektronik özelliklerine bakıldığında benzen molekülüne göre daha zayıf bir π bağı içermektedir. Bu durum silabenzenin sentezini ve izolasyonunu belirleyen bir özelliktir [37-38]. Benzen ve Silabenzeni karşılaştıran teorik ve deneysel yöntemler oldukça önemli ve sila aromatik bileşiklerin teorik yönleri oldukça fazla incelenmiştir [39]. Bu yapılar hakkındaki bilgiler deneysel bilgilerin az olması nedeniyle yetersizdir. Ancak silabenzenin izolasyonu Okazaki ve arkadaşlarının çalışmaları tarafından sağlanmıştır [40-46].

Pirol, furan ve tiyofen 5 halkalı olarak bilinen heterosiklik aromatik yapılardır. Halka sisteminde bulunan hetero atomların paylaşılmamış elektronlarının delokalizasyona katıldığı görülmektedir [47]. Tiyofen molekülünün kükürt atomu

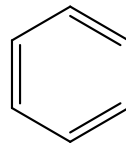
diğer hetereo atomlara göre en iyi konjügasyonu verdiği için en iyi aromatik yapıya sahiptir. Piro1 ve Furan bu durumda tiyofene göre daha az aromatiktir [48]. Hetereo aromatik yapılarından dolayı bilim adamlarının ilgisini çekmiştir ve bir çok çalışma yapılmıştır [49].

1.1 Aromatiklik

Eski tarihlerden beri doğal kaynaklardan elde edilen ve alifatik bileşiklerden çok farklı özelliklere sahip olan hoş kokulu bileşiklere, kokularından dolayı güzel kokan anlamına gelen aromatik adı verilmiştir. Bir çok çiçeğin, tarçının , anosunun, acı bademin, vanilyanın ve benzer uçucu yağların ana bileşenleri aromatik bileşiklerdir ve aromatik bileşiklerin birçoğu tıbbi malzeme olarak kullanılır [50].

Aromatiklik, halkalı yapıdaki delokalize elektronların bir ölçüsüdür ve kimyada en ilgi çekici konulardan biridir. Teorik ve deneysel çalışmalarla çoğu kimyasal bileşiğin reaksiyonunu ve yapısını açıklayan temel kavramdır.

Aromatiklik, halkasal delokalizasyon ve rezonansın bir belirtisi olarak düşünülebilir [51-53]. Aromatiklik genelde, halkasal ve birbirini takip eden tek çift bağlarla bağlı atomlar etrafında elektronların serbestçe dönebilmesine bağlıdır. Halkayı oluşturan bağların uzunlukları birbirinin aynı olup bir tek bir çift bağın birleşimi olarak düşünülebilir. Benzenin altı kenarlı bir halka olduğu fikri Kekule tarafından geliştirilmiştir. Benzen molekülün iki rezonansı bulunmaktadır. Bu rezonanslar π bağlarının hareketiyle oluşur. Yüklerin delokalizasyonu göz önünde bulundurulmazsa benzenin aslında olduğundan daha az kararlı bir yapıda olması söz konusudur.

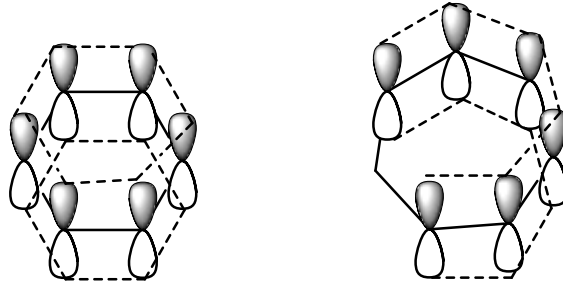


Şekil 1.1: Kekule tarafından önerilen benzen yapısı.

1931 yılında Alman teorik kimyacı Erich Hückel yaptığı moleküller orbital hesaplamalar sonucunda, benzen ve benzeri moleküllerdeki kararlılığın kaynağının π -sistemi olduğunu açıklamıştır. Hückel'in aromatiklik için belirlediği kurallar ile bir çok bileşiğin aromatik olup olmadığını tespit etmek mümkün olmuştur.

Bir bileşiğin aromatik olması için;

1. Halkalı (siklik) olmalı.
2. Halkadaki her atom p orbitali taşımalı bu orbitallerde yer alan elektronlar konjuge olmalı.
3. Halka düzlemsel olmalı
4. $n= 1,2,3,4\dots$ gibi sayı olmak üzere, konjugasyona katılan π -elektronlarının sayısı $(4n+2)\pi$ tane olmalıdır. Bir halkanın aromatik olabilmesi için 2,4,6,10,14... π elektronuna sahip olması gerekmektedir.



Şekil 1.2: Hückel kuralına uyan ve uymayan birer örnek.

Hückel kuralını uygulamak için, lokalize olmuş π elektrona sahip olan halkalı hidrokarbonlar ya elektron çekici ya da elektron verici olarak karakterislik bir eğilim göstermektedir. Bu nedenle, elektron çekici ve verici gruplar, farklı aromatik karakter sergileyerek daha kararlı sistemler oluşturmaktadır [54].

Bileşiklerin aromatikliğini etkileyen nedenlerden biri de çalışılan moleküle eklenen ve substitüent diye adlandırılan gruplardır. Bu gruplar genellikle aşağıdaki anlamlardan birine sahiptir.

1. Basit bir kimyasal reaksiyonla sentezlenebilen molekülün bir bölümüdür (doğrudan bir hidrojen atomunun yerini aldığında).

2. Nicel anlamda molekülün kimyasal karakterini değiştirmeden molekülün özelliklerini etkileyen gruptur.

Taft ve Topsom'a göre süstitüe etkisi dört bileşenden oluşur;

- (i) indüktif alan,
- (ii) elektronegatiflik,
- (iii) polarizebilite
- (iv) rezonans

İndüktif alan etkisi (F), alan üzerinden elektrostatik etkileşimlerin sonucunda oluşur. Polar-polar, polar-dipolar ve dipolar-dipolar etkileşimler olmak üzere üçe ayrılır. Komşu atomlar arasındaki elektronegatiflik farkından kaynaklanan elektronegatif-indüktif etki (χ) moleküler bağlar boyunca iletilir. Polarizasyon (P), sadece polarlaşabilen süstitüe olduğunda açıklanabilen bir etkidir. Bu etki, molekülün diğer atomları tarafından oluşturulan elektrik alan etkisine maruz kalır. Polarizasyon etkisi, alan etkisiyle karşılaştırıldığında polar-indüklenmiş dipol ya da dipol-indüklenmiş dipol etkileşimi ile meydana geldiği düşünülür. Konjuge sistemlerde ayrıca rezonans etkisi (R) gözlenir ve (χ), (F) ve (P) etkilerine göre ters yönde etki ettiği iddia edilir. Süstitüe etkisinin tüm sınıfları Taft ve Topsom tarafından verilmiştir. Süstitüe etkisi indüktif alan, polarizasyon, elektronegatiflik ve rezonans etkileri için açıklanmıştır [55].

Aromatiklik, 1825 yılında Michael Faraday tarafından benzenin izole edilmesi ile başlamıştır[56]. 1825 tarihinden bu yana aromatiklik üzerine yapılan çalışmalarda bir çok tanım ve kriter ortaya konulmuştur. Bütün bu çalışmaların sonucunda aromatik bileşikleri antiaromatik bileşiklerden ayıran özellikler aşağıdaki dört başlık altında açıklanabilir:

1. Kimyasal davranış — Elektrofilik aromatik süstitüsyon
2. Yapısal özellik — Siklik delokalizasyondan gelen bağ uzunluğu eşitliği
3. Enerji kriteri — Kararlılık
4. Magnetik kriter — Halka akımı etkisi

1.1.1 Aromatik ve Antiaromatik Özellikleri

Aromatik bileşikler, siklik delokalize π elektron sistemleridir [57]. Antiaromatik bileşikler ise aromatik bileşiklere göre daha az kararlı olup, lokalize π elektron sistemlerinden oluşur.

Halkada π -delokalizasyondaki artış, halkanın aromatiklik özelliğinin, π delokalizasyondaki azalış ise antiaromatiklik özelliğinin bir göstergesidir. Bir molekülde dolu en yüksek moleküler orbital olan HOMO, elektron verme yeteneğine; bir molekülde en düşük (ilk) boş moleküler orbital olan LUMO ise elektron alma yeteneğine sahiptir. HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkının büyük olması, aromatik kararlılığı [58], HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkının küçük olması ise antiaromatikliği ifade eder. Aromatik bileşikler, antiaromatik bileşiklere göre daha büyük rezonans enerjisine sahiptir.

Aromatik bileşiklerde halkadaki aynı atomlara ait bağlarının bağ uzunlukları hemen hemen eşittir ve aromatik bir halka olan benzenin halkadaki karbon-karbon bağlarının bağ uzunluğunun değeri yaklaşık 1.39 Å'dur. Antiaromatik bileşiklerde ise halkadaki C-C bağ uzunlukları değişir.

Aromatik bileşiklerde, π elektron halka akımı, diamagnetik alınganlığın artmasına ve ^1H NMR spektrumunun ekzosiklik protonlarının tipik diatropik (düşük alan) kimyasal kaymasına yol açan dış magnetik alan ile indüklenir. Ayrıca magnetik tabanlı indekslerin negatif olması aromatikliğin bir ifadesidir. Antiaromatik bileşiklerde lokalize π elektronlarından oluştuğu için diamagnetik alınganlıkta azalma, ^1H NMR spektrumunun ekzosiklik protonlarının paratropik (yüksek alan) kimyasal kayma görülmekte ve magnetik tabanlı indeksler pozitif değerler almaktadır.

Aromatik bileşikler, genellikle elektrofilik yer değiştirme tepkimeleri verirler yani aromatik yapılarıdaki birçok reaksiyon, yapıdaki bir hidrojen atomu ile bir başka atom ya da grubun yer değiştirmesiyle oluşur. Antiaromatik bileşikler ise birden fazla atom veya grubun birleşmesi ile oluşan reaksiyonlar olan katılma reaksiyonları verirler.

Aromatik bileşikler, antiaromatik bileşiklere göre yüksek enerjili ultraviyole/görünür spektral bantlar ve bir çok simetrik IR spektrum pikleri göstermektedirler.

Aromatik ve antiaromatik moleküller arasındaki farklar Tablo 1.1'de özet olarak verilmiştir.

Tablo 1.1: Aromatik ve Antiaromatik arasındaki farklar [59].

	Özellik	Aromatik	Antiaromatik
1	Elektronik yapı	$(4n+2)\pi$ elektron siklik konjugasyonu	$(4n)\pi$ elektron siklik konjugasyonu
2	Enerji		
2.1	Siklik konjugasyon	Kararlılık	Kararsızlık
2.2	Delokalizasyon	Artma	Azalma
2.3	Rezonans	Büyük	Küçük
2.4	HOMO-LUMO Farkı	Büyük	Küçük
3	Geometri		
3.1	Bağ Uzunlukları	Eşit	Değişir
4	Magnetik Özellik		
4.1	Diamanyetik alınganlığın anizotropisi	Büyük	Küçük
4.2	¹ H NMR spektroskopisinde kayma	Diatropik (düşük-alan) kayma	Paratropik (yüksek-alan) kayma
4.3	NICS'in Ab initio Hesaplamaları	Oldukça negatif	Oldukça pozitif
5	Reaktivite		
5.1	Kimyasal Yapı	Örneğin benzen	Örneğin Siklooktatetraen
5.2	Yapının Durumu	Elektrofilik değişme	Katılma
6	Spektroskopi		
6.1	UV Spekturumu	Yüksek enerji	Düşük enerji
6.2	IR ve Raman Spektrumu	Büyük simetri	Düşük simetri

2. HESAPSAL KİMYA

Teorik kimyanın hızla gelişen bir alt dalı olan hesaplamalı kimya yardımı ile kimya ve özellikle organik kimya ile ilgili bilinmeyenler aydınlatılmaya çalışılmaktadır. Bu konunun temeli üç önemli noktaya dayanmaktadır [60].

- Bunlardan biri kodların çözümüdür. Bu hususta hesaplamalı kimyada kullanılan birçok kısaltma ve kod bulunmaktadır ve bu kodların kesinlikle çok iyi bir şekilde bilinmesi gerekmektedir.
- İkinci önemli nokta teknik kısımdır. Hesaplamaların tümü çeşitli programlar ile yapıldığından dolayı, kullanılan programların tamamının nasıl ve ne amaçla kullanıldığı öğrenilmelidir.
- Son nokta ise verilerin güvenilirliğidir. Yapılan hesaplamalar literatür kayıtları ile kıyaslandığında kesinlikle uyumlu olmalıdır. Böylece hesaplamanın doğruluğu gözlemlenebilir.

Birinci noktada belirtilen önem hesapsal kimya alanında yazılan kodların kısaltılmış olması neticesinde ortaya çıkmıştır. Örneğin, YFT kodu yoğunluk fonksiyoneli teorisi (Density functional theory (DFT)) anlamına gelmektedir.

İkinci nokta kullanıcı ile direkt ilişkilidir. Çünkü hesaplamaların tümü bilgisayar üzerinden yapılacağından, hesaplama yapan kişinin bilgisayar programı kullanım bilgisi önemlidir.

Son noktada, çalışılan konu hakkında çok iyi bir literatür bilgisi birikimine sahip olmak gerekmektedir. Böylece, yapılan hesaplamalar neticesinde doğru yorumlar yapılabilir.

Hesapsal kimyanın tam aksine deneysel kimyada herhangi bir bileşik üzerinde çalışabilmek için: [61]

- 1) Kullanılacak bileşiğin laboratuvar ortamında sentezlenmesi gerekir.
- 2) Doğada bulunup, bulunduğu kaynaktan izole edilmesi gerekmektedir.

Öncelikle bunlar sağlanmadan herhangi bir bileşik ile ilgili hiçbir inceleme yapılamaz. Deneysel kimyanın tam tersine, hesapsal kimyada hiçbir

- ✓ Sentezleme
- ✓ Ayrıştırma

- ✓ Spektral İnceleme
- ✓ Fiziksel Ölçüm

yapılmadan yalnızca hızlı bilgisayarlar ve özel programlarla kimyasal önemi olan hemen hemen her çeşit bilgi elde edilebilmektedir.

- ✓ Bilinmeyen Moleküller
- ✓ Reaktif Ara Ürünler
- ✓ Reaksiyonların Geçiş Ürünleri
- ✓ Var Olmayan Maddeler

hesapsal yöntemlerle incelenebilmektedir. Birçok kimyasal olay kolaylıkla açıklanabilmektedir.

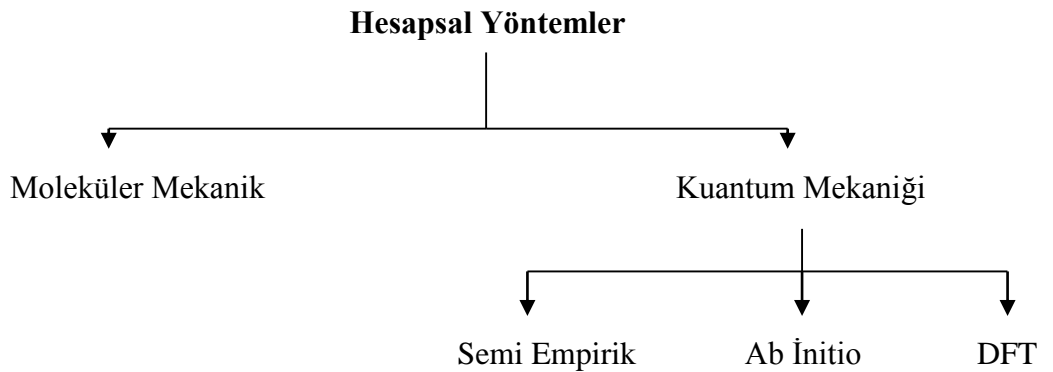
Doğru yöntem seçilerek hesaplamalar yapılırsa sonuçlar güvenilirdir ve deneysel olarak da ispatlanmalarına gerek yoktur. Ancak hesaplamaları tamamen deneylerin yerini alan yöntemler olarak görmek yerine NMR, kütle spektrometresi vs. gibi kimyayı anlamak için kullandığımız cihazlar gibi görmek gerekir.

Avantajları

- Her çeşit moleküle uygulanabilir
- Kolay
- Ucuz
- Tehlikesiz

Dezavantajları

- Yöntemsel limitasyonları vardır
- Her yöntem her zaman doğru sonuç vermez, yöntemi doğru seçmek önemlidir.



2.1 Moleküler Mekanik

Molekül yapılarını klasik mekanik yöntemler ile hesaplar. Moleküllü birbirlerine bağlanmış atomlar olarak kabul eder ve bağlı olmayan atomlar arasındaki etkileşimleri de göz önünde bulundurur. Molekülün içindeki atomların hareketlerinin potansiyel enerjisi (V); [61]

$$V = V_{\text{gerilme}} + V_{\theta} + V_{\text{vdw}} + V_{\text{es}} + V_{\text{w}}$$

Potansiyel enerji yukarıda verilen formülasyonda bulunan 5 katkıya göre hesaplanır.

Bu katkılar;

V_{gerilme} : Bağların esneyip gerilmesinden

V_{θ} : Bağların bükülmesinden

V_{vdw} : Van der Waals etkileşimlerinden

V_{es} : Elektrostatik etkileşimden

V_{w} : Molekül içindeki tekli bağların dönmesinden (internal rotation)

kaynaklanan terimlerdir.

2.2 Kuantum Mekanığı

Bu prensipleri kullanan hesaplama yöntemleri MM yöntemlerine göre çok daha karmaşık ve uzun hesaplamalar yaparlar. Elektronik yapı tespit etme yöntemlerinin temelleri 1920 yılında Schrödinger tarafından öne sürülen denklem ile atılmıştır.

$$H \psi = E \psi$$

$$H = K.E. + V$$

H: Hamilton Operatörü

E : Enerji

ψ : Dalga Fonksiyonu

Hamilton operatörü moleküldeki parçacıkların enerjisini ve bütün parçacıkların birbirleri arasındaki elektrostatik etkileşimlerini simgeler.

Schrödinger denklemi hidrojen atomu için tam olarak çözülebilmektedir. Bu çözümler bizim çok iyi bildiğimiz atomik orbitallerdir.(s, p, d, . . .) Bu denklemi çok elektronlu atomlar ve moleküller için kolayca yazabiliriz. Ancak tam olarak çözümlenebilmek imkansızdır. Bazı yaklaşımların yapılması ile çözümleri yapılabilir. Çok elektronlu Schrödinger denklemini daha basit ve pratik hale getiren 3 önemli yaklaşım vardır ki bunları kullanan yöntemlere “ Hartree-Fock “ modelleri denir.

2.2.1 Hartree-Fock Yöntemi

1. Yaklaşım : Çekirdek ve elektronların hareketlerini ayırır. Çekirdeğin hareketi elektronların hareketleri yanında çok az olduğu için çekirdeğin hareketini ihmal eder. Buna “ Born-oppenheimer “ yaklaşımı denir. Schrödinger denkleminin kütlede bağımsız bu yeni şekline *elektronik Schrödinger* denklemi denir.

2. Yaklaşım : Elektronların hareketlerinin ayrıştırılması yöntemidir. (Hartree-Fock Yaklaşımı) Çok elektronlu dalga fonksiyonu, tek elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımlarının toplamları halinde yazılır ve bir determinanta dönüştürülür. (Slater Determinantı)

$$\Psi \text{ determinant} = \frac{1}{n!} \begin{vmatrix} X_1(1) & & X_2(1) \\ X_3(1) & \dots & X_n(1) \\ X_1(2) & & X_2(2) \\ X_3(2) & \dots & X_n(2) \\ : & & \\ : & & \\ X_1(n) & & X_2(n) \\ X_3(n) & \dots & X_n(n) \end{vmatrix}$$

$X_i = X_1, X_2, X_3 \dots$ (orbitaller)

$(n) = (1), (2), (3) \dots$ (elektronlar)

$1 / n^{1/2} = \text{Normalizasyon sabiti}$

$\Psi_i = \Phi(r)\alpha$ yada $\Phi(r)\beta$

$\Phi = \text{Atomik orbital}$

$\alpha, \beta = \text{Spin}$

3. Yaklaşım : Her bir moleküler orbitalin atomik orbitallerin lineer kombinasyonu halinde düşünülmesi durumudur ; yani LCAO yaklaşımıdır.

$$\Psi_i = \sum_{\mu} C_{i\mu} \Phi_{\mu}$$

$\Psi_i = \text{Psi,}$

$C_i = \text{Katsayılar,}$

$\Phi = \text{Fi,}$

$\mu = \text{Atomik orbitaller}$

Bu yaklaşım sayesinde problem en iyi fonksiyonu bulmak yerine basitleşerek en iyi lineer katsayıları bulma haline dönüşür. Φ_{μ} yi s, p, d, f vs. gibi atomik orbitaller olarak düşünebiliriz. Aslında bunlar “Gaussian Basis Functions“ denilen fonksiyonların lineer kombinasyonlarıdır. “Gaussian basis functions” x, y, z cinsinden polinomların r^2 li bir exponensiyel ile çarpımıdır.

$$x^l y^m z^n \exp(-\alpha r^2)$$

$\alpha = \text{Sabit bir sayı ki fonksiyonun çapının büyüklüğünü gösterir. Polinomun derecesine göre bu fonksiyonlar s, p, d vs. diye isimlendirilir.}$

Üslerdeki tamsayıların (l, m, n) toplamları sıfır ise : s

Üslerdeki tamsayıların toplamları 1 ise : p

Üslerdeki tamsayıların toplamları 2 ise : d fonksiyonları oluşur.

Kuantum mekaniği prensiplerine göre dayanan hesapsal yöntemler HF-SCF metodu kullanılarak Schrödinger denklemini çözerek moleküllerin enerjilerini bulurlar. Bu denkleminin çözümü çok zor olduğundan dolayı yukarıda bahsedilen yaklaşımlar uygulanır.

$$H\psi = E\psi$$

Moleküler Hamilton'u genelleştirerek aşağıdaki gibi yazabilir.

$$H = \frac{n^2}{2} \sum_a \frac{1}{m_a} V_a^2 - \frac{n^2}{2m_e} \sum_i V_i^2 + \sum_a \sum_{b>a} \frac{Z_a Z_b e^2}{r_{ab}} - \sum_a \sum_i \frac{Z_a e^2}{r_{ia}} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

\Downarrow
1. terim

\Downarrow
2. terim

\Downarrow
3. terim

\Downarrow
4. terim

\Downarrow
5. Terim

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (\text{Laplace operatörü})$$

a,b çekirdekler Z_a, Z_b atom numaraları i,j elektronlar

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

- 1.terim: Çekirdeklerin kinetik enerjilerine ait kısım.
- 2.terim: Elektronların kinetik enerjilerine ait kısım.
- 3.terim: Çekirdekler arası itme enerjisine ait kısım.
- 4.terim: Elektronlar ve çekirdeklerin çekimlerinin potansiyel enerjisine ait kısım.
- 5.terim: Elektronlar arası itmenin potansiyel enerjisine ait kısım.

Born-Oppenheimer yaklaşımı ile 1. ve 3. terimler iptal edilerek denklem basitleştirilir ve elektronik Hamilton operatörü elde edilir.

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

Schrödinger denklemini çözenin en büyük zorluğu en sondaki terimin, yani elektron-elektron etkileşimlerinin var olmasıdır. Böyle bir denkleme analitik bir çözüm bulmak çok zordur. Fakat HF-SCF yöntemleriyle çözümlenebilmekte; $H\psi = E\psi$ denklemindeki dalga fonksiyonları ve enerjilerin değerleri bulunabilmektedir.

Hartree-Fock yaklaşımına göre elektronların hareketleri ayrıştırılır ve çok elektronlu dalga fonksiyonu tek elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımlarının toplamları olarak yazılır. Elektron-elektron itmesi belli bir orbitaldeki bir elektronun, moleküldeki diğer bütün elektronların oluşturacağı ortalama potansiyel tarafından itilmesi olarak düşünülerek hesaplanır.

Böyle hesaplamaların yapılabilmesi için ise “Self-Consistent Field” (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 “self consistent field”, yani kendi içinde tutarlı alan denir. Enerjinin minimize edilmesi için “varyasyon metodu” uygulanır ve aşağıdaki eşitlik kullanılır.

$$E_0 = \frac{\int \Psi_0^* H \Psi_0 d\tau}{\int \Psi_0^* \Psi_0 d\tau}$$

E_0 = En düşük enerji

Ψ_0 = Temel durum moleküler dalga fonksiyonu

Varyasyon metodu şu mantığa dayanır: Bu denklemde de Ψ_0 yerine herhangi bir başka moleküler dalga fonksiyonu koyarak enerji hesaplanırsa,

$$E_{\psi} = \frac{\int \Psi^* H \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi}$$

elde edilen enerji, E_0 'dan (yani molekülün temel durumdaki enerjisinden) mutlaka daha büyük olacaktır. Varyasyon prensibi işte bu $E_{\psi} \geq E_0$ ilişkisine dayanır. Bir çok dalga fonksiyonu tek tek yukarıdaki eşitliğe konarak karşılığındaki enerji bulunur. Denenen ψ, ψ_0 'a ne kadar yakın ise elde edilen E_{ψ} de E_0 'a o kadar yakındır. İki çeşit HF-SCF yöntemi vardır.

RHF :

Bu en basit HF-SCF yöntemidir. Moleküldeki bütün elektronların çiftleşmiş olduğunu varsayar. Oluşturulan MO'ler ya iki elektronla doludur ya da boştur. Elektronların hepsi çiftleşmiş olduğundan elektron spinlerini hesaba katmadan işlemler yapılır. Böyle moleküllere “closed-shell” sistemler denir. RHF teorisi “closed-shell determinantal wavefunctions” kullanır. Yani oluşturulan dalga fonksiyonları kapalı yörüngeli sistemler içindir. Bu nedenle RHF yöntemi radikaller için uygulanamaz. Ancak yine de en yaygın kullanılan yöntemdir çünkü çift sayıda elektron bulunduran bütün moleküllerin temel durum tariflerini yeterince iyi yapabilir.

UHF :

“Open-shell” (açık yörünge) sistemlerin hesaplamaları için alternatif bir yöntemdir. Bu yöntemde her MO α ve β diye ikiye ayrılır; α elektronunun bir yöndeki spinini, β ise ters yöndeki spinini temsil eder.

2.2.2 Ab initio Yöntemleri

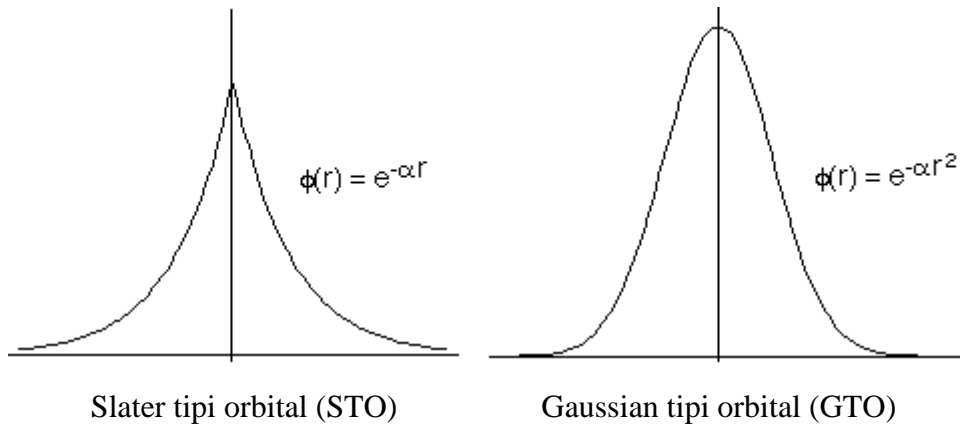
Hesaplamalı kimya alanında deneysel veriler kullanmaksızın atomik ve moleküler sistemlere ait fiziksel ve kimyasal özelliklerin teorik olarak incelenmesinde ab initio yöntemleri kullanılmaktadır. Ab initio hesaplamalarında pek çok matematiksel dönüşüm ve yaklaşım yöntemleri kullanılmaktadır.

Bütün ab initio hesaplamaları temelde zamana bağılı veya bağımsız olarak Schrödinger denklemini yaklaşık yöntemlerle çözmeyi amaçlamaktadır. Ab-initio teorisinde birçok basitleştirici yaklaşım ve ön kabuller vardır. Hesaplamalar daha doğrudur. Bu nedenle, semi-empirik yöntemlere göre daha fazla bilgisayar zamanı gerekmektedir. Bu yöntemle yapılan hesaplamaların, kimyasal doğruluk değeri daha fazla olmasına karşın, çok atomlu moleküller için çok fazla zaman gerektiğinden küçük moleküller ile çalışılabilmektedir. Çok atomlu sistemlerde atomlar arası etkileşimlerin tanımlanması zor olduğundan dolayı Schrödinger denkleminin çözümü oldukça zor hale gelmektedir. Bu zorluklardan dolayı, kuantum mekaniksel olarak yapılan hesaplamalarda bir dizi yaklaşımların yapıldığı yöntemler kullanılır [62].

- Hartree-Fock Yöntemi (HF)
- Yoğunluk Fonksiyonelleri Teorisi (DFT)
- Spin Sınırsız Hartree-Fock Yöntemi (UHF)
- Elektron Korelasyonu ve Konfigürasyon Etkileşim Yöntemi (CI)
- Sınırlandırılmamış Konfigürasyon Etkileşim Yöntemi

2.2.3 Basis Set (Temel Kümeler)

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. Slater tipi orbital ve Gaussian tipi orbitaldir [63].



Şekil 2.1: Slater Tipi ve Gaussian Tipi Orbital.

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 [64-65]:

a) Minimal Basis Set; STO ve GTO fonksiyonlarının karışımı ile elde edilmiştir.

(STO-nG) : STO-3G, STO-4G gibi.

b) Split-Valence Basis Set; GTO fonksiyonlarının kullanılması ile elde edilmiştir.

4-21G, 6-31G gibi.

c) Polarization Basis Set; Polarizasyon temel kümeleri ile elde edilmiştir.

6-31G(d), 6-31G(d,p) gibi.

d) Difüzyon Fonksiyonları; Geniş s ve p orbital fonksiyonlarının tanımlanması ile elde edilmiştir.

6-31+G*, 6-31+G** gibi.

2.2.4 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)

Hohenberg ve Kohn [66-67], temel haldeki elektronik enerjinin tamamen elektron yoğunluğu tarafından belirlendiğini ileri sürdüler. Bir başka deyişle, enerji ve sistemin elektron yoğunluğu arasında bire bir uyum olduğu ortaya konuldu. Bunun önemi, belki dalga fonksiyonu yaklaşımı ile karşılaştırarak en iyi şekilde açıklanabilir.

Bir dalga fonksiyonu, N elektronlu bir sistem için, 3N tane koordinat içerir. Elektron yoğunluğu dalga fonksiyonunun karesidir. Elektron yoğunluğu yalnız üç koordinata bağlıdır, elektronların sayısından bağımsızdır. Bir dalga fonksiyonunun karmaşıklığı, elektron sayısının artması ile artar. Elektron yoğunluğu, aynı sayıdaki değişkenlere sahip sistemlerin boyutundan bağımsızdır.

DFT, atom ve moleküllerin elektronik yapısını incelemek için kullanılan bir yöntemdir. Amacı enerji ile elektron yoğunluğu fonksiyonları birleştirip, düzenlemektir. Bu teori kuantum mekaniğinde Slater 'in çalışmalarına göre geliştirilmiştir. Bütün ab initio yöntemleri, spin yörüngeleri ile sonuç veren ve elektron korelasyonlarını hesaba katan HF yaklaşımı ile başlar. Bu yöntemler ile yapılan hesaplamaların güvenilirliğinin yüksek olmasına karşın yoğun ve geniş moleküllere kolaylıkla uygulanamaz. Ancak, DFT metotlarında bu değerlerde hesaba katılır.

Günümüzde DFT metotları elektronik enerjiyi birkaç terimin toplamı olarak tanımlarlar.

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

E^T = Elektronların hareketinden ortaya çıkan kinetik enerjiye ait terim

E^V = Çekirdek-elektron çekimlerine ve çekirdek çiftlerinin itmesine ait potansiyel enerjiyi tanımlayan terimleri içerir.

E^J = Elektron-elektron itmesine ait terim

E^{XC} = Geriye kalan diğer elektron-elektron etkileşimlerini kapsar. Kısaca değişim korelasyon terimi olarak adlandırılır.

E^{XC} terimi genellikle “değişim” ve “korelasyon” olarak iki kısma ayrılır.

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho)$$

Bu denklemdeki her terim yine birer fonksiyoneldir. $E^X(\rho)$ değişim fonksiyoneli, $E^C(\rho)$ ise korelasyon fonksiyonelidir.

Avantajı;

Son yıllarda yaygınlaşmış olan DFT yöntemleri birçok yönden ab initio yöntemlerine benzerler. En ucuz ab initio yöntemi olan HF teorisi ile hemen hemen aynı miktarda bilgisayar zamanı gerektirirler. DFT yöntemini çekici kılan en önemli özelliği, hesaplamalarına elektron korelasyonunu dahil etmiş olmasıdır. Elektron korelasyonu, bir moleküler sistemde, elektronların birbirlerinin hareketinden etkilenecek birbirlerinden uzak durma eğiliminde olmaları gerçeğidir. Ab initio yöntemleri ile bu olayı hesaplamak çok zor olduğundan, HF teorisi bu etkiyi yalnızca bir averaj etkileşim olarak hesaplayabilir. Yani her elektron averaj bir elektron

yoğunluğunu görür ve onunla etkileşir. Elektron korelasyonunu daha hassas hesaba katabilen MP2, MP4 gibi HF ötesi yöntemler ise, ters spinlere sahip her farklı elektron çiftinin anlık etkileşimlerini hesaplayabilirler. Böylece daha doğru ve hassas sonuçlar elde edilebilir. Ancak bu tarz hesaplamalar bilgisayar kaynakları ve zamanı açısından çok masraflıdır. DFT yöntemleri ise HF yöntemleri ile hemen hemen aynı sürede ve elektron korelasyonunu da hesaba katan sonuçlar verdiği için geleneksel ab initio yöntemlerinden daha üstündür.

2.2.5 Møller-Plesset

Møller-Plesset pertürbasyon teorisi hesaplamalı kimya alanında kullanılan kuantum kimyasal ileri-Hartree-Fock ab initio yöntemlerinden biridir. Elektron korelasyon etkilerinin Hartree-Fock yöntemlerine katılması sonucu ortaya çıkmış bir teoridir. Katılma işleminde Rayleigh-Schrödinger pertürbasyon teorisi kullanılır. Møller-Plesset (MP) yöntemi genellikle ikinci, üçüncü ve dördüncü dereceden hesaplamalarda kullanılır.

Kullanılan ikinci dereceden Møller-Plesset pertürbasyon teorisi (MP2) kısaca açıklanacak olursa: “ $H=H_0+\lambda H_1$ ” eşitliğinde Hartree-Fock Hamilton’u (H_0) ve Hartree-Fock ortalama elektronik arası etkileşimden (λH_1) farklı bir pertürbasyondur. Verilen eşitlikten dalga fonksiyonu ve enerjiler λ ’ da bir güç serisi gibi yazılabilir. Sonuç olarak aşağıdaki formüller elde edilir.

$$\begin{aligned}\psi &= \psi_0 + \lambda \psi_1 + \lambda^2 \psi_2 + \dots \\ E &= E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \lambda^3 E_3 + \lambda^4 E_4 + \dots\end{aligned}$$

Küçük pertürbasyonlar için sadece ψ_0 (Hartree-Fock dalga fonksiyonu) ve ψ_1 (ilk düzenlenen dalga fonksiyonu) değerlerinin hesaba katılması kâfidir. Daha büyük pertürbasyonlar için, ψ_2 , ψ_3 ve gerektiği durumlarda diğerleri mutlaka hesaba katılmalıdır.

2.3 Hesapsal Kimyanın Uygulama Alanları

2.3.1 Tek Nokta Enerjisi

Bir molekülün belli bir duruşunun o noktadaki enerjisidir. Molekül gerçekte bu şekilde durmuyor olabilir ama bazen karşılaştırmalar yapmak için molekülün geometrisi dondurularak enerji hesaplanır. Ayrıca çok yüksek seviyeli ve çok zaman alan ab initio hesapları da bazen bu şekilde yapılır. Başlangıç geometrisinin söz konusu molekül için yeterince doğru bir geometri olduğundan emin olduğu durumlarda da bu yöntem kullanılabilir.

2.3.2 Geometri Optimizasyonu

Başlangıçta verilen molekül yapısında, geometri değişimine izin verilerek en kararlı molekül geometrisini bulmayı sağlar.

2.3.3 Frekans

NMR, IR, Raman Spektrumlarındaki bilgiler elde edilebilir. Örneğin frekans hesapları yaptırılarak titreşim, dönme, vs. frekansları bulunur. Ayrıca titreşim hareketleride incelenir.

2.3.4 Konformasyonel Analiz

Esnek moleküllerde tekli bağların serbest dönmesi sonucu oluşan konformasyonların enerji ve geometrileri tespit edilerek en kararlı ve en kararsız olanlar bulunur.

2.3.5 Termokimya

Moleküllerin termokimyasal özellikleri ΔH , ΔS , ΔG vs. hesaplanabilir.

2.3.6 Reaksiyon Kinetiği

Bir reaksiyon süresince oluşan geçiş konumları, ara ürünler, ürünlerin geometrisi ve enerjileri bulunarak aktivasyon enerjisi tespit edilebilir. Böylece bir reaksiyonun hızlı mı yavaş mı olacağı veya gerçekleşip gerçekleşmeyeceği anlaşılır.

2.3.7 Reaktivlik

HOMO-LUMO prensipleri, elektron yoğunlukları, bağ mertebeleri, sertlik-yumuşaklık, elektrostatik potansiyel vs. gibi kavramlar kullanılarak moleküllerin reaktivlikleri tespit edilebilir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Kullanılan Bilgisayar Programları

Bu çalışmada, Gauss View 3.0 ve GAUSSIAN03W bilgisayar programları kullanılmıştır [68]. Gauss View 3.0 adlı bilgisayar programının yardımıyla, çalışılan moleküllerin geometrileri hazırlanmış ve elde edilen moleküllerin aromatiklikleri incelenmiştir. GAUSSIAN03W paket programı yardımıyla da, ilgili teorik hesaplamalar gerçekleştirilmiştir.

3.2 Kullanılan Bilgisayarın Donanımları

Bu çalışmada birden fazla masaüstü bilgisayar ve laptop kullanılmıştır. Kullanılan bilgisayarların özellikleri aşağıdaki gibidir;

- İntel Core i7-2600 işlemci (3.4 GHz) 6 GB RAM (2GBx3) (Masaüstü)
- İntel Core i7-3770 işlemci (3.4 GHz) 8 GB RAM (4GBx2) (Masaüstü)
- İntel Xeon E5-2620 işlemci (2 adet) (2,00 GHz) 64 GB RAM (8GBx8) (Masaüstü)
- İntel Core i5-4200H işlemci 4 GB RAM (Laptop)

3.3 Aromatikliği Ölçen Teorik Yöntemler

Halkalı bileşikler, kalitatif sınıflandırmayla aromatik, nonaromatik ve antiaromatik olarak üçe ayrılır. Aromatiklik aynı zamanda nicel bir kavramdır. Başka bir ifadeyle bazı bileşikler diğerlerinden daha fazla veya daha az aromatiklerdir. Bu nedenle aromatikliği nicel olarak ölçebilmek için birçok yöntem geliştirilmiştir ve geliştirilmeye devam edilmektedir.

Aromatikliği nicel olarak ölçen başlıca metotlar dört ana gruba ayrılmaktadır:

[69]

1. Aromatik bileşiklerin enerjilerinin (oluşum enerjisi) deneysel ölçümü ve bu ölçümlerin, konjugasyon bulundurmamayan halkaların hayali modellerinden tahmin edilen oluşum enerjileriyle karşılaştırılması.

2. Aromatik bileşiklerin geometrilerinin antiaromatik benzerlerinin ölçülen veya tahmin edilen geometrileriyle karşılaştırılması.

3. Aromatik bileşiklerin magnetik özelliklerinin antiaromatik benzerleriyle karşılaştırılması

4. Aromatik bileşiklerin elektronik özellikleri.

P. Schleyer ve H. Jiao'nun 1996 yılındaki çalışmalarında birçok bileşik üzerinde, kimyasal reaktivlik, geometri, enerji ve magnetik özellikler gibi en yaygın olarak kullanılan aromatiklik kriterlerini incelemişler ve bu kriterlerin aromatikliğin belirlenmesinde kullanışlı olduğunu belirtmişlerdir [70].

3.3.1 Harmonik Osilatör Modeli ile Aromatiklik (HOMA)

Bir molekülün geometrisindeki değişim molekülün aromatikliği hakkında önemli bir bilgi kaynağıdır. Literatürde en çok kullanılan geometrik indekslerden biri harmonik osilatör modeli ile aromatiklik (HOMA)'tir. HOMA modeli, 1993 yılında Krygowski tarafından öne sürülmüştür [71]. HOMA, halkalı hidrokarbon sistemlerinde C-C bağ uzunluğundaki değişimin sebep olduğu enerji değişimlerinin tahminiyle başlar. Enerji değişimleri, harmonik osilatör modeli ile tanımlanır [72]. Aromatik bileşiklerin HOMA değeri 1'e yakındır.

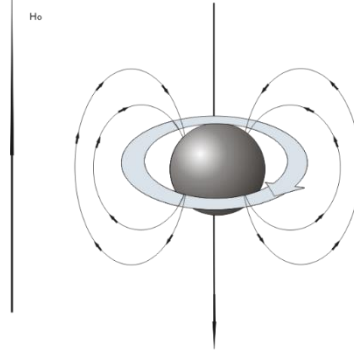
3.3.2 Çekirdekten Bağımsız Kimyasal Kayma (NICS)

NMR spektrumunda protonlar, bağlı oldukları atomlara ve uzaydaki konumlarına göre farklı bölgelerde rezonans olurlar. Her ne kadar protonlar homojen ve kararlı bir magnetik alan içinde bulunurlarsa da protonların etkisi altında buldukları magnetik alan, dış magnetik alandan farklıdır. O halde her proton farklı magnetik alanın etkisi altında kalmaktadır [73].

Elektronlar yüklü cisimler olduğundan, magnetik alan içine getirildiği zaman, uygulanan magnetik alanın etkisi ile ilave hareketler yaparlar. Elektronların kendi ve

çekirdek etrafında meydana getirmiş oldukları dönme hareketleri, çekirdek etrafında küçük ilave magnetik alanlar meydana getirir. Lenz yasasına göre; dış magnetik alan, elektron akımı ile ikinci bir magnetik alan (ikincil magnetik alan) meydana getirirse oluşan magnetik alanın yönü, dış magnetik alanın yönü ile zıttır.

Elektronların dönme hareketi ve oluşturduğu magnetik alanın yönü Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1: Elektronların dönme hareketi ve oluşturduğu manyetik alan yönü.

Elektron sirkülasyonu ile oluşan magnetik alanın yönü dış magnetik alan ile zıt yönde olduğundan, dış magnetik alanın şiddeti H_0 , çekirdek etrafında azalır. Dış magnetik alanın etkisinin çekirdek etrafında azalmasına perdeleme denir [73].

Elektronların meydana getirdiği ikincil magnetik alan, dış magnetik alanın etkisiyle meydana gelmektedir. Dolayısıyla, oluşan ikincil magnetik alanın şiddeti H_{sec} ile dış magnetik alan H_o arasında,

$$H_{sec} = \sigma H_o$$

bağlantısı vardır. Orantı sabiti σ ya perdeleme sabiti denir. Perdeleme sabitini etkileyen en önemli faktör, protonların etrafında bulunan elektron yoğunluğudur. Protonlar, dış magnetik alanın yanı sıra elektronların oluşturduğu magnetik alanların da etkisi altında kalırlar. Protonun etkisi altında kaldığı toplam magnetik alana yerel magnetik alan denir ve

$$H_{yerel} = H_o - H_{sec}$$

ile ifade edilir. İkincil magnetik alanın değeri yerine koyulduğunda,

$$H_{yerel} = H_o - \sigma H_o$$

$$H_{yerel} = H_o(1 - \sigma)$$

elde ederiz.

Rezonans olayında, protonun çevresinde bulunan yerel magnetik alan önemlidir. Yerel magnetik alanın şiddeti, yukarıda verilen formülasyondan anlaşılacağı gibi perdeleme sabitine bağlıdır. O halde, rezonans koşulu için perdeleme sabiti önemli bir rol oynamaktadır. Perdeleme sabiti, yalnız çekirdeğin etrafında bulunan elektron yoğunluğuna bağlı olmayıp başka faktörlere de bağlıdır. Yerel magnetik alan, elektron yoğunluğuna bağlı olarak, her proton etrafında farklı değere sahiptir. Bu da protonların, çevredeki elektron yoğunluğuna bağlı olarak farklı bölgelerde rezonans olacağını göstermektedir.

$$\sigma = \sigma_{dia} + \sigma_{para} + \sigma_{kom} + \sigma_{kon}$$

σ_{dia} = Diamagnetik perdeleme sabiti

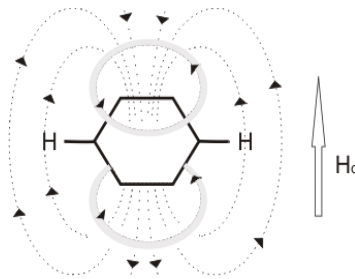
σ_{para} = Paramagnetik perdeleme sabiti

σ_{kom} = Komsu grupların oluşumu ile oluşan perdeleme sabiti

σ_{kon} = Konsantrasyondan kaynaklanan perdeleme sabiti

Perdeleme sabitinin, çeşitli etkilerinin toplamından oluştuğunu göstermektedir. Şekil 3.1'de gösterilen ve elektronların sirkülasyon hareketleri sonucu meydana gelen perdelemeye diamagnetik perdeleme denir.

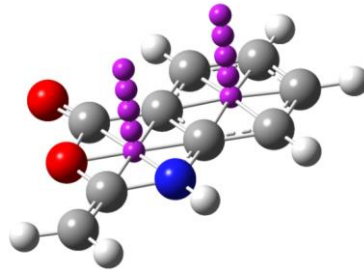
Her proton için perdeleme sabiti, değişik bir değer alacaktır. Çünkü protonların kimyasal çevreleri ve çevrelerinde bulunan elektron yoğunluğu eşit değildir. Bu nedenle her protonun çevresinde etkili olacak toplam magnetik alan farklı olacaktır. Böylece farklı alanların etkisi altında bulunan protonlar da farklı frekanslarda rezonansa gelecektir. Protonların farklı bölgelerde rezonansa gelmelerine kimyasal kayma denir. Eğer iki protonun çevresi birbirinden farksız ise bu protonlar eşit magnetik alanın etkisi altında kalacaklarından aynı bölgede rezonans olurlar ve protonların sinyalleri çakışır [73].



Şekil 3.2: Halka akımı.

Benzen molekülü bir magnetik alan içerisine getirildiği zaman aromatik halkada bulunan π elektronları, dış magnetik alanın etkisiyle bir halka akımı oluşturur (Şekil 3.2). Bu halka akımı, elektronların çekirdek etrafında sirkülasyonunda olduğu gibi ikincil bir magnetik alan meydana getirir. Oluşan ikincil magnetik alanın yönü, halka içinde dış magnetik alan ile zıt, halka dışında ise paralel yöndedir. Benzen halkasının meydana getirdiği halka akımına diamagnetik halka akımı denir [73]. Bunun sonucu olarak, aromatik halkanın dışında kalan bölgede dış magnetik alanın şiddeti artarken halka içinde ve üstünde (aynı zamanda altında) kalan bölgelerde dış magnetik alanın şiddeti azalır. Böylece benzen halkası çevresinde magnetik anizotropi oluşur. Halka dışında bulunan protonlar, dış magnetik alana oranla daha şiddetli bir magnetik alanın etkisi altında kalarak antiperdelemeye uğrar. Sonuçta aromatik protonların çevresinde güçlü bir perdeleme oluşur, başka bir deyişle aromatik protonlar π elektron bulutu olmaması durumundan daha fazla magnetik alan şiddeti gördüklerinden kimyasal kaymaları hibritleşme etkisinden beklenenden daha düşüktür; 6,0-8,0 ppm.

Buna rağmen proton kimyasal kaymaları genel bir kriter değildir. Hidrojensiz sistemlere uygulanamazlar ve anormal kimyasal kaymalar aromatiklik ile bağdaştırılamaz. Bu durumu geliştirmek için Schleyer ve grubu yeni bir aromatiklik indeksi olarak çekirdekten bağımsız kimyasal kayma (NICS)'yı önerdiler [74]. Bu indeks, merkezde (NICS(0)) ya da bir halka sisteminin diğer bazı noktalarında (NICS(r)) hesaplanan mutlak perdelemenin negatif değeri olarak tanımlanır. Örneğin NICS(1), 1 Å'luk halka düzlemi üzerinde mutlak magnetik perdelemenin negatif değerinin hesabını vermektedir. Hayali atomlar, şekil 3.3'te halkanın merkezinde yukarı doğru olarak görülmektedir.



Şekil 3.3: Halkanın merkezinde bulunan NICS(0), NICS(0.5), NICS(1) ve NICS(2)'nin gösterimi.

Aromatik sistemler negatif NICS değerleri ile antiaromatik sistemler ise pozitif NICS değerleri ile karakterize edilir [75]. NICS tensörünün düzlem dışı bileşenin toplam katkısı ($NICS_{zz}$), aromatikliğin NICS temelli diğer indeksidir. NICS temelli indeksler halkanın alanına bağlıdır.

NICS yaklaşımında birkaç önemli nokta bulunmaktadır. İlki, NICS, kullanılan temel kümeye “temel sete” bağlıdır. İkincisi, NICS değeri, aromatikliği her zaman mutlak olarak yansıtmaz. Örnek olarak pirol için NICS değeri (-15.1), benzenden daha negatiftir (-9.7). Üçüncü olarak da NICS, polisiklik sistemlerde değişik sonuçlar verebilmektedir.

Günümüzde NICS, aromatiklik belirlemede çok yaygın kullanılan ve kabul gören bir yöntemdir. Literatürde, çeşitli amaçlarla yapılan aromatiklik hesaplamalarında NICS aromatiklik indeksi için pek çok çalışma mevcuttur. Çoğu teorikçi çeşitli bileşiklerin aromatik ve antiaromatik davranışlarını açıklamak için NICS indeksini kullanmalarına rağmen bazı durumlarda o, güvenilir bir gösterge değildir ve aromatikliğin doğru olmayan tahminlerine ulaştırabilir [76].

3.3.3 π ve σ Elektron Donör-Akseptör (pEDA ve sEDA)

Süstitüe etkileri nedeniyle süstitüeli molekülün C atomları üzerindeki σ ve π orbitalleri doluluklarının değişimini bulmak için NPA metodolojisi uygulanmaktadır. Süstitüe etkisinin önemli bir bölümü süstitüe ve saf molekül arasındaki σ ve π yük dağılımları ile açıklanabilir. Çalışılan her bir molekül z eksenine doğrudan paralel π moleküler orbitalinin atomik orbitaline katkısı olan bir yol sağlamaktadır. Saf molekülün seçilen atomları için s, p_x ve p_y atomik orbitallerinin dolulukları ve ayrı olarak p_z atomik orbitallerinin dolulukları toplanır. İlk toplam σ orbitallerinin, son toplam da π orbitallerinin değişimini gösterir. σ etkisi metan, etan ve benzen türevleri için gözlemlenir. Buna karşılık π etkisi sadece moleküllerin son iki seti için gözlemlenir.

σ etkisi x y halka düzlemindeki halkada tüm C atomlarının s, p_x ve p_y valans orbitallerinin dolulukları toplamı olarak tanımlanır. π etkisi, benzen π elektron

sistemindeki halkada bütün C atomlarının katkısını içeren p_z orbitallerinin dolulukları toplamı olarak tanımlanır.

$$pEDA = \sum_{j=1}^6 \pi_{R-C_6H_6}^j - \sum_{j=1}^6 \pi_{C_6H_6}^j$$

$$sEDA = \sum_{j=1}^6 \sigma_{R-C_6H_6}^j - \sum_{j=1}^6 \sigma_{C_6H_6}^j$$

Burada;

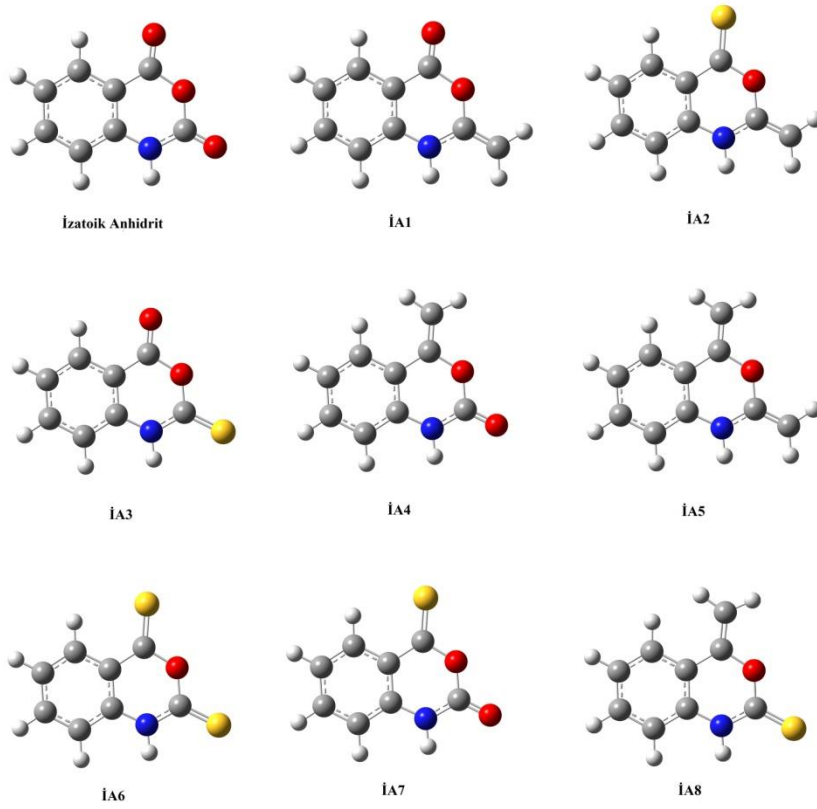
π_i^j tarafından indislenen moleküldeki valans σ ve π moleküler orbitallerinin benzen halkasındaki C atomlarının katkısını içeren tüm atomik orbitallerin dolulukları toplamını içerir [77].

pEDA indeksinin de sınırları vardır. pEDA indeksi sadece σ/π ayırımının iyi olduğu yerlerde hesaplanmalıdır(Tamamen düzlemsel sistemler).

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

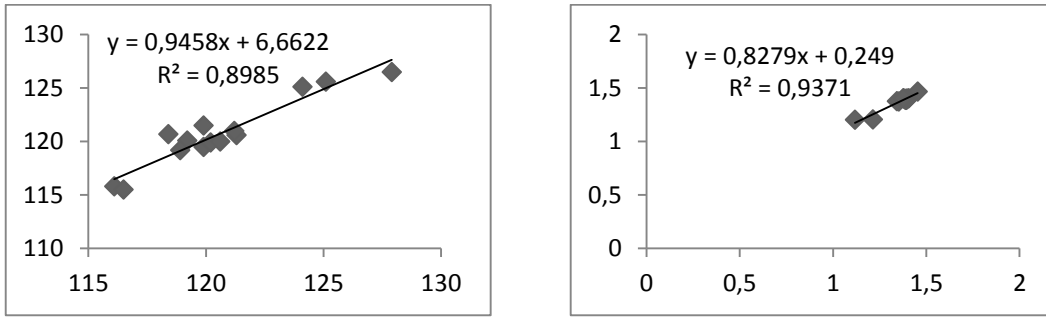
4.1 İzatoik Anhidrit Bileşiğinin Türevleri

İzatoik anhidrit ve türevleri aromatikliği belirleyen NICS (Nuclear-independent chemical shift) metodu uygulanarak aromatiklikleri incelenmiştir. İki halkadan oluşan izatoik anhidrit ve türevlerinin aromatikleri ayrı ayrı incelenmiştir. İzatoik anhidrit ve türevlerinin optimizasyon ve NICS hesaplamaları aynı teori seviyesinde yapılmıştır. Moleküllerin hesaplamaları için bir çok teori seviyesi kullanılmıştır. Kullanılan teori seviyeleri; B3LYP/6-31+G(d,p), HF/6-31+G(d,p), M05/6-31+G(d,p), M06/6-31+G(d,p), M052X/6-31+G(d,p), M062X/6-31+G(d,p) ve X3LYP/6-31+G(d,p) 'dir. İzatoik anhidrit ve türevlerinin molekül yapıları şekil 4.1'de verilmiştir.

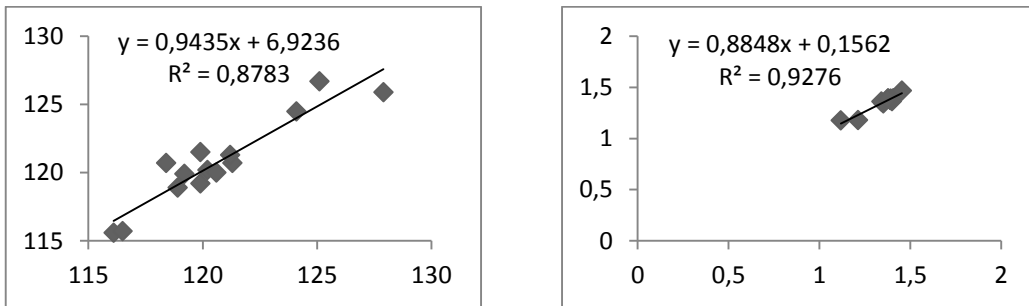


Şekil 4.1: İzatoik anhidrit ve türevleri.

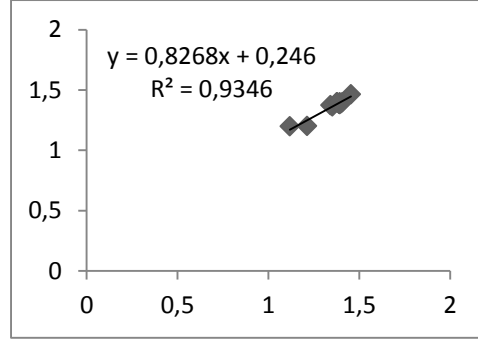
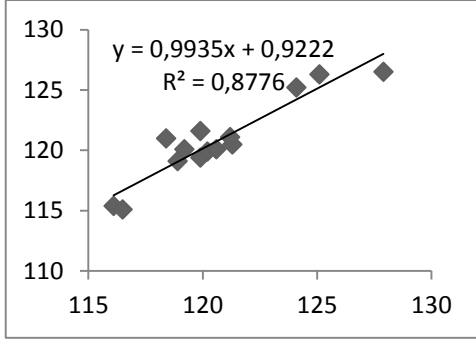
İzatoik anhidrit molekülün ve türevlerinin bağ açıları ve bağ uzunlukları Tablo 4.1-4.12’de verilmiştir. İzatoik anhidrit molekülün deneysel verileri olmasına rağmen, izatoik anhidrit molekülünün türevleri sentezlenmediğinden dolayı deneysel verileri bulunmamaktadır. Farklı teori seviyelerinde hesaplanan izatoik anhidrit molekülünün mevcut yapısal özellikleri deneysel verilerle kıyaslanmıştır. İzatoik anhidrit molekülünün optimizasyonlarında sırasıyla B3LYP/6-31+G(d,p), HF/6-31+G(d,p), M05/6-31+G(d,p), M06/6-31+G(d,p), M052X/6-31+G(d,p), M062X/6-31+G(d,p), X3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyeleri kullanılmıştır. Her bir teori seviyesi için bağ açıları ve bağ uzunlukları deneysel verilerle excel programı kullanılarak korele edilmiştir. Bağ açılarının regresyon katsayıları sırasıyla 0,8985, 0,8783, 0,8776, 0,8806, 0,8857, 0,8892, 0,901’dir. Bağ uzunluklarının regresyon katsayıları sırasıyla 0,9371, 0,9276, 0,9346, 0,9353, 0,9371, 0,9326, 0,9374’tür. Yapılan hesaplamalar ve deneysel verilerin arasında oluşturulan korelasyonun regresyon katsayılarına bakıldığında en uygun yöntemin X3LYP/6-31+G(d,p) olduğu sonucu ortaya çıkmıştır.



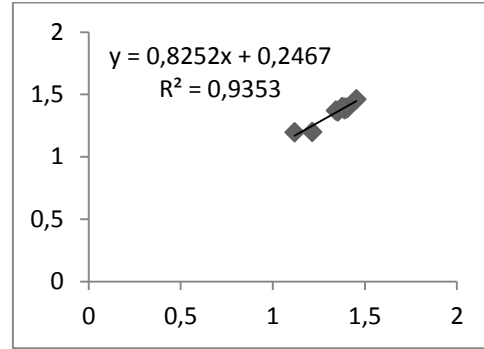
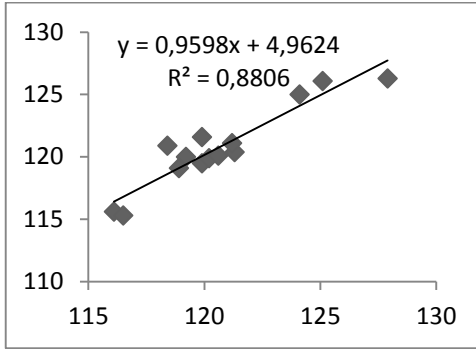
Grafik 4.1: İzatoik anhidrit molekülünün deneysel ve hesapsal olarak bağ açıları ve bağ uzunluklarının korelasyonu (B3LYP/6-31+G(d,p)).



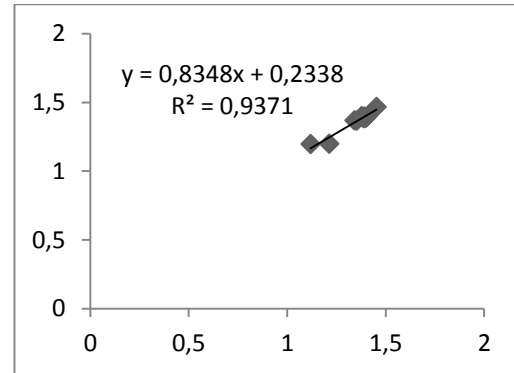
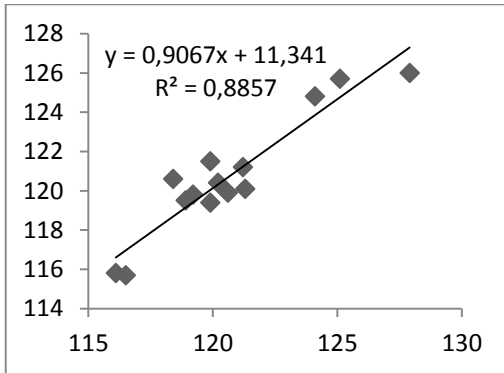
Grafik 4.2: İzatoik anhidrit molekülünün deneysel ve hesapsal olarak bağ açıları ve bağ uzunluklarının korelasyonu (HF/6-31+G(d,p)).



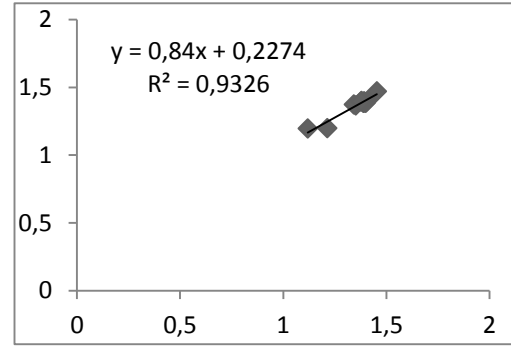
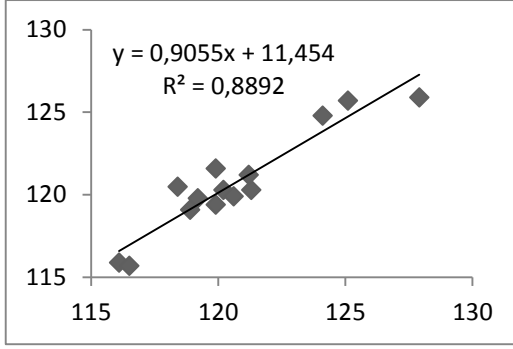
Grafik 4.3: İzatoik anhidrit molekülünün deneysel ve hesapsal olarak bağ açıları ve bağ uzunluklarının korelasyonu (M05/6-31+G(d,p)).



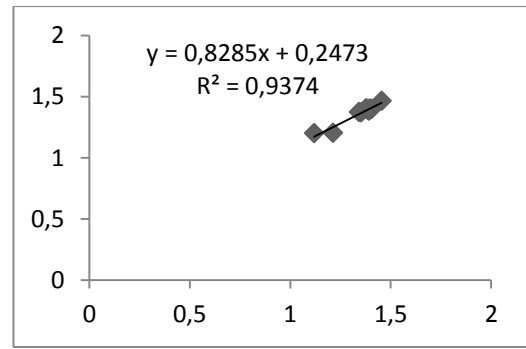
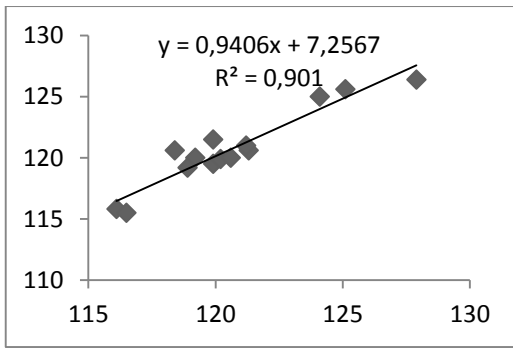
Grafik 4.4: İzatoik anhidrit molekülünün deneysel ve hesapsal olarak bağ açıları ve bağ uzunluklarının korelasyonu (M06/6-31+G(d,p)).



Grafik 4.5: İzatoik anhidrit molekülünün deneysel ve hesapsal olarak bağ açıları ve bağ uzunluklarının korelasyonu (M052x/6-31+G(d,p)).



Grafik 4.6: İzatoik anhidrit molekülünün deneysel ve hesapsal olarak bağ açıları ve bağ uzunluklarının korelasyonu (M062x/6-31+G(d,p)).



Grafik 4.7: İzatoik anhidrit molekülünün deneysel ve hesapsal olarak bağ açıları ve bağ uzunluklarının korelasyonu (X3LYP/6-31+G(d,p)).

Tablo 4.1: HF/6-31+G(d,p) teori seviyesi için bağ açıları (*izatoik anhidrit molekülünün deneysel veriler[78]).

	C1-C2-C3	C2-C3-C4	C3-C4-O	C4-O-C5	O-C5-N	C5-N-C6	N-C6-C7	C6-C7-C8	C7-C8-C1	C8-C1-C2	C2-C3-C6	C3-C6-C7	C3-C4-X	O-C5-Y
Izatoik anhidrit *	119.2	121.3	116.1	125.1	116.5	124.1	119.9	118.9	121.2	119.9	120.2	120.6	127.9	118.4
Izatoik anhidrit	119.9	120.7	115.6	126.7	115.7	124.5	121.5	118.9	121.3	119.2	120.2	120.0	125.9	120.7
IA1	120.2	120.6	116.1	126.3	115.8	123.8	121.6	119.2	121.5	118.9	120.3	119.5	125.3	119.2
IA2	120.7	122.2	116.0	125.4	114.5	120.7	120.9	119.4	121.1	119.2	119.1	120.2	126.3	119.2
IA3	119.8	121.0	115.4	126.9	116.0	124.7	121.4	118.8	121.3	119.4	120.2	120.3	126.4	120.6
IA4	120.9	123.3	116.1	126.3	116.0	124.7	120.4	119.5	120.3	119.5	118.5	120.9	127.9	120.8
IA5	120.6	124.2	114.8	122.8	115.4	121.6	121.8	119.5	120.6	119.4	119.2	120.3	127.3	119.9
IA6	120.4	122.6	115.4	115.6	124.4	120.5	119.0	120.9	119.6	119.6	122.6	120.9	127.2	120.4
IA7	120.5	122.3	115.6	127.4	115.4	115.4	120.6	119.1	120.9	119.5	119.0	120.7	126.8	120.3
IA8	120.7	123.6	115.8	126.5	116.5	124.7	120.3	119.3	120.3	119.7	118.6	121.1	128.4	120.5

Tablo 4.2: HF/6-31+G(d,p) teori seviyesi için bağ uzunlukları (*izatoik anhidrit molekülünün deneysel veriler[78]).

	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-O	O-C5	C5-N	N-C6	C6-C7	C7-C8	C8-C1	C3-C6	C4-X	C5-Y
Izatoik anhidrit *	1.389	1.406	1.454	1.399	1.352	1.342	1.393	1.392	1.389	1.379	1.376	1.118	1.213
Izatoik anhidrit	1.377	1.393	1.469	1.365	1.343	1.361	1.384	1.392	1.380	1.395	1.386	1.178	1.182
IA1	1.377	1.393	1.470	1.350	1.356	1.381	1.372	1.396	1.378	1.395	1.38	1.182	1.323
IA2	1.375	1.399	1.465	1.335	1.360	1.381	1.377	1.395	1.377	1.396	1.395	1.631	1.320
IA3	1.377	1.393	1.466	1.370	1.330	1.343	1.386	1.391	1.380	1.395	1.385	1.177	1.642
IA4	1.379	1.394	1.474	1.380	1.330	1.359	1.390	1.391	1.379	1.391	1.388	1.320	1.187
IA5	1.383	1.389	1.473	1.372	1.346	1.385	1.387	1.391	1.382	1.390	1.391	1.320	1.326
IA6	1.375	1.399	1.460	1.356	1.332	1.340	1.384	1.391	1.378	1.396	1.390	1.619	1.641
IA7	1.374	1.400	1.462	1.350	1.347	1.356	1.382	1.392	1.377	1.396	1.391	1.622	1.181
IA8	1.380	1.393	1.472	1.385	1.314	1.339	1.394	1.389	1.380	1.391	1.386	1.319	1.654

Tablo 4.3: M05/6-31+G(d,p) teori seviyesi için bağ açıları (*izatoik anhidrit molekülünün deneysel veriler[78]).

	C1-C2-C3	C2-C3-C4	C3-C4-O	C4-O-C5	O-C5-N	C5-N-C6	N-C6-C7	C6-C7-C8	C7-C8-C1	C8-C1-C2	C2-C3-C6	C3-C6-C7	C3-C4-X	O-C5-Y
Izatoik anhidrit *	119.2	121.3	116.1	125.1	116.5	124.1	119.9	118.9	121.2	119.9	120.2	120.6	127.9	118.4
Izatoik anhidrit	120.1	120.5	115.4	126.3	115.1	125.2	121.6	119.1	121.1	119.4	119.9	120.1	126.5	121.0
IA1	120.3	120.5	116.0	125.8	115.8	124.3	121.8	119.4	121.2	119.1	120.0	119.5	126.0	119.3
IA2	121.0	122.1	116.2	126.3	115.6	124.0	121.0	119.6	120.8	119.4	118.8	120.1	126.6	118.9
IA3	120.0	120.7	115.4	126.6	115.0	125.4	121.6	119.0	121.1	119.5	120.0	120.1	126.9	120.9
IA4	121.1	123.3	116.7	125.8	115.5	125.2	120.7	119.6	120.1	119.7	118.2	120.9	127.7	120.8
IA5	121.0	123.6	116.5	123.9	115.9	122.9	121.5	119.7	120.4	119.5	118.7	120.4	127.0	119.6
IA6	120.7	122.2	115.5	127.0	114.8	125.2	120.8	119.2	120.7	119.7	118.7	120.8	127.4	120.5
IA7	120.8	122.2	115.5	126.9	114.9	124.9	120.7	119.3	120.6	119.7	118.5	120.8	127.2	120.6
IA8	121.0	123.6	116.6	125.9	115.6	125.3	120.6	119.5	120.2	119.8	118.3	121.0	128.1	120.7

Tablo 4.4: M05/6-31+G(d,p) teori seviyesi için bağ uzunlukları (*izatoik anhidrit molekülünün deneysel veriler[78]).

	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-O	O-C5	C5-N	N-C6	C6-C7	C7-C8	C8-C1	C3-C6	C4-X	C5-Y
Izatoik anhidrit *	1.389	1.406	1.454	1.399	1.352	1.342	1.393	1.392	1.389	1.379	1.376	1.118	1.213
Izatoik anhidrit	1.386	1.399	1.465	1.392	1.364	1.374	1.383	1.398	1.388	1.400	1.400	1.199	1.202
IA1	1.387	1.398	1.467	1.376	1.366	1.387	1.372	1.402	1.388	1.400	1.404	1.203	1.340
IA2	1.385	1.402	1.462	1.361	1.369	1.383	1.372	1.402	1.386	1.401	1.409	1.634	1.340
IA3	1.386	1.398	1.463	1.395	1.355	1.367	1.383	1.399	1.388	1.400	1.400	1.199	1.634
IA4	1.388	1.400	1.466	1.390	1.350	1.372	1.390	1.397	1.388	1.397	1.402	1.338	1.205
IA5	1.390	1.398	1.466	1.380	1.356	1.387	1.383	1.400	1.389	1.397	1.404	1.340	1.343
IA6	1.384	1.403	1.458	1.381	1.359	1.363	1.382	1.399	1.387	1.401	1.405	1.627	1.633
IA7	1.384	1.404	1.460	1.376	1.368	1.369	1.383	1.398	1.386	1.400	1.406	1.628	1.201
IA8	1.389	1.399	1.465	1.393	1.341	1.362	1.391	1.397	1.388	1.397	1.401	1.338	1.641

Tablo 4.5: M06/6-31+G(d,p) teori seviyesi için bağ açıları (*izatoik anhidrit molekülünün deneysel veriler[78]).

	C1-C2-C3	C2-C3-C4	C3-C4-O	C4-O-C5	O-C5-N	C5-N-C6	N-C6-C7	C6-C7-C8	C7-C8-C1	C8-C1-C2	C2-C3-C6	C3-C6-C7	C3-C4-X	O-C5-Y
Izatoik anhidrit *	119.2	121.3	116.1	125.1	116.5	124.1	119.9	118.9	121.2	119.9	120.2	120.6	127.9	118.4
Izatoik anhidrit	120.0	120.4	115.6	126.1	115.3	125.0	121.6	119.1	121.1	119.5	119.9	120.1	126.3	120.9
IA1	120.2	120.3	116.2	125.6	116.0	124.0	121.7	119.4	121.3	119.1	120.2	119.5	125.8	119.2
IA2	120.9	122.0	116.4	126.0	115.8	123.7	120.9	119.6	120.8	119.4	118.8	120.2	126.4	118.7
IA3	119.9	120.6	115.6	126.2	115.3	125.2	121.5	119.0	121.1	119.5	120.0	120.2	126.6	120.8
IA4	121.0	123.1	116.9	125.4	115.7	125.0	120.7	119.6	120.1	119.8	118.3	121.0	127.4	120.7
IA5	121.0	123.4	116.8	123.7	116.0	122.3	121.4	119.7	120.4	119.5	118.7	120.4	126.7	119.5
IA6	120.6	122.2	115.7	126.6	115.2	124.9	120.7	119.2	120.6	119.8	118.6	120.9	127.1	120.5
IA7	120.7	122.0	115.8	126.5	115.1	124.7	120.7	119.3	120.6	119.7	118.6	120.8	126.9	120.5
IA8	120.9	123.4	116.8	125.5	115.9	125.1	120.6	119.4	120.1	119.8	118.3	121.1	127.7	120.6

Tablo 4.6: M06/6-31+G(d,p) teori seviyesi için bağ uzunlukları (*izatoik anhidrit molekülünün deneysel veriler[78]).

	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-O	O-C5	C5-N	N-C6	C6-C7	C7-C8	C8-C1	C3-C6	C4-X	C5-Y
Izatoik anhidrit *	1.389	1.406	1.454	1.399	1.352	1.342	1.393	1.392	1.389	1.379	1.376	1.118	1.213
Izatoik anhidrit	1.384	1.397	1.462	1.391	1.364	1.373	1.385	1.395	1.387	1.398	1.398	1.198	1.200
IA1	1.385	1.396	1.463	1.375	1.367	1.387	1.374	1.399	1.386	1.399	1.401	1.202	1.335
IA2	1.383	1.401	1.457	1.361	1.370	1.383	1.374	1.399	1.384	1.399	1.407	1.637	1.335
IA3	1.384	1.396	1.459	1.394	1.354	1.365	1.384	1.396	1.386	1.399	1.398	1.198	1.638
IA4	1.386	1.398	1.462	1.391	1.351	1.371	1.392	1.394	1.387	1.395	1.399	1.334	1.204
IA5	1.387	1.396	1.463	1.381	1.357	1.388	1.385	1.396	1.387	1.396	1.401	1.336	1.338
IA6	1.382	1.401	1.453	1.380	1.357	1.361	1.384	1.396	1.385	1.399	1.403	1.629	1.637
IA7	1.382	1.402	1.455	1.375	1.368	1.369	1.385	1.395	1.385	1.399	1.403	1.631	1.199
IA8	1.387	1.397	1.460	1.394	1.340	1.361	1.392	1.394	1.387	1.395	1.398	1.334	1.645

Tablo 4.7: M52X/6-31+G(d,p) teori seviyesi için bağ açıları (*izatoik anhidrit molekülünün deneysel verileri[78]).

	C1-C2-C3	C2-C3-C4	C3-C4-O	C4-O-C5	O-C5-N	C5-N-C6	N-C6-C7	C6-C7-C8	C7-C8-C1	C8-Cl-C2	C2-C3-C6	C3-C6-C7	C3-C4-X	O-C5-Y
İzatoik anhidrit *	119.2	121.3	116.1	125.1	116.5	124.1	119.9	118.9	121.2	119.9	120.2	120.6	127.9	118.4
İzatoik anhidrit	119.8	120.1	115.8	125.7	115.7	124.8	121.5	119.0	121.2	119.4	120.4	119.9	126.0	120.6
IA1	120.1	120.0	116.3	125.2	116.1	124.1	121.7	119.3	121.4	119.1	120.5	119.4	118.1	118.9
IA2	120.7	121.8	116.2	124.7	115.1	121.7	120.9	119.5	120.8	119.4	119.2	120.1	126.3	118.7
IA3	119.7	120.5	115.6	125.9	115.7	125.1	121.4	118.9	121.2	119.5	120.4	120.1	126.3	120.6
IA4	120.9	123.1	116.8	125.2	116.0	124.9	124.9	119.5	120.2	119.7	118.5	120.9	127.5	120.6
IA5	120.6	123.7	116.0	122.4	115.9	121.6	121.7	119.5	120.6	119.5	119.2	120.3	126.7	119.4
IA6	120.4	122.2	115.7	126.5	115.4	124.8	120.5	119.1	120.7	119.8	118.9	120.8	127.0	120.3
IA7	120.5	121.9	115.9	126.3	115.4	124.6	120.6	119.2	120.7	119.7	119.0	120.7	126.7	120.2
IA8	120.7	123.3	116.6	125.4	116.2	125.1	120.3	119.4	120.2	119.8	118.5	121.1	127.9	120.4

Tablo 4.8: M052x/6-31+G(d,p) teori seviyesi için bağ uzunlukları (*izatoik anhidrit molekülünün deneysel verileri[78]).

	Cl-C2	C2-C3	C3-C4	C4-O	O-C5	C5-N	N-C6	C6-C7	C7-C8	C8-Cl	C3-C6	C4-X	C5-Y
İzatoik anhidrit *	1.389	1.406	1.454	1.399	1.352	1.342	1.393	1.392	1.389	1.379	1.376	1.118	1.213
İzatoik anhidrit	1.385	1.396	1.467	1.389	1.367	1.370	1.385	1.397	1.387	1.399	1.395	1.196	1.200
IA1	1.385	1.396	1.468	1.375	1.373	1.387	1.373	1.401	1.386	1.400	1.399	1.200	1.334
IA2	1.383	1.401	1.464	1.359	1.376	1.385	1.378	1.399	1.385	1.400	1.403	1.631	1.332
IA3	1.385	1.396	1.466	1.393	1.356	1.359	1.385	1.397	1.386	1.400	1.395	1.195	1.637
IA4	1.387	1.397	1.469	1.394	1.353	1.368	1.392	1.395	1.387	1.396	1.397	1.332	1.204
IA5	1.389	1.395	1.469	1.385	1.363	1.390	1.387	1.397	1.388	1.396	1.399	1.332	1.336
IA6	1.383	1.401	1.460	1.379	1.358	1.355	1.385	1.397	1.385	1.400	1.400	1.622	1.636
IA7	1.383	1.402	1.461	1.373	1.371	1.365	1.385	1.396	1.385	1.400	1.400	1.625	1.199
IA8	1.387	1.397	1.468	1.397	1.341	1.355	1.393	1.395	1.387	1.39	1.396	1.331	1.644

Tablo 4.9: M062x/6-31+G(d,p) teori seviyesi için bağ açıları (*izatoik anhidrit molekülünün deneysel veriler[78]).

	C1-C2-C3	C2-C3-C4	C3-C4-O	C4-O-C5	O-C5-N	C5-N-C6	N-C6-C7	C6-C7-C8	C7-C8-C1	C8-C1-C2	C2-C3-C6	C3-C6-C7	C3-C4-X	O-C5-Y
izatoik anhidrit *	119.2	121.3	116.1	125.1	116.5	124.1	119.9	118.9	121.2	119.9	120.2	120.6	127.9	118.4
izatoik anhidrit	119.8	120.3	115.9	125.7	115.7	124.8	121.6	119.1	121.2	119.4	120.3	119.9	125.9	120.5
IA1	120.1	120.2	116.5	125.2	116.2	124.1	121.8	119.3	121.3	119.1	120.5	119.4	125.4	118.9
IA2	120.7	121.9	116.3	124.9	115.2	121.9	121.0	119.5	120.8	119.4	119.1	120.1	126.2	118.8
IA3	119.7	120.6	115.8	126.0	115.6	125.2	121.5	118.9	121.1	119.5	120.3	120.1	126.3	120.6
IA4	120.9	123.1	116.9	125.2	116.0	124.9	120.6	119.5	120.2	119.7	118.5	120.9	127.3	120.5
IA5	120.6	123.7	116.2	122.5	115.9	121.9	121.8	119.5	120.5	119.5	119.2	120.3	126.6	119.4
IA6	120.4	122.3	115.8	126.6	115.4	124.9	120.7	119.1	120.7	119.8	118.9	120.8	127.0	120.4
IA7	120.5	122.0	116.0	126.4	115.4	124.6	120.7	119.2	120.7	119.7	118.9	120.7	126.5	120.2
IA8	120.8	123.4	116.7	125.5	116.1	125.1	120.5	119.4	120.2	119.8	118.5	121.1	127.7	120.4

Tablo 4.10: M062x/6-31+G(d,p) teori seviyesi için bağ uzunlukları (*izatoik anhidrit molekülünün deneysel veriler[78]).

	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-O	O-C5	C5-N	N-C6	C6-C7	C7-C8	C8-C1	C3-C6	C4-X	C5-Y
izatoik anhidrit *	1.389	1.406	1.454	1.399	1.352	1.342	1.393	1.392	1.389	1.379	1.376	1.118	1.213
izatoik anhidrit	1.386	1.397	1.470	1.386	1.366	1.374	1.387	1.398	1.387	1.400	1.396	1.196	1.199
IA1	1.386	1.396	1.471	1.372	1.371	1.389	1.375	1.402	1.387	1.400	1.399	1.200	1.335
IA2	1.384	1.401	1.466	1.357	1.373	1.387	1.379	1.400	1.385	1.400	1.405	1.631	1.333
IA3	1.386	1.396	1.469	1.390	1.355	1.362	1.387	1.398	1.387	1.401	1.396	1.195	1.637
IA4	1.388	1.398	1.471	1.391	1.352	1.372	1.393	1.396	1.387	1.396	1.398	1.333	1.203
IA5	1.390	1.396	1.470	1.382	1.361	1.392	1.388	1.398	1.389	1.397	1.400	1.334	1.337
IA6	1.384	1.402	1.463	1.376	1.356	1.358	1.386	1.398	1.385	1.401	1.401	1.623	1.637
IA7	1.383	1.402	1.464	1.371	1.370	1.369	1.387	1.397	1.386	1.400	1.401	1.626	1.198
IA8	1.388	1.397	1.469	1.394	1.358	1.358	1.394	1.396	1.387	1.397	1.397	1.332	1.645

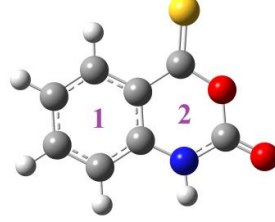
Tablo 4.11: X3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesi için bağ açıları (*izatoik anhidrit molekülünün deneysel veriler[78]).

	C1-C2-C3	C2-C3-C4	C3-C4-O	C4-O-C5	O-C5-N	C5-N-C6	N-C6-C7	C6-C7-C8	C7-C8-C1	C8-C1-C2	C2-C3-C6	C3-C6-C7	C3-C4-X	O-C5-Y
Izatoik anhidrit *	119.2	121.3	116.1	125.1	116.5	124.1	119.9	118.9	121.2	119.9	120.2	120.6	127.9	118.4
Izatoik anhidrit	120.0	120.6	115.8	125.6	115.5	125.0	121.5	119.2	121.0	119.5	119.9	120.0	126.4	120.6
IA1	120.3	120.5	116.4	125.2	116.0	124.2	121.7	119.5	121.2	119.2	120.1	119.5	125.9	119.0
IA2	120.9	122.1	116.5	125.9	115.7	123.9	120.9	119.6	120.7	119.5	118.8	120.1	126.6	118.6
IA3	119.9	120.8	115.7	125.9	115.5	125.3	121.5	119.1	121.0	119.6	120.0	120.1	126.8	120.7
IA4	121.0	123.2	116.8	125.2	115.9	125.0	120.6	119.7	120.1	119.8	118.2	120.9	127.7	120.5
IA5	121.0	123.6	116.5	123.4	116.0	123.01	121.3	119.8	120.4	119.5	118.7	120.3	127.1	119.3
IA6	120.6	122.4	115.8	126.4	115.3	125.0	120.7	119.3	120.6	119.8	118.6	120.8	127.4	120.4
IA7	120.7	122.1	115.9	126.2	115.2	124.7	120.7	119.4	120.6	119.8	118.6	120.7	127.0	120.3
IA8	120.9	123.5	116.7	125.4	116.0	125.2	120.5	119.5	120.1	119.9	118.3	121.0	128.1	120.4

Tablo 4.12: X3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesi için bağ uzunlukları (*izatoik anhidrit molekülünün deneysel veriler[78]).

	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-O	O-C5	C5-N	N-C6	C6-C7	C7-C8	C8-C1	C3-C6	C4-X	C5-Y
Izatoik anhidrit *	1.389	1.406	1.454	1.399	1.352	1.342	1.393	1.392	1.389	1.379	1.376	1.118	1.213
Izatoik anhidrit	1.388	1.402	1.467	1.400	1.372	1.376	1.389	1.400	1.391	1.403	1.403	1.202	1.205
IA1	1.389	1.401	1.468	1.384	1.376	1.391	1.377	1.405	1.390	1.403	1.407	1.206	1.339
IA2	1.387	1.406	1.461	1.367	1.378	1.387	1.377	1.404	1.388	1.403	1.412	1.643	1.339
IA3	1.389	1.401	1.465	1.404	1.361	1.366	1.388	1.401	1.390	1.403	1.403	1.201	1.645
IA4	1.391	1.403	1.469	1.400	1.358	1.373	1.396	1.399	1.391	1.399	1.404	1.338	1.209
IA5	1.392	1.401	1.469	1.390	1.365	1.391	1.387	1.402	1.391	1.400	1.407	1.339	1.342
IA6	1.386	1.406	1.458	1.388	1.364	1.362	1.387	1.401	1.389	1.404	1.408	1.635	1.644
IA7	1.386	1.407	1.460	1.382	1.376	1.371	1.388	1.400	1.389	1.403	1.409	1.637	1.205
IA8	1.391	1.402	1.467	1.403	1.346	1.361	1.396	1.399	1.391	1.400	1.404	1.337	1.653

NICS hesaplamaları, optimizasyonda kullanılan teori seviyesinde yapılmıştır. İzatoik anhidrit molekülünün iki halkası olduğu için iki halkanın NICS değeri ayrı ayrı hesaplanmıştır. Halka numaraları şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2: İzatoik anhidrit bileşiği ve türevlerinin halka numaralandırması.

Optimizasyon sonucu hayalet atom yardımıyla halka düzleminde yapılan (Å) NICS sonuçları tablo 4.13-4.14’de verilmiştir. Tabloda verilen sonuçlara göre 1 numaralı halkanın benzen ile uyumlu (HF/6-31G teori seviyesinde -9.7 ppm) sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. Bu durumda 1. halkanın aromatik olduğu bulunmuştur. Hesaplanan teori seviyelerine göre halkalardaki aromatiklik değeri değişmiştir. HF/6-31+G(d,p) teori seviyesinde türevlerin aromatiklikleri kıyaslandığında İA3 molekülündeki 1. halka diğer bileşiklere göre daha aromatiktir. Diğer teori seviyelerinde yapılan NICS değerlerine bakıldığında izatoik anhidrit bileşiğinin 1. halkası izatoik anhidrit türevlerine göre daha aromatiktir. Bu durumun aksine 2. halkanın aromatik olmadığı gözlemlenmiştir. Hesaplanan teori seviyelerine göre 2. halka için aromatik olmayan, bileşik İA3 bileşiğidir. Türevleri oluşturmak için kullanılan sübstitüentlerin aromatik karakteri değiştirmede sadece aromatik karakterin aromatiklik değerini sayısal olarak değiştirdiği tespit edilmiştir. İzatoik anhidrit molekülün deneysel verilerle aromatik olduğu kanıtlanmıştır [79].

Tablo 4.13: 1 numaralı halka için NICS değerleri.

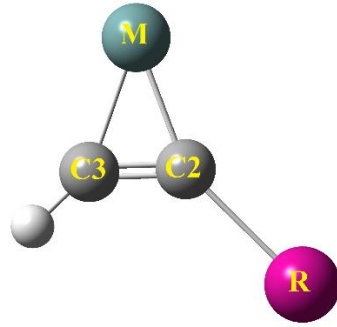
İzatoik anhidrit	B3LYP/6-31+G(d,p)	HF/6-31+G(d,p)	M05/6-31+G(d,p)	M06/6-31+G(d,p)	M052X/6-31+G(d,p)	M062X/6-31+G(d,p)	X3LYP/6-31+G(d,p)
İA1	-8,1122	-9,8505	-8,0140	-8,1659	-8,0112	-8,1264	-8,1146
İA2	-6,9472	-9,1130	-6,7962	-7,2095	-6,9192	-7,4016	-6,9137
İA3	-6,2462	-8,8075	-6,3129	-6,6304	-6,6866	-6,7503	-6,2352
İA4	-8,0226	-10,0475	-7,9232	-8,1182	-7,9576	-8,1248	-8,0389
İA5	-7,7531	-9,7397	-7,6792	-7,8704	-7,5715	-7,7496	-7,7442
İA6	-7,2894	-9,7158	-7,1923	-7,6389	-7,3022	-7,7374	-7,3091
İA7	-7,4717	-9,6185	-7,5800	-7,6839	-7,5565	-7,6345	-7,4939
İA8	-7,7337	-9,5206	-7,8288	-7,9137	-7,7387	-7,7968	-7,7440
	-7,5110	-9,7762	-7,4498	-7,6760	-7,3937	-7,5964	-7,5267

Tablo 4.14: 2 numaralı halka için NICS değerleri.

İzatoik anhidrit	B3LYP/6-31+G(d,p)	HF/6-31+G(d,p)	M05/6-31+G(d,p)	M06/6-31+G(d,p)	M052X/6-31+G(d,p)	M062X/6-31+G(d,p)	X3LYP/6-31+G(d,p)
İA1	0,0146	0,3508	0,3149	-0,0112	0,6506	0,7220	0,0493
İA2	2,4859	1,6745	2,7360	2,4812	2,4884	2,7250	2,4882
İA3	4,2807	2,8390	4,4660	4,2209	3,8329	4,1201	4,3849
İA4	1,5226	1,4474	1,8526	1,5333	2,0655	2,1624	1,5398
İA5	1,3974	1,2117	1,4073	1,0578	2,2352	2,1471	1,4265
İA6	1,5042	0,8301	1,4749	1,2932	1,5199	1,7292	1,5134
İA7	3,0337	2,6401	3,3909	3,0426	3,8366	3,9166	3,2161
İA8	1,4747	1,4521	1,6580	1,3593	2,2122	2,2903	1,4979
	2,9845	2,7054	2,9982	2,5518	3,7915	3,7437	3,0068

4.2 Siklopropiliden Türevleri

Siklopropiliden ve türevleri grup 14 metal analogları içerdikleri için olağan dışı yapısal ve elektronik özellikleri vardır. Yapılan çalışmalar sonucunda siklopropiliden molekülünün ağır metal analogları kararsız olduklarından dolayı yapılan tüm çalışmalar teorik yöntemlerle gerçekleştirilmiştir. Siklopropiliden türevlerinin molekül yapıları şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3: Siklopropiliden molekülünün türevleri (M=C,Ge,Si ve R= BeH, BF₂, BH₂, Br, CF₃, CH₃, Cl, CN, F, H, Ph, SCH₃, SiH₃, Si(CH₃)₃).

Yapılan literatür çalışmalarına göre siklopropiliden analoglarının deneysel çalışmalarda kararsız olmaları nedeniyle deneysel bağ açıları ve bağ uzunlukları bulunamamıştır. B3LYP/6-311+G(d,p) teori seviyesinde optimize edilen moleküllerin bağ açıları ve bağ uzunlukları tablo 4.15-4.20'de verilmiştir.

Tablo 4.15: B3LYP/6-311+G(d,p) teori seviyesinde siklopropiliden türevlerinin bağ açıları (M=C1).

R	C1-C2-C3	C2-C3-C1	C3-C1-C2	C1-C2-R
BeH	59.4	64.5	56.0	144.8
BF ₂	59.9	64.0	55.9	146.9
BH ₂	57.9	65.4	56.5	148.4
Br	62.9	61.5	55.5	147.0
CF ₃	62.5	61.9	55.4	148.3
CH ₃	61.6	62.3	56.0	147.1
Cl	63.0	61.4	55.5	147.0
CN	61.3	62.9	55.6	148.3
F	64.3	60.3	55.2	146.9
H	62.1	62.1	55.6	147.6
Ph	61.2	62.5	56.1	146.1
SCH ₃	60.2	63.3	56.3	147.7
SiH ₃	60.6	63.4	55.9	145.2
SiMe ₃	60.3	63.5	56.0	144.0

Tablo 4.16: B3LYP/6-311+G(d,p) teori seviyesinde siklopropiliden türevlerinin bağ uzunlukları (M=C).

R	C1-C2	C2-C3	C3-C1	C2-R
BeH	1.461	1.343	1.394	1.664
BF ₂	1.450	1.336	1.395	1.531
BH ₂	1.472	1.351	1.372	1.490
Br	1.409	1.322	1.428	1.856
CF ₃	1.416	1.321	1.424	1.491
CH ₃	1.420	1.330	1.412	1.475
Cl	1.407	1.321	1.429	1.695
CN	1.434	1.329	1.413	1.396
F	1.391	1.314	1.443	1.307
H	1.419	1.324	1.419	1.079
Ph	1.426	1.334	1.408	1.445
SCH ₃	1.438	1.339	1.396	1.693
SiH ₃	1.442	1.335	1.404	1.867
SiMe ₃	1.444	1.337	1.401	1.882

Tablo 4.17: B3LYP/6-311+G(d,p) teori seviyesinde siklopropiliden türevlerinin bağ açıları (M=Ge).

R	Ge-C2-C3	C2-C3-Ge	C3-Ge-C2	Ge-C2-R
BeH	64.2	78.2	37.5	89.6
BF ₂	67.1	73.0	39.8	142.5
BH ₂	65.1	76.8	37.9	89.0
Br	71.0	69.1	39.8	155.3
CF ₃	70.3	69.5	40.0	154.4
CH ₃	69.0	70.6	40.2	153.2
Cl	70.9	69.1	39.9	155.1
CN	69.1	70.6	40.2	153.0
F	71.7	68.3	39.9	155.2
H	69.9	69.9	40.1	154.3
Ph	68.8	70.7	40.4	153.1
SCH ₃	67.8	71.6	40.5	156.7
SiH ₃	68.3	71.6	40.0	150.2
SiMe ₃	68.0	71.9	40.0	149.8

Tablo 4.18: B3LYP/6-311+G(d,p) teori seviyesinde siklopropiliden türevlerinin bağ uzunlukları (M=Ge).

R	Ge-C2	C2-C3	C3-Ge	C2-R
BeH	2.112	1.316	1.943	1.618
BF ₂	1.993	1.334	1.920	1.514
BH ₂	2.080	1.313	1.938	1.472
Br	1.937	1.328	1.960	1.906
CF ₃	1.941	1.331	1.951	1.486
CH ₃	1.952	1.336	1.933	1.489
Cl	1.935	1.330	1.957	1.741
CN	1.959	1.341	1.940	1.401
F	1.924	1.328	1.965	1.341
H	1.941	1.334	1.941	1.085
Ph	1.955	1.342	1.931	1.459
SCH ₃	1.966	1.347	1.918	1.721
SiH ₃	1.973	1.338	1.932	1.858
SiMe ₃	1.977	1.338	1.928	1.871

Tablo 4.19: B3LYP/6-311+G(d,p) teori seviyesinde siklopropiliden türevlerinin bağ açıları (M=Si).

R	Si-C2-C3	C2-C3-Si	C3-Si-C2	Si-C2-R
BeH	65.3	72.4	42.2	135.3
BF ₂	66.4	70.7	42.8	148.8
BH ₂	63.7	75.7	40.4	88.1
Br	69.5	67.9	42.4	155.7
CF ₃	68.9	68.3	42.6	155.6
CH ₃	67.8	69.1	42.9	154.4
Cl	69.5	67.9	42.4	155.5
CN	67.9	69.1	42.9	154.6
F	70.3	67.2	42.3	155.5
H	68.5	68.5	42.8	155.9
Ph	67.6	69.2	43.0	154.3
SCH ₃	66.7	70.0	43.2	157.4
SiH ₃	67.2	69.9	42.8	152.9
SiMe ₃	66.9	70.1	42.9	152.4

Tablo 4.20: B3LYP/6-311+G(d,p) teori seviyesinde siklopropiliden türevlerinin bağ uzunlukları (M=Si).

R	Si-C2	C2-C3	C3-Si	C2-R
BeH	1.904	1.343	1.816	1.636
BF ₂	1.869	1.346	1.814	1.520
BH ₂	1.971	1.319	1.824	1.468
Br	1.832	1.332	1.851	1.896
CF ₃	1.835	1.336	1.842	1.486
CH ₃	1.843	1.342	1.827	1.488
Cl	1.831	1.333	1.851	1.733
CN	1.848	1.346	1.833	1.402
F	1.820	1.330	1.860	1.337
H	1.835	1.340	1.835	1.084
Ph	1.846	1.348	1.826	1.459
SCH ₃	1.856	1.353	1.814	1.717
SiH ₃	1.859	1.346	1.824	1.860
SiMe ₃	1.862	1.347	1.821	1.873

Tabloda verilen bağ uzunlukları ve bağ açılarına bakıldığında bağlı olan sübtitüente göre değiştiği gözlenmektedir.

M=C için moleküllerin bağ açılarına bakıldığında C1-C2-C3 arasındaki bağ açısının en yüksek olduğu molekül F sübtitüentinin olduğu molekül iken BH₂ sübtitüentinin bağlı olduğu molekülde bağ açısı en düşüktür. C2-C3-C1 bağ açısı incelendiğinde BH₂ sübtitüentinin bağlı olduğu molekülde bağ açısı en yüksek iken F sübtitüentinin bağlı olduğu moleküldeki bağ açısı en düşüktür. C3-C1-C2 bağ açılarına bakıldığında SCH₃ sübtitüentinin bağlı olduğu molekülün bağ açısı en yüksek iken F bağlı sübtitüentinin bağ açısı en düşüktür. C1-C2-R bağ açısı incelendiğinde BH₂ sübtitüentinin bağlı olduğu molekülde bağ açısı en yüksek iken SiMe₃ sübtitüentinin bağlı olduğu molekülde bağ açısı en düşüktür.

M=C için moleküllerin bağ uzunlukları incelendiğinde C1-C2 bağ uzunluğunun en yüksek olduğu bileşik BH₂ sübtitüentinin bağlı olduğu bileşik iken F

sübstitüentinin bağlı olduğu bileşik en düşük bağ uzunluğuna sahiptir. C2-C3 bağ uzunluğu incelendiğinde bağ uzunluğunun en yüksek olduğu bileşik BH_2 sübstitüentinin bağlı olduğu bileşik iken F sübstitüentinin bağlı olduğu bileşik en düşük bağ uzunluğuna sahiptir. C3-C1 bağ uzunluğu incelendiğinde bağ uzunluğunun en yüksek olduğu bileşik BH_2 sübstitüentinin bağlı olduğu bileşik iken F sübstitüentinin bağlı olduğu bileşik en düşük bağ uzunluğuna sahiptir. C2-R bağ uzunluğu incelendiğinde bağ uzunluğunun en yüksek olduğu bileşik Br sübstitüentinin bağlı olduğu bileşik iken H sübstitüentinin bağlı olduğu bileşik en düşük bağ uzunluğuna sahiptir.

M=Ge için moleküllerin bağ açılarına bakıldığında Ge-C2-C3 arasındaki bağ açısının en yüksek olduğu molekül F sübstitüentinin olduğu molekül iken BeH sübstitüentinin bağlı olduğu molekülde bağ açısı en düşüktür. C2-C3-Ge bağ açısı incelendiğinde BeH sübstitüentinin bağlı olduğu molekülde bağ açısı en yüksek iken Br ve Cl sübstitüentinin bağlı olduğu moleküldeki bağ açısı en düşüktür. C3-Ge-C2 bağ açılarına bakıldığında Ph sübstitüentinin bağlı olduğu molekülün bağ açısı en yüksek iken BH_2 sübstitüentinin bağlı olduğu bileşiğin bağ açısı en düşüktür. Ge-C2-R bağ açısı incelendiğinde SCH_3 sübstitüentinin bağlı olduğu molekülde bağ açısı en yüksek iken BH_2 sübstitüentinin bağlı olduğu molekülde bağ açısı en düşüktür.

M=Ge için moleküllerin bağ uzunlukları incelendiğinde Ge-C2 bağ uzunluğunun en yüksek olduğu bileşik BeH sübstitüentinin bağlı olduğu bileşik iken F sübstitüentinin bağlı olduğu bileşik en düşük bağ uzunluğuna sahiptir. C2-C3 bağ uzunluğu incelendiğinde bağ uzunluğunun en yüksek olduğu bileşik CN sübstitüentinin bağlı olduğu bileşik iken BH_2 sübstitüentinin bağlı olduğu bileşik en düşük bağ uzunluğuna sahiptir. C3-Ge bağ uzunluğu incelendiğinde bağ uzunluğunun en yüksek olduğu bileşik F sübstitüentinin bağlı olduğu bileşik iken SCH_3 sübstitüentinin bağlı olduğu bileşik en düşük bağ uzunluğuna sahiptir. C2-R bağ uzunluğu incelendiğinde bağ uzunluğunun en yüksek olduğu bileşik Br sübstitüentinin bağlı olduğu bileşik iken H sübstitüentinin bağlı olduğu bileşik en düşük bağ uzunluğuna sahiptir.

M=Si için moleküllerin bağ açılarına bakıldığında Si-C2-C3 arasındaki bağ açısının en yüksek olduğu molekül F sübstitüentinin olduğu molekül iken BH_2 sübstitüentinin bağlı olduğu molekülde bağ açısı en düşüktür. C2-C3-Si bağ açısı

incelendiğinde BH_2 sübstitüentinin bağlı olduğu molekülde bağ açısı en yüksek iken CH_3 ve CN sübstitüentinin bağlı olduğu moleküldeki bağ açısı en düşüktür. $C3-Si-C2$ bağ açılarına bakıldığında SCH_3 sübstitüentinin bağlı olduğu molekülün bağ açısı en yüksek iken BH_2 sübstitüentinin bağlı olduğu bileşiğin bağ açısı en düşüktür. $Si-C2-R$ bağ açısı incelendiğinde SCH_3 sübstitüentinin bağlı olduğu molekülde bağ açısı en yüksek iken BH_2 sübstitüentinin bağlı olduğu molekülde bağ açısı en düşüktür.

$M=Si$ için moleküllerin bağ uzunlukları incelendiğinde $Si-C2$ bağ uzunluğunun en yüksek olduğu bileşik BH_2 sübstitüentinin bağlı olduğu bileşik iken F sübstitüentinin bağlı olduğu bileşik en düşük bağ uzunluğuna sahiptir. $C2-C3$ bağ uzunluğu incelendiğinde bağ uzunluğunun en yüksek olduğu bileşik SCH_3 sübstitüentinin bağlı olduğu bileşik iken BH_2 sübstitüentinin bağlı olduğu bileşik en düşük bağ uzunluğuna sahiptir. $C3-Si$ bağ uzunluğu incelendiğinde bağ uzunluğunun en yüksek olduğu bileşik Br ve Cl sübstitüentinin bağlı olduğu bileşik iken BF_2 ve SCH_3 sübstitüentinin bağlı olduğu bileşik en düşük bağ uzunluğuna sahiptir. $C2-R$ bağ uzunluğu incelendiğinde bağ uzunluğunun en yüksek olduğu bileşik Br sübstitüentinin bağlı olduğu bileşik iken H sübstitüentinin bağlı olduğu bileşik en düşük bağ uzunluğuna sahiptir.

Moleküllerin optimizasyonu sonucunda hesaplanan NICS değerleri tablo 4.21'de verilmiştir. Tabloda verilen NICS değerleri incelendiğinde moleküle bağlı olan sübstitüentin sayısal olarak aromatiklik değerini değiştirdiği gözlemlenmiştir.

$M=C$ için NICS değerleri incelendiğinde halka düzleminde en aromatik olan bileşiğin F sübstitüenti bağlı olan molekül en aromatik olduğu tespit edilmiştir. Halka düzleminin $0,5 \text{ \AA}$ üzerinde hesaplanan NICS değerleri incelendiğinde BH_2 sübstitüentinin bağlı olduğu molekülün en aromatik bileşik olduğu sonucuna varılmıştır. Halka düzleminin 1 \AA üzerinde hesaplanan NICS değeri incelendiğinde $SiMe_3$ sübstitüentinin bağlı olduğu molekül en aromatiktir. Halka düzleminin $1,5 \text{ \AA}$ üzerinde yapılan NICS hesabı incelendiğinde BeH sübstitüentinin bağlı olduğu molekülün en aromatik olduğu belirlenmiştir. Halka düzleminin 2 \AA üzerinde yapılan NICS hesabı incelendiğinde BeH sübstitüentinin bağlı olduğu molekülün en aromatik olduğu belirlenmiştir.

$M=Ge, Si$ için NICS değerleri incelendiğinde halka düzleminde en aromatik olan bileşiğin BH_2 sübstitüenti bağlı olan molekül en aromatik olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 4.21: B3LYP/6-311+G(d,p) teori seviyesinde siklopropiliden türevlerinin NICS değerleri M=C, Ge, Si).

	M=C					M=Ge					M=Si				
	NICS(0)	NICS(0.5)	NICS(1)	NICS(1.5)	NICS(2)	NICS(0)	NICS(0.5)	NICS(1)	NICS(1.5)	NICS(2)	NICS(0)	NICS(0.5)	NICS(1)	NICS(1.5)	NICS(2)
R															
BeH	-16.4063	-27.4207	-17.7509	-8.3712	-4.1400	-19.7182	-20.4828	-14.2523	-8.1359	-4.7014	-15.1943	-19.5737	-14.3976	-7.8523	-4.2384
BF ₂	-20.6480	-29.3408	-17.4992	-7.8395	-3.7687	-18.0013	-19.7029	-13.6713	-7.2977	-3.8760	-17.8885	-21.2840	-14.5258	-7.3901	-3.7717
BH ₂	-23.8747	-29.8955	-16.4062	-6.8940	-3.1297	-31.3888	-26.3019	-14.6766	-7.2795	-3.8451	-32.6068	-28.2255	-15.5609	-7.5124	-3.8900
Br	-18.5327	-27.1921	-15.5314	-6.6508	-3.1379	-15.3790	-17.7952	-12.0613	-6.0338	-3.0337	-15.5410	-19.2193	-12.6464	-6.0510	-2.9576
CF ₃	-20.3834	-27.6397	-16.7699	-7.4299	-3.5712	-16.0200	-18.3106	-12.8363	-6.7752	-3.5565	-16.5326	-20.0399	-13.5702	-6.7730	-3.4069
CH ₃	-18.7314	-28.6791	-17.1877	-7.6347	-3.6439	-16.2427	-19.1158	-13.5605	-7.1462	-3.7206	-16.2058	-20.6059	-14.2569	-7.1794	-3.6259
Cl	-19.9556	-27.8075	-15.6406	-6.6671	-3.1424	-16.1328	-18.3138	-12.2946	-6.1249	-3.0695	-16.4386	-19.7380	-12.8184	-6.1072	-2.9824
CN	-20.6388	-28.2864	-16.6209	-7.4962	-3.6461	-15.4896	-17.9629	-12.7943	-6.8557	-3.6243	-16.1123	-19.7096	-13.5385	-6.8898	-3.5136
F	-24.6746	-29.1921	-15.1031	-6.0987	-2.7310	-18.8554	-19.5160	-12.1682	-5.7228	-2.6920	-19.4857	-20.9294	-12.5644	-5.6554	-2.6009
H	-16.8869	-27.6768	-17.1015	-7.7695	-3.7706	-14.2014	-17.7662	-13.1934	-7.1820	-3.8327	-14.2925	-19.3449	-13.9212	-7.2172	-3.7314
Ph	-18.8301	-27.3675	-15.9750	-7.0377	-3.4476	-15.6742	-18.0471	-12.6341	-6.6058	-3.4709	-15.7261	-19.4058	-13.1898	-6.5857	-3.3654
SCH ₃	-21.7024	-28.7983	-16.1638	-6.9392	-3.2732	-18.6975	-20.0543	-13.2517	-6.6506	-3.3562	-18.6757	-21.2830	-13.7269	-6.6092	-3.2407
SiH ₃	-15.6583	-27.4949	-17.6238	-8.1239	-3.9563	-13.8398	-17.6171	-13.3945	-7.4228	-4.0102	-13.8156	-19.3042	-14.3160	-7.5386	-3.9208
SiMe ₃	-16.2520	-27.7899	-17.8200	-8.2886	-4.0947	-14.6695	-18.1163	-13.6882	-7.6599	-4.1953	-14.6150	-19.7235	-14.5467	-7.7210	-4.0622

Tablo 4.22: B3LYP/6-311+G(d,p) teori seviyesinde siklopropiliden türevlerinin sEDA ve pEDA değerleri M=C, Ge, Si).

	M=C			M=Ge			M=Si		
	sEDA	pEDA	sEDA	pEDA	sEDA	pEDA	sEDA	pEDA	
R									
BeH	0.87696	-0.00406	0.54774	-0.00859	0.28129	-0.00530	0.28129	-0.00530	
BF ₂	-1.49351	1.59024	-0.84854	0.91842	-1.43962	1.24421	-1.43962	1.24421	
BH ₂	0.04955	0.03688	-0.33775	0.05416	-0.61768	0.05667	-0.61768	0.05667	
Br	-0.16845	0.11516	-0.21023	0.09462	-0.47334	0.10034	-0.47334	0.10034	
CF ₃	-0.19438	0.01014	-0.22289	-0.00137	-0.49738	0.00080	-0.49738	0.00080	
CH ₃	-0.21888	0.04595	-0.22738	0.03601	-0.50579	0.03762	-0.50579	0.03762	
Cl	-0.2613	0.10941	-0.28145	0.10244	-0.55581	0.10567	-0.55581	0.10567	
CN	-0.23704	0.04791	-0.26157	0.01960	-0.53633	0.02419	-0.53633	0.02419	
F	-0.62405	0.10644	-0.64678	0.09361	-0.92175	0.09316	-0.92175	0.09316	
Ph	-0.24799	0.09122	-0.26115	0.05618	-0.53825	0.06130	-0.53825	0.06130	
SCH ₃	-0.12947	0.22354	-0.13639	0.19370	-0.41356	0.19703	-0.41356	0.19703	
SiH ₃	0.18376	0.01496	0.19454	0.00951	-0.08431	0.01054	-0.08431	0.01054	
SiMe ₃	0.20683	0.01372	0.22646	0.00796	-0.05353	0.01079	-0.05353	0.01079	

Halka düzleminin 0,5 Å üzerinde hesaplanan NICS değerleri incelendiğinde BH₂ süstitüentinin bağlı olduğu molekülün en aromatrik bileşik olduğu sonucuna varılmıştır. Halka düzleminin 1 Å üzerinde hesaplanan NICS değeri incelendiğinde BH₂ süstitüentinin bağlı olduğu molekül en aromatiktir. Halka düzleminin 1,5 Å üzerinde yapılan NICS hesabı incelendiğinde BeH süstitüentinin bağlı olduğu molekülün en aromatik olduğu belirlenmiştir. Halka düzleminin 2 Å üzerinde yapılan NICS hesabı incelendiğinde BeH süstitüentinin bağlı olduğu molekülün en aromatik olduğu belirlenmiştir.

Tabloda verilen NICS değerlerine göre tüm moleküller aromatiktir. M=Ge ve Si olduğunda moleküllerin en aromatik yapılarının aynı süstitüente olduğu gözlemlenmiştir. Genel olarak tüm moleküller aynı oranda aromatik karaktere sahiptir.

Tablo 4.22 verilen sEDA değerlerine göre M=C için BeH, BH₂, SiH₃ ve SiMe₃ süstitüentleri sigma bağları üzerinden halkaya elektron verici iken diğer süstitüentler ise halkadan sigma bağları halkadan üzerinden elektron çekicidir. M=Ge için BeH, SiH₃ ve SiMe₃ süstitüentleri sigma bağları halkaya üzerinden elektron verici iken diğer süstitüentler ise sigma bağları üzerinden halkadan elektron çekicidir. M=Si için BeH süstitüenti sigma bağları üzerinden halkaya elektron verici, halkaya bağlanan diğer süstitüentler ise sigma bağları üzerinde halkadan elektron çekicidir.

Tablo 4.22 verilen verilen pEDA değerleri incelendiğinde M=C, Ge ve Si için BeH süstitüenti pi bağları üzerinde halkadan elektron çekici iken diğer süstitüentler pi bağları üzerinden halkaya elektron vericidir.

Halka düzleminde ve halka düzleminin üzerinde bulunan NICS değerlerinin korelasyonu sonucunda elde edilen regrasyon katsayıları tablo 4.23'te verilmiştir.

Tablo 4.23: NICS değerlerinin korelasyonu sonucundaki regrasyon katsayıları.

	M=C	M=Ge	M=Si
	R ²	R ²	R ²
NICS(0)-NICS(0,5)	0,5989	0,9834	0,9689
NICS(0)-NICS(1)	0,4239	0,3291	0,1988
NICS(0)-NICS(1,5)	0,5786	0,0156	0,0015
NICS(0)-NICS(2)	0,6511	0,0077	0,00005
NICS(0,5)-NICS(1)	0,0930	0,4362	0,3427
NICS(0,5)-NICS(1,5)	0,0164	0,0477	0,0352
NICS(0,5)-NICS(2)	0,1610	0,0295	0,0206
NICS(1)-NICS(1,5)	0,9574	0,7460	0,8047
NICS(1)-NICS(2)	0,8946	0,6704	0,7434
NICS(1,5)-NICS(2)	0,9830	0,9841	0,9885

M=C için siklopropiliden türevlerinde NICS korelasyonu yapıldığında en yüksek regrasyon katsayısının NICS(1,5)-NICS(2) arasında olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumda halka düzleminin 1,5Å ve 2Å üzerindeki dekolazisyonun uyumlu olduğunu ve kimyasal kayma değerinin aynı oranda azaldığını söylemek mümkündür.

M=Ge için siklopropiliden türevlerinde NICS korelasyonu yapıldığında en yüksek regrasyon katsayısının NICS(1,5)-NICS(2) ve NICS(0)-NICS(0,5) arasında olduğu görülmektedir. Halka düzleminde ve halka düzleminin 0,5 Å üzerinde oluşan dekolazisyonun birbiriyle uyumlu olduğu söylenebilir. Halka düzleminin 1,5 Å ve 2 Å üzerindeki dekolizasyonunda birbiriyle uyumlu olduğu görülmektedir.

M=Si için siklopropiliden türevlerinde NICS korelasyonu yapıldığında en yüksek regrasyon katsayısının NICS(1,5)-NICS(2) ve NICS(0)-NICS(0,5) arasında olduğu görülmektedir. Halka düzleminde ve halka düzleminin 0,5 Å üzerinde oluşan dekolazisyonun birbiriyle uyumlu olduğu söylenebilir. Halka düzleminin 1,5 Å ve 2 Å üzerindeki dekolizasyonunda birbiriyle uyumlu olduğu görülmektedir.

Literatür kayıtlarına göre kimyasal kayma ve yük ayrımı doğru hesaplandığında NICS ve pEDA değerlerinin birbiriyle uyumlu olduğu belirtilmektedir. NICS-pEDA korelasyonunun regrasyon katsayıları tablo 4.24'de verilmiştir.

Tablo 4.24: Siklopropiliden türevleri için NICS-pEDA korelasyonu sonucunda regrasyon katsayıları.

	M=C	M=Ge	M=Si
	R ²	R ²	R ²
NICS(0) - pEDA	0,0274	0,0024	0,0027
NICS(0,5) - pEDA	0,1584	0,0051	0,0068
NICS(1) - pEDA	0,1174	0,0167	0,0586
NICS(1,5) - pEDA	0,0674	0,0160	0,0460
NICS(2) - pEDA	0,0501	0,0072	0,0266

Tabloda verilen NICS-pEDA korelasyonlarının sonucunda regrasyon katsayılarının düşük çıkmasının iki nedeni olabilir. Kimyasal kayma değerinin hayalet atom tarafından tam olarak ölçülememesi veya molekülde yük ayrımının iyi olmamasıdır. Bazı NICS korelasyonlarındaki regrasyon katsayılarının yüksek çıkması sonucunda sEDA-pEDA değerlerinin korelasyonuna bakarak bir sonuca ulaşmak daha doğru olacaktır. sEDA-pEDA korelasyonunun regrasyon değerleri tablo 4.25'de verilmiştir.

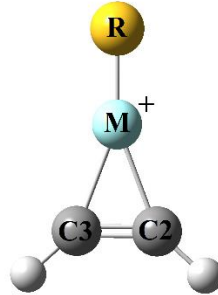
Tablo 4.25: sEDA-pEDA korelasyonu sonucunda regresyon katsayıları.

	M=C	M=Ge	M=Si
R ²	0,6194	0,3897	0,5387

sEDA-pEDA korelasyonundaki regresyon katsayılarını düşük olması sonucunda yük ayrımının iyi olmadığını söylemek mümkündür. Siklopropiliden halkasını oluşturan atomlardan germanyum ve silisyum atomlarının çapları karbon atomuna göre daha büyük olduğu bilindiği için halkanın ortasına yerleştirilen hayalet atomun yeri tam doğru olmayabilir. Bunun sonucundada kimyasal kayma değerinin hatalı olduğunu söylemek mümkündür.

4.3 Siklopropenyum İyonunun Türevleri

Siklopropenyum iyonu, bilenen en küçük üyeli aromatik yapıdır. Üç üyeli bir halka olduğu için halkada bir gerginlik söz konusudur. Ancak termodinamik olarak bir kararlılığının olduğu literatür kayıtlarında mevcuttur. Hayal edilen siklopropenyum iyonu ve türevlerinin gösterimi şekil 4.4’de verilmiştir..



Şekil 4.4: Siklopropenyum iyonun türevleri (M=C,Ge,Si ve R= BeH, BF₂, BH₂, Br, CF₃, CH₃, Cl, CN, F, H, Li, NH₂, NO₂, OCH₃, OH, Ph, SCH₃, SH, SiH₃, Si(CH₃)₃, t-Bu).

Siklopropenyum iyonu ve türevleri için yapılan optimizasyonlar B3LYP/6-311+G(d,p) teori seviyesinde yapılmıştır. Optimize edilen moleküllerin bağ açıları ve bağ uzunlukları tablo 4.26-4.27’de verilmiştir.

Verilen bağ açılarına bakıldığında bağlanan süstitüente göre bağ açılarının değiştiği sonucuna ulaşılmıştır.

Tablo 4.26: B3LYP/6-311+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan siklopropenium iyonu ve türevlerinin bağ açıları.

R	M=C			M=Ge			M=Si			
	C1-C2-C3	C2-C3-C1	C3-C1-C2	Ge-C2-C3	C2-C3-Ge	C3-Ge-C2	Si-C2-C3	C2-C3-Si	C3-Si-C2	
BeH	60.8	60.8	150.8	68.8	68.8	42.3	67.4	67.4	45.1	157.4
BF ₂	60.6	60.6	150.6	68.6	68.6	42.7	67.1	67.1	45.6	157.1
BH ₂	61.1	61.1	151.1	69.0	69.0	41.9	67.4	67.4	45.0	157.4
Br	60.4	60.4	150.4	68.0	68.0	43.8	66.5	66.5	46.8	156.5
CF ₃	59.9	59.9	150.0	68.2	68.2	43.4	66.7	66.7	46.5	156.9
CH ₃	60.4	60.4	150.5	68.3	68.2	43.4	66.8	66.8	46.3	156.6
Cl	60.2	60.2	150.2	67.9	67.9	44.1	66.4	66.4	47.1	156.4
CN	60.3	60.3	150.3	68.0	68.0	43.9	66.5	66.5	46.8	156.5
F	59.5	59.5	149.5	67.6	67.6	44.6	66.0	66.0	47.9	156.0
H	60.0	59.9	149.9	68.1	68.1	43.6	66.7	66.7	46.5	156.7
Li	61.4	61.4	151.4	69.2	69.2	41.4	67.8	67.8	44.2	157.8
NH ₂	61.1	61.1	151.1	67.4	68.3	44.1	66.3	66.3	47.3	156.2
NO ₂	59.9	59.9	149.9	68.5	68.5	42.9	66.7	66.7	46.4	156.8
OCH ₃	60.8	60.3	153.8	67.6	68.4	43.9	66.3	66.3	47.3	156.3
OH	60.1	60.6	146.4	67.7	67.7	44.4	66.2	66.2	47.5	155.8
Ph	61.0	61.0	151.0	68.4	68.4	43.0	66.9	66.9	46.0	156.9
SCH ₃	61.2	61.4	148.0	68.2	68.6	43.0	66.8	67.1	46.0	153.6
SH	61.0	61.1	147.5	68.2	68.4	43.2	66.7	66.9	46.2	153.7
SiH ₃	60.7	60.7	150.7	68.7	68.7	42.5	67.2	67.2	45.4	157.4
SiMe ₃	60.9	60.9	150.7	68.9	68.9	42.1	67.4	67.4	45.0	157.2
t-bii	60.6	60.6	150.5	68.6	68.6	42.7	67.0	67.0	45.9	156.8

Tablo 4.27: B3LYP/6-311+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan siklopropenyum iyonu ve türevlerinin bağ uzunlukları.

R	M=C			M=Ge			M=Si			
	C1-C2	C2-C3	C3-C1	Ge-C2	C2-C3	C3-Ge	Si-C2	C2-C3	C3-Si	Si-R
BeH	1.382	1.345	1.382	1.866	1.348	1.866	1.770	1.360	1.770	2.251
BF ₂	1.375	1.349	1.375	1.856	1.352	1.856	2.109	1.366	1.760	2.072
BH ₂	1.386	1.337	1.386	1.871	1.339	1.871	2.048	1.356	1.770	2.018
Br	1.375	1.358	1.375	1.843	1.377	1.843	2.213	1.743	1.386	2.119
CF ₃	1.362	1.365	1.363	1.367	1.847	1.847	2.087	1.381	1.748	1.988
CH ₃	1.374	1.354	1.374	1.366	1.847	1.847	1.935	1.750	1.378	1.837
Cl	1.372	1.361	1.372	1.380	1.838	1.838	2.067	1.390	1.738	1.962
CN	1.372	1.358	1.372	1.835	1.372	1.835	1.844	1.384	1.739	1.776
F	1.359	1.377	1.359	1.831	1.391	1.831	1.695	1.402	1.725	1.555
H	1.362	1.362	1.362	1.838	1.367	1.838	1.509	1.379	1.745	1.468
Li	1.397	1.334	1.397	1.892	1.339	1.892	2.597	1.350	1.793	2.598
NH ₂	1.390	1.340	1.390	1.834	1.382	1.845	1.797	1.397	1.738	1.654
NO ₂	1.363	1.365	1.363	1.865	1.366	1.865	2.247	1.382	1.751	1.954
OCH ₃	1.378	1.355	1.384	1.836	1.378	1.847	1.712	1.394	1.735	1.538
OH	1.372	1.358	1.378	1.835	1.387	1.835	1.721	1.396	1.732	1.560
Ph	1.389	1.342	1.389	1.853	1.360	1.853	1.890	1.372	1.755	1.799
SCH ₃	1.395	1.338	1.393	1.857	1.361	1.853	2.139	1.372	1.753	2.049
SH	1.342	1.389	1.388	1.851	1.364	1.847	2.144	1.752	1.375	2.059
SiH ₃	1.347	1.380	1.380	1.864	1.354	1.864	2.457	1.365	1.767	2.410
SiMe ₃	1.384	1.344	1.384	1.877	1.349	1.877	2.548	1.360	1.777	2.481
t-hil	1.377	1.351	1.377	1.865	1.360	1.865	2.070	1.373	1.759	1.900

M=C için moleküllerin bağ açılarına bakıldığında C1-C2-C3 arasındaki bağ açısının en yüksek olduğu molekül SCH₃ süstitüentinin olduğu molekül iken F süstitüentinin bağlı olduğu molekülde bağ açısı en düşüktür. C2-C3-C1 bağ açısı incelendiğinde Li ve SCH₃ süstitüentinin bağlı olduğu molekülde bağ açısı en yüksek iken F süstitüentinin bağlı olduğu moleküldeki bağ açısı en düşüktür. C3-C1-C2 bağ açılarına bakıldığında F süstitüentinin bağlı olduğu molekülün bağ açısı en yüksek iken Li bağlı süstitüentinin bağ açısı en düşüktür. C3-C1-R bağ açısı incelendiğinde OCH₃ süstitüentinin bağlı olduğu molekülde bağ açısı en yüksek iken OH süstitüentinin bağlı olduğu molekülde bağ açısı en düşüktür.

M=Ge için moleküllerin bağ açılarına bakıldığında Ge-C2-C3 arasındaki bağ açısının en yüksek olduğu molekül Li süstitüentinin olduğu molekül iken NH₂ süstitüentinin bağlı olduğu molekülde bağ açısı en düşüktür. C2-C3-Ge bağ açısı incelendiğinde Li süstitüentinin bağlı olduğu molekülde bağ açısı en yüksek iken OH süstitüentinin bağlı olduğu moleküldeki bağ açısı en düşüktür. C3-Ge-C2 bağ açılarına bakıldığında F süstitüentinin bağlı olduğu molekülün bağ açısı en yüksek iken Li bağlı süstitüentinin bağ açısı en düşüktür. C3-Ge-R bağ açısı incelendiğinde OCH₃ süstitüentinin bağlı olduğu molekülde bağ açısı en yüksek iken NH₂ süstitüentinin bağlı olduğu molekülde bağ açısı en düşüktür.

M=Si için moleküllerin bağ açılarına bakıldığında Si-C2-C3 arasındaki bağ açısının en yüksek olduğu molekül Li süstitüentinin olduğu molekül iken OH süstitüentinin bağlı olduğu molekülde bağ açısı en düşüktür. C2-C3-Si bağ açısı incelendiğinde Li süstitüentinin bağlı olduğu molekülde bağ açısı en yüksek iken OH süstitüentinin bağlı olduğu moleküldeki bağ açısı en düşüktür. C3-Si-C2 bağ açılarına bakıldığında F süstitüentinin bağlı olduğu molekülün bağ açısı en yüksek iken BH₂ ve SiMe₃ bağlı süstitüentinin bağ açısı en düşüktür. C3-Si-R bağ açısı incelendiğinde Li süstitüentinin bağlı olduğu molekülde bağ açısı en yüksek iken SCH₃ süstitüentinin bağlı olduğu molekülde bağ açısı en düşüktür.

Verilen bağ uzunlukları incelendiğinde bağlı olan süstitüentinin bağ uzunluğunu değiştirdiği gözlemlenmiştir.

M=C için moleküllerin bağ uzunlukları incelendiğinde C1-C2 bağ uzunluğunun en yüksek olduğu bileşik Li süstitüentinin bağlı olduğu bileşik iken SH süstitüentinin bağlı olduğu bileşik en düşük bağ uzunluğuna sahiptir. C2-C3 bağ

uzunluğu incelendiğinde bağ uzunluğunun en yüksek olduğu bileşik SH sübstitüentinin bağlı olduğu bileşik iken BH₂ sübstitüentinin bağlı olduğu bileşik en düşük bağ uzunluğuna sahiptir. C3-C1 bağ uzunluğu incelendiğinde bağ uzunluğunun en yüksek olduğu bileşik Li sübstitüentinin bağlı olduğu bileşik iken F sübstitüentinin bağlı olduğu bileşik en düşük bağ uzunluğuna sahiptir. C1-R bağ uzunluğu incelendiğinde bağ uzunluğunun en yüksek olduğu bileşik Li sübstitüentinin bağlı olduğu bileşik iken H sübstitüentinin bağlı olduğu bileşik en düşük bağ uzunluğuna sahiptir.

M=Ge için moleküllerin bağ uzunlukları incelendiğinde Ge-C2 bağ uzunluğunun en yüksek olduğu bileşik Li sübstitüentinin bağlı olduğu bileşik iken CH₃ sübstitüentinin bağlı olduğu bileşik en düşük bağ uzunluğuna sahiptir. C2-C3 bağ uzunluğu incelendiğinde bağ uzunluğunun en yüksek olduğu bileşik CF₃ ve CH₃ sübstitüentinin bağlı olduğu bileşik iken BH₂ ve Li sübstitüentinin bağlı olduğu bileşik en düşük bağ uzunluğuna sahiptir. C3-Ge bağ uzunluğu incelendiğinde bağ uzunluğunun en yüksek olduğu bileşik Li sübstitüentinin bağlı olduğu bileşik iken F sübstitüentinin bağlı olduğu bileşik en düşük bağ uzunluğuna sahiptir. Ge-R bağ uzunluğu incelendiğinde bağ uzunluğunun en yüksek olduğu bileşik Li sübstitüentinin bağlı olduğu bileşik iken H sübstitüentinin bağlı olduğu bileşik en düşük bağ uzunluğuna sahiptir.

M=Si için moleküllerin bağ uzunlukları incelendiğinde Si-C2 bağ uzunluğunun en yüksek olduğu bileşik Li sübstitüentinin bağlı olduğu bileşik iken F sübstitüentinin bağlı olduğu bileşik en düşük bağ uzunluğuna sahiptir. C2-C3 bağ uzunluğu incelendiğinde bağ uzunluğunun en yüksek olduğu bileşik F sübstitüentinin bağlı olduğu bileşik iken Li sübstitüentinin bağlı olduğu bileşik en düşük bağ uzunluğuna sahiptir. C3-Si bağ uzunluğu incelendiğinde bağ uzunluğunun en yüksek olduğu bileşik Li sübstitüentinin bağlı olduğu bileşik iken F sübstitüentinin bağlı olduğu bileşik en düşük bağ uzunluğuna sahiptir. Si-R bağ uzunluğu incelendiğinde bağ uzunluğunun en yüksek olduğu bileşik Li sübstitüentinin bağlı olduğu bileşik iken H sübstitüentinin bağlı olduğu bileşik en düşük bağ uzunluğuna sahiptir.

Optimize edilen moleküller aynı teori seviyesinde nmr=giao komutuyla NICS değerleri halka seviyesinde, halka düzleminin 0,5Å, 1Å, 1,5Å, ve 2Å üzerinde hesaplanmıştır. Hesaplanan NICS değerleri tablo 4.28'de verilmiştir.

Tablo 4.28: B3LYP/6-311+G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan siklopropenyum iyonu ve türevlerinin NICS değerleri.

R	M=C					M=Ge					M=Si				
	NICS(0)	NICS(0,5)	NICS(1)	NICS(1,5)	NICS(2)	NICS(0)	NICS(0,5)	NICS(1)	NICS(1,5)	NICS(2)	NICS(0)	NICS(0,5)	NICS(1)	NICS(1,5)	NICS(2)
BeH	-22,2767	-29,1942	-15,9169	-6,8282	-3,2561	-17,8981	-19,4291	-12,1107	-5,7315	-2,8546	-19,0221	-21,3479	-12,8945	-5,8864	-2,8420
BF ₂	-24,0788	-29,2962	-15,0870	-6,2086	-2,9055	-17,0019	-18,6177	-11,2706	-5,0591	-2,4194	-19,5467	-21,2030	-12,2117	-5,2731	-2,4198
BH ₂	-24,0853	-28,4454	-14,0696	-5,5197	-2,4555	-16,1360	-17,8214	-10,6282	-4,5942	-2,0736	-18,2616	-20,3342	-11,6711	-4,8897	-2,1272
Br	-22,3408	-26,8368	-13,1551	-5,2353	-2,4574	-10,4622	-13,1801	-7,4760	-2,5988	-0,8792	-17,6708	-18,6807	-9,5856	-3,4104	-1,2662
CF ₃	-24,8816	-28,8234	-14,3363	-5,8205	-2,7248	-14,0463	-15,8571	-9,1526	-3,6375	-1,5128	-19,3579	-20,1799	-10,7562	-4,1634	-1,7090
CH ₃	-23,1858	-28,1966	-14,3526	-5,8947	-2,7845	-13,9957	-16,7746	-10,4423	-4,5093	-2,0107	-18,0254	-19,9917	-11,3199	-4,6258	-1,9895
Cl	-23,3354	-27,0323	-12,9837	-5,1087	-2,3904	-10,5040	-12,9070	-7,0066	-2,2322	-0,6474	-18,5361	-18,9774	-9,4251	-3,2282	-1,1439
CN	-25,0010	-28,0793	-13,7332	-5,5999	-2,6404	-14,8055	-16,1611	-9,0606	-3,5233	-1,4334	-20,0554	-20,4235	-10,6412	-4,0526	-1,6440
F	-26,3381	-27,5969	-12,3183	-4,5853	-2,0308	-9,6510	-11,1873	-4,9888	-0,7265	0,3327	-20,4662	-19,1884	-8,4065	-2,3053	-0,5141
H	-22,9336	-28,6034	-14,6912	-6,0890	-2,8835	-14,3162	-16,5375	-10,1439	-4,3514	-1,9396	-18,7620	-20,4233	-11,3901	-4,6613	-2,0420
Li	-19,7271	-28,7457	-16,5533	-7,2374	-3,4539	-16,9163	-19,3797	-13,0301	-6,5921	-3,3974	-17,0458	-20,8775	-13,6827	-6,6486	-3,3277
NH ₂	-27,0940	-27,6404	-13,4117	-5,0211	-2,1350	-10,6196	-13,6939	-8,0822	-2,9356	-1,0322	-16,8334	-18,2112	-9,5019	-3,3169	-1,1443
NO ₂	-27,6780	-27,4655	-12,0726	-4,4766	-1,9685	-11,6973	-12,6073	-6,1710	-1,7227	-0,3710	-20,8694	-19,5374	-9,0946	-2,9730	-0,9782
OCH ₃	-25,6667	-27,3971	-15,8906	-5,2316	-1,7959	-10,2021	-12,4652	-6,5651	-1,8930	-0,3936	-18,4380	-16,6709	-7,4689	-2,1026	-0,4598
OH	-26,3835	-29,0021	-13,6507	-5,1183	-2,2146	-10,0123	-15,3171	-8,3235	-2,3974	-0,5172	-19,0352	-21,3072	-10,2147	-3,0820	-0,8395
Ph	-22,9132	-24,8845	-11,5859	-4,5259	-2,1692	-13,0038	-14,3226	-8,5013	-3,5471	-1,5256	-17,5176	-17,8071	-9,5827	-3,7038	-1,4613
SCH ₃	-24,4107	-23,7751	-18,8854	-7,4596	-2,5242	-12,0194	-14,4804	-8,4937	-3,3456	-1,3582	-17,8389	-19,0848	-10,1631	-3,8974	-1,5848
SH	-24,4863	-27,7984	-14,1877	-5,5361	-2,4682	-12,4169	-14,7783	-8,5515	-3,3143	-1,3297	-18,3743	-19,4431	-10,2574	-3,9017	-1,5848
SH ₃	-21,6511	-28,4300	-15,2876	-6,4617	-3,0826	-15,3770	-18,0017	-11,5823	-5,4263	-2,6393	-18,6725	-18,0813	-9,0759	-4,0801	-2,0497
SiMe ₃	-21,7891	-28,3479	-15,3805	-6,5929	-3,2088	-15,9312	-17,9312	-11,8860	-5,7844	-2,8907	-17,1686	-20,4366	-12,7733	-5,8725	-2,8197
t-bü	-23,5654	-28,6370	-14,6348	-6,0027	-2,8052	-13,4833	-16,2407	-10,3139	-4,5892	-2,1061	-17,7285	-20,1541	-11,5749	-4,7732	-2,0591

M=C için NICS değerleri incelendiğinde halka düzleminde en aromatik olan bileşiğin NO₂ süstitüenti bağlı olan molekül en aromatik olduğu tespit edilmiştir. Halka düzleminin 0,5 Å üzerinde hesaplanan NICS değerleri incelendiğinde BF₂ süstitüentinin bağlı olduğu molekülün en aromatik bileşik olduğu sonucuna varılmıştır. Halka düzleminin 1 Å üzerinde hesaplanan NICS değeri incelendiğinde SiCH₃ süstitüentinin bağlı olduğu molekül en aromatiktir. Halka düzleminin 1,5 Å üzerinde yapılan NICS hesabı incelendiğinde SCH₃ süstitüentinin bağlı olduğu molekülün en aromatik olduğu belirlenmiştir. Halka düzleminin 2 Å üzerinde yapılan NICS hesabı incelendiğinde Li süstitüentinin bağlı olduğu molekülün en aromatik olduğu belirlenmiştir.

M=Ge için NICS değerleri incelendiğinde halka düzleminde en aromatik olan bileşiğin BeH süstitüenti bağlı olan molekül en aromatik olduğu tespit edilmiştir. Halka düzleminin 0,5 Å üzerinde hesaplanan NICS değerleri incelendiğinde BeH süstitüentinin bağlı olduğu molekülün en aromatik bileşik olduğu sonucuna varılmıştır. Halka düzleminin 1 Å üzerinde hesaplanan NICS değeri incelendiğinde Li süstitüentinin bağlı olduğu molekül en aromatiktir. Halka düzleminin 1,5 Å üzerinde yapılan NICS hesabı incelendiğinde SiMe₃ süstitüentinin bağlı olduğu molekülün en aromatik olduğu belirlenmiştir. Halka düzleminin 2 Å üzerinde yapılan NICS hesabı incelendiğinde Li süstitüentinin bağlı olduğu molekülün en aromatik olduğu belirlenmiştir.

M=Si için NICS değerleri incelendiğinde halka düzleminde en aromatik olan bileşiğin NO₂ süstitüenti bağlı olan molekül en aromatik olduğu tespit edilmiştir. Halka düzleminin 0,5 Å üzerinde hesaplanan NICS değerleri incelendiğinde BeH süstitüentinin bağlı olduğu molekülün en aromatik bileşik olduğu sonucuna varılmıştır. Halka düzleminin 1 Å üzerinde hesaplanan NICS değeri incelendiğinde BeH süstitüentinin bağlı olduğu molekül en aromatiktir. Halka düzleminin 1,5 Å üzerinde yapılan NICS hesabı incelendiğinde Li süstitüentinin bağlı olduğu molekülün en aromatik olduğu belirlenmiştir. Halka düzleminin 2 Å üzerinde yapılan NICS hesabı incelendiğinde Li süstitüentinin bağlı olduğu molekülün en aromatik olduğu belirlenmiştir.

Tabloda verilen NICS değerlerine göre tüm moleküllerin aromatik yapıda olduğunu söylemek mümkündür. Bazı süstitüentlerin bağlı olduğu moleküllerde

halka düzleminin 2Å üzerinde dekolizasyonun etkisini kaybetmesi nedeniyle aromatik olmadığı gözlemlenmiştir. Hesaplanan NICS değerlerine göre bağlı olan süstitüentin molekülün aromatik karakterini değiştirmediği sonucuna ulaşılmıştır. Bağlı olan süstitüentin sayısal olarak aromatiklik değerine etki etmektedir. NICS değerlerini kendi aralarında korele edildiğinde elde edilen regresyon katsayıları tablo 4.29’da verilmiştir.

Tablo 4.29: Siklopropenyum iyonu ve türevlerinin NICS değerlerinin korelasyonlarının regresyon katsayıları.

	M=C R ²	M=Ge R ²	M=Si R ²
NICS(0)-NICS(0,5)	0,0114	0,8763	0,0456
NICS(0)-NICS(1)	0,1486	0,8179	0,0773
NICS(0)-NICS(1,5)	0,4085	0,8276	0,1226
NICS(0)-NICS(2)	0,6478	0,8368	0,1223
NICS(0,5)-NICS(1)	0,0011	0,9582	0,6553
NICS(0,5)-NICS(1,5)	0,0152	0,9099	0,4383
NICS(0,5)-NICS(2)	0,1998	0,8868	0,3509
NICS(1)-NICS(1,5)	0,8176	0,9834	0,9257
NICS(1)-NICS(2)	0,2714	0,9664	0,8465
NICS(1,5)-NICS(2)	0,6759	0,9966	0,9828

M=C için korelasyon yapıldığında en yüksek regresyon katsayısının NICS(1)-NICS(1,5) arasında yapılan korelasyonda olduğu gözlemlenmiştir. Diğer düzlemlerde yapılan NICS değerlerinin korelasyonun kötü olmasının tek nedeni olabilir. Halka düzlemindeki kimyasal kaymanın halka düzleminde uzaklaşıldığında uyumlu olarak kimyasal kaymanın düşmesi beklenir. Ancak halka düzleminde uzaklaşıldıkça siklopropenyum iyonu ve türevleri için kimyasal kayma değeri uyumlu bir şekilde azalmamaktadır.

M=Ge için korelasyon yapıldığında en yüksek regresyon katsayısının NICS(1,5)-NICS(2) arasında yapılan korelasyonda olduğu gözlemlenmiştir. Diğer düzlemlerde yapılan NICS değerlerinin korelasyonlarını kötü olmadığını söylemek mümkündür.

M=Si için korelasyon yapıldığında en yüksek regresyon katsayısının NICS(1,5)-NICS(2) arasında yapılan korelasyonda olduğu gözlemlenmiştir. Halka düzlemindeki kimyasal kayma değerinin halka düzleminde uzaklaşıldıkça uyumlu bir şekilde düşmesi beklenir. Bu durumun tam aksine bir durum gözlenmiştir.

Optimize edilen moleküldeki atomların yük ayrımından faydalanarak sEDA ve pEDA değerleri hesaplanarak tablo 4.30’de verilmiştir.

Tablo 4.30: Siklopropenyum iyonu ve türevleri için sEDA pEDA değerleri.

R	M=C		M=Ge		M=Si	
	pEDA	sEDA	pEDA	sEDA	pEDA	sEDA
BeH	-0,00435	0,47232	0,00023	0,62356	0,00069	0,65042
BF ₂	0,02054	0,11963	0,00947	0,21279	0,01058	0,49181
BH ₂	0,10375	0,07203	0,03141	0,11000	0,03552	0,13503
Br	0,22180	-0,11700	0,12718	-0,16403	0,14720	-0,14198
CF ₃	0,03135	-0,15744	0,01507	-0,03879	0,01914	-0,08637
CH ₃	0,09032	-0,22481	0,02818	-0,19685	0,03745	-0,24141
Cl	0,22183	-0,21300	0,11312	-0,28094	0,13332	-0,25875
CN	0,11483	-0,23253	0,0442	-0,32277	0,31939	-0,3061
F	0,14725	-0,63712	0,06163	-0,62069	0,07644	-0,61679
Li	-0,00118	0,57648	0,00084	0,83052	0,00151	0,8711
NH ₂	0,36668	-0,49828	0,02039	-0,38078	0,02310	-0,43165
NO ₂	1,42488	-1,69180	0,99604	-0,91198	0,92874	-1,0553
OCH ₃	0,28506	-0,59250	0,12205	-0,55136	0,14506	-0,61745
OH	0,25198	-0,57493	0,06184	-0,53174	0,10136	-0,59145
Ph	0,26071	-0,30331	0,11336	-0,29187	0,13490	-0,33289
SCH ₃	0,38516	-0,13266	0,19607	-0,12524	0,22413	-0,13794
SH	0,33999	-0,12878	0,17456	-0,11086	0,19924	-0,13866
SiH ₃	0,03735	0,19264	0,01461	0,29128	0,01714	0,2978
SiMe ₃	0,03809	0,21022	0,01225	0,37457	0,01550	0,37124
t-bü	0,08757	-0,24109	0,01751	-0,08349	0,02887	-0,22199

Tablo 4.30’de verilen sEDA pEDA değerlerine bakılarak bağlı olan sübstitüentin hangi bağ üzerinden halkaya elektron verici veya elektron çekici olduğunu söylemek mümkündür. pEDA değerleri negatif çıkan moleküllerde sübstitüent pi bağı üzerinden halkadan elektron çekici iken, pozitif olanlar moleküllerde sübstitüent pi bağı üzerinden halkaya elektron vericidir. sEDA değerlerine bakıldığında sEDA değeri negatif çıkan moleküllerde sübstitüent sigma bağı üzerinden halkadan elektron çekici iken sEDA değeri pozitif çıkan moleküller sübstitüent sigma bağları üzerinden halkaya elektron vericidir. Bu durumda M=C için BeH ve Li sübstitüentleri halkadan pi bağları üzerinden halkadan elektron çekici iken diğer sübstitüentler pi bağı üzerinden halkaya elektron vericidir. M=Ge ve Si için tüm sübstitüentler pi bağları üzerinden halkaya elektron vericidir. M=C, Ge ve Si için BeH, BF₂, BH₂, Li, SiH₃ ve SiMe₃ sübstitüentleri sigma bağları üzerinden halkaya elektron verici iken diğer sübstitüentler sigma bağları üzerinden elektron çekicidir.

Tabloda verilen sEDA pEDA değerlerine göre yapılan korelasyon tablo 4.31’de verilmiştir.

Tablo 4.31: Siklopropenyum iyonunun ve türevlerinin korelasyonu sonucunda regrasyon katsayıları.

	M=C R ²	M=Ge R ²	M=Si R ²
pEDA-sEDA	0,7137	0,2961	0,3689

sEDA-pEDA korelasyonu sonucunda elde edilen regrasyon katsayılarına göre en iyi yük ayrımının M=C olan moleküllerinde olduğu söylemek mümkündür.

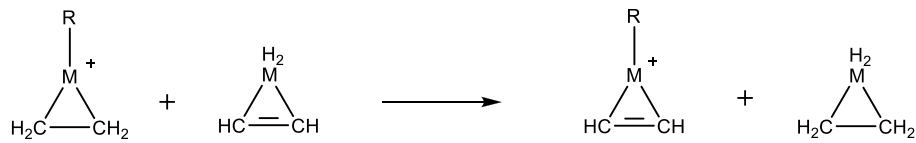
NICS değerleri ile pEDA değerlerinin korelasyonu sonucundaki regrasyon katsayıları tablo 4.32’de verilmiştir.

Tablo 4.32: NICS-pEDA korelasyonlarının regrasyon katsayıları.

	M=C R ²	M=Ge R ²	M=Si R ²
NICS(0) – pEDA	0,3532	0,0918	0,2776
NICS(0,5) – pEDA	0,1024	0,1947	0,0136
NICS(1) – pEDA	0,1001	0,2232	0,1117
NICS(1,5) – pEDA	0,1800	0,1935	0,1360
NICS(2) – pEDA	0,3005	0,1735	0,1246

Tablodaki regrasyon katsayılarının kötü çıkması halkadaki delokalizasyonun yanlış ölçülmesine veya yük ayrımının iyi olmamasına bağlıdır. pEDA değerlerinin korelasyonunda regrasyon katsayıları kötü bunun aksine NICS değerlerinin bazılarında uyum görülmesi sonucunda yük ayrımının kötü olduğunu söylemek daha doğru olur.

Aromatikliğin ölçülme yöntemlerinden biri olan aromatik kararlılık enerjisi (ASE) hesaplamak için izodesmik bir reaksiyon tasarlanmıştır. Tasarlanan izodesmik reaksiyon grafik 4.8’de verilmiştir.



Grafik 4.8: Siklopropenyum ve türevleri için izodesmik reaksiyon.

Yukarıda verilen izodesmik reaksiyon sonucunda aromatik kararlılık enerjisi (ASE) hesaplanmıştır. Hesaplanan ASE değerleri Tablo 4.33’te verilmiştir.

Tablo 4.33: Siklopropenyum iyonu ve türevlerinin ASE değerleri.

	M=C	M=Ge	M=Si
R	ASE	ASE	ASE
BeH	55,32718	13,62220	14,76994
BF ₂	52,81334	11,94924	12,90683
BH ₂	43,53357	9,32557	10,99227
Br	39,94479	7,363947	8,182861
CF ₃	52,48515	11,17801	11,39325
CH ₃	46,10515	12,46506	12,63261
Cl	40,12175	6,853146	7,801329
CN	45,28624	8,619615	9,676358
F	40,77625	4,61541	5,995954
H	54,63503	11,94924	12,5071
Li	53,03862	15,66792	16,60983
NH ₂	77,41087	-4,37444	-2,41156
NO ₂	43,44133	14,61306	7,776855
OCH ₃	30,70895	5,797657	6,307204
OH	33,75179	2,706494	5,518411
Ph	33,07470	9,843279	9,720285
SCH ₃	29,13199	3,527917	6,920291
SH	32,31916	6,797297	7,214597
SiH ₃	51,53194	13,69876	14,34699
SiMe ₃	50,39299	14,90109	15,33031
t-bü	12,16322	13,54941	13,3166

İzodesmik reaksiyon sonucunda hesaplanan ASE değerleri pEDA ve NICS ile korelasyon edilmiştir. Korelasyon sonucunda elde edilen regrasyon katsayıları tablo 4.34'da verilmiştir.

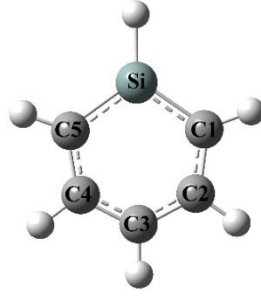
Tablo 4.34: ASE değerleriyle NICS ve pEDA değerlerinin korelasyonu sonucunda regrasyon katsayıları.

	M=C	M=Ge	M=Si
	R ²	R ²	R ²
NICS(0) - ASE	0,002	0,4997	0,0014
NICS(0,5) - ASE	0,1201	0,3594	0,2375
NICS(1) - ASE	0,0005	0,356	0,4473
NICS(1,5) - ASE	0,0127	0,3962	0,6072
NICS(2) - ASE	0,0785	0,4182	0,6525
pEDA - ASE	0,0334	0,0146	0,0656

ASE değerleri ile NICS değerlerinin korelasyonu sonucunda regrasyon katsayılarının düşük çıkması sonucunda kimyasal kayma değerinin tam olarak ölçülememesini söylemek mümkündür. ASE değerleri ile pEDA değerlerinin korelasyonu sonucunda regrasyon katsayılarının düşük çıkması ise yük ayrımının iyi olmamasından kaynaklanır.

4.4 Silabenzen Türevleri

Benzenin hetero analogları ile ilgili çok sayıda deneysel ve teorik çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalardan biriside Silabenzendir. Silabenzenin yapısal ve elektronik özellikleri dikkat çekici olduğundan bir çok çalışmaya neden olmuştur. Silabenzenin molekül yapısı şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.5: Silabenzenin molekül yapısı.

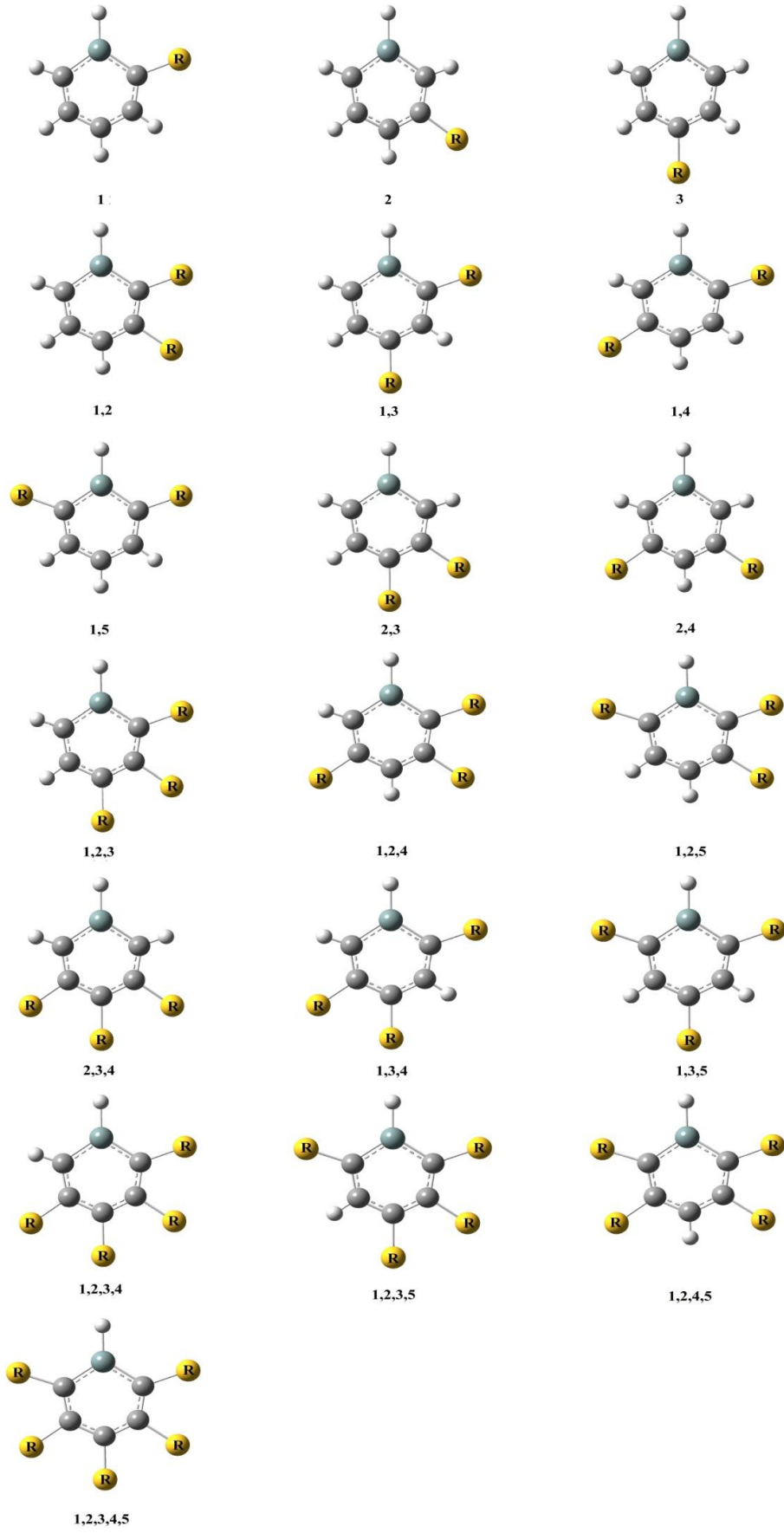
Benzen ile benzer özellikleri olmasına rağmen daha zayıf bir bağ içerdiği bilinmektedir. Silabenzen için yapılan çalışmalarda deneysel veriler yetersizdir. Bu çalışmada silabenzen ve türevlerinin aromatikliği çalışılmıştır. Sübstitüent olarak Si(CH₃)₃ kullanılmıştır. Yapılan hesaplamalar için literatürde en yaygın olarak kullanılan DFT yöntemlerinden B3LYP/6-311+G(d,p) kullanılmıştır. Silabenzenin hayali olarak hazırlanan türevlerinin molekül yapısı Şekil 4.6'da verilmiştir. Silabenzen ve türevlerinin bağ açıları ve bağ uzunlukları tablo 4.35-4.36'da verilmiştir. Verilen tanlolar incelendiğinde sübstitürentin bağ açısına ve bağ uzunluğuna etki ettiği gözlemlenmiştir.

Tablo 4.35: B3LYP/6-311+G(d,p) silabenzen molekülünün ve türevlerinin bağ uzunlukları.

	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5	C5-Si	Si-C1	C1-R	C2-R	C3-R	C4-R	C5-R
Silabenzen	1.398	1.401	1.401	1.398	1.770	1.770	-	-	-	-	-
1	1.409	1.401	1.401	1.397	1.770	1.778	1.887	-	-	-	-
2	1.407	1.411	1.401	1.398	1.768	1.772	-	1.908	-	-	-
3	1.397	1.413	1.410	1.399	1.767	1.769	-	-	1.897	-	-
1,2	1.434	1.413	1.405	1.389	1.768	1.785	1.903	1.932	-	-	-
1,3	1.410	1.411	1.412	1.396	1.769	1.774	1.886	-	1.897	-	-
1,4	1.409	1.401	1.411	1.405	1.771	1.776	1.886	-	-	1.908	-
1,5	1.410	1.399	1.403	1.406	1.781	1.774	1.884	-	-	-	1.887
2,3	1.411	1.436	1.419	1.399	1.758	1.766	-	1.933	1.919	-	-
2,4	1.407	1.412	1.412	1.407	1.769	1.769	-	1.909	-	1.909	-
1,2,3	1.432	1.437	1.417	1.394	1.758	1.784	1.909	1.941	1.921	-	-
1,2,4	1.435	1.414	1.416	1.398	1.768	1.783	1.902	1.931	-	1.909	-
1,2,5	1.433	1.413	1.405	1.400	1.776	1.785	1.902	1.931	-	-	1.886
2,3,4	1.406	1.443	1.433	1.411	1.760	1.767	-	1.939	1.922	1.932	-
1,3,4	1.413	1.418	1.438	1.408	1.768	1.762	1.884	-	1.920	1.933	-
1,3,5	1.410	1.411	1.413	1.407	1.776	1.774	1.885	-	1.898	-	1.885
1,2,3,4	1.420	1.451	1.428	1.411	1.755	1.785	1.906	1.951	1.930	1.931	-
1,2,4,5	1.425	1.418	1.418	1.425	1.782	1.782	1.902	1.932	-	1.932	1.902
1,2,3,5	1.427	1.439	1.415	1.408	1.763	1.786	1.906	1.941	1.922	-	1.882
1,2,3,4,5	1.435	1.443	1.449	1.426	1.776	1.768	1.897	1.946	1.937	1.951	1.896

Tablo 4.36: B3LYP/6-311+G(d,p) silabenzen molekülünün ve türevlerinin bağ açıları.

	C1-C2-C3	C2-C3-C4	C3-C4-C5	C4-C5-Si	C5-Si-C1	Si-C1-C2	Si-C1-R	C1-C2-R	C2-C3-R	C3-C4-R	C4-C5-R
Silabenzen	125.7	125.2	125.7	116.8	109.6	116.8	-	-	-	-	-
1	127.4	125.5	125.3	116.1	111.8	113.7	124.8	-	-	-	-
2	122.7	126.8	126.0	116.2	109.7	118.4	-	120.0	-	-	-
3	127.4	122.2	127.2	116.9	109.2	116.8	-	-	117.6	-	-
1,2	123.1	128.7	125.5	114.7	113.2	114.5	115.4	125.8	-	-	-
1,3	129.1	122.4	126.8	116.4	111.2	113.8	126.2	-	117.4	-	-
1,4	127.6	127.1	122.3	117.7	111.9	113.1	125.3	-	-	117.4	-
1,5	127.0	125.7	127.0	113.2	113.7	113.1	125.1	-	-	-	119.9
2,3	122.3	122.2	130.0	115.6	108.3	121.3	-	110.4	126.8	-	-
2,4	123.0	128.3	123.0	117.8	109.8	117.8	-	119.7	-	117.1	-
1,2,3	123.1	123.6	128.8	113.7	112.2	115.7	113.0	117.6	127.4	-	-
1,2,4	123.4	130.2	122.5	116.4	113.3	115.6	125.3	-	-	117.2	-
1,2,5	122.7	129.0	127.2	111.6	115.3	113.9	116.0	126.1	-	-	122.3
2,3,4	124.0	122.4	124.4	118.9	107.7	119.2	-	112.1	116.9	124.4	-
1,3,4	131.6	122.5	121.9	120.7	110.4	127.2	-	-	111.2	127.4	-
1,3,5	128.7	122.6	128.5	113.5	113.2	113.3	126.7	-	117.3	-	119.8
1,2,3,4	124.6	123.3	123.8	117.3	111.1	114.4	115.5	119.2	114.5	125.1	-
1,2,3,5	122.6	123.8	130.4	110.7	114.2	115.0	113.5	118.1	127.0	-	121.1
1,2,4,5	122.9	132.0	122.9	112.4	116.9	112.4	116.3	125.6	-	111.3	131.0
1,2,3,4,5	122.5	124.1	121.6	111.6	113.8	110.8	119.7	110.8	116.7	123.4	130.5



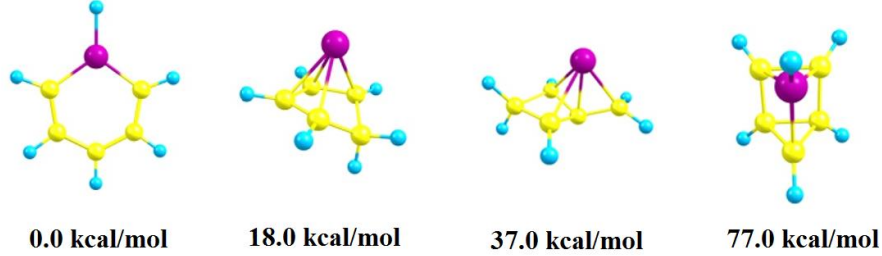
Şekil 4.6: Silabenzene bağlanan süstitütentlerin konumlarının gösterimi ($R=Si(CH_3)_3$).

Halkayı oluşturan atomlar arasındaki bağ açıları incelenmiştir (Şekil 4.6). C1-C2-C3 atomları arasındaki bağ açısına bakıldığında en büyük bağ açısına sahip olan molekül 1,3,4 numaralı molekül iken 1,2,3,4,5 numaralı molekülün bağ açısı en küçüktür. C2-C3-C4 atomları arasındaki bağ açısına bakıldığında en büyük bağ açısına sahip olan molekül 1,2,4 numaralı molekül iken 3 ve 2,3 numaralı molekülün bağ açısı en küçüktür. C3-C4-C5 atomları arasındaki bağ açısına bakıldığında en büyük bağ açısına sahip olan molekül 1,2,3,5 numaralı molekül iken 1,2,3,4,5 numaralı molekülün bağ açısı en küçüktür. C4-C5-Si atomları arasındaki bağ açısına bakıldığında en büyük bağ açısına sahip olan molekül 1,3,4 numaralı molekül iken 1,2,3,5 numaralı molekülün bağ açısı en küçüktür. C5-Si-C1 atomları arasındaki bağ açısına bakıldığında en büyük bağ açısına sahip olan molekül 1,2,4,5 numaralı molekül iken 2,3,4 numaralı molekülün bağ açısı en küçüktür. Si-C1-C2 atomları arasındaki bağ açısına bakıldığında en büyük bağ açısına sahip olan molekül 1,3,4 numaralı molekül iken 1,2,3,4,5 numaralı molekülün bağ açısı en küçüktür.

Halkayı oluşturan atomlar arasındaki bağ uzunlukları incelenmiştir. C1-C2 atomları arasındaki bağ uzunluklarına bakıldığında en büyük bağ uzunluğuna sahip olan molekül 1,2,3,4,5 ve 1,2,4 numaralı molekül iken 3 numaralı molekülün bağ uzunluğu en küçüktür. C2-C3 atomları arasındaki bağ uzunluklarına bakıldığında en büyük bağ uzunluğuna sahip olan molekül 1,2,3,4 numaralı molekül iken 1,5 numaralı molekülün bağ uzunluğu en küçüktür. C3-C4 atomları arasındaki bağ uzunluklarına bakıldığında en büyük bağ uzunluğuna sahip olan molekül 1,2,3,4,5 numaralı molekül iken silabenzen, 1 ve 2 numaralı molekülün bağ uzunluğu en küçüktür. C4-C5 atomları arasındaki bağ uzunluklarına bakıldığında en büyük bağ uzunluğuna sahip olan molekül 1,2,3,4,5 numaralı molekül iken 1,2 numaralı molekülün bağ uzunluğu en küçüktür. C5-Si atomları arasındaki bağ uzunluklarına bakıldığında en büyük bağ uzunluğuna sahip olan molekül 1,2,4,5 numaralı molekül iken 1,2,3,4 numaralı molekülün bağ uzunluğu en küçüktür. Si-C1 atomları arasındaki bağ uzunluklarına bakıldığında en büyük bağ uzunluğuna sahip olan molekül 1,2,3,5 numaralı molekül iken 1,3,4 numaralı molekülün bağ uzunluğu en küçüktür.

Yapılan optimizasyon sonucunda bazı moleküllerin düzlemsel olmadıkları gözlemlenmiştir. Alexander S. Ivanov ve arkadaşlarının yayınladıkları makalede silabenzenin konformasyonlarının enerjileri irdelenmiştir [80]. Şekil 4.7’de verilen

enerjilere bakıldığında en kararlı geometrisinin düzlemsel olduğunu kanıtlamışlardır. Bu durumda düzlemsel olmayan yapıların sonuçları korelasyonun kötü çıkmasına neden olabilir.



Şekil 4.7: Silabenzen konformasyonları ve enerjileri.

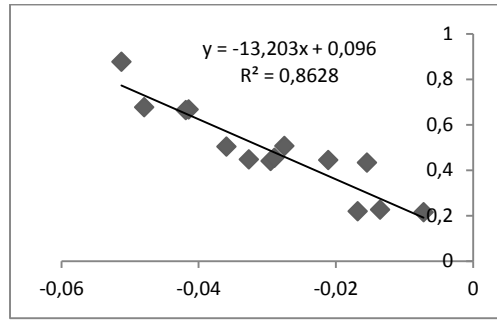
Silabenzen ve türevlerinin NICS, sEDA ve pEDA değerleri tablo 5.39’da verilmiştir. Yapılan NICS hesaplamaları sonucunda silabenzenin türevlerine göre daha aromatik olduğunu söylemek mümkündür. Süstitüent olarak Si(CH₃)₃ kullanılmıştır. Optimizasyon sonucunda düzlemsel olmayan moleküller sırasıyla 1,2,3/ 2,3,4/ 1,2,3,4/ 1,2,3,5/ 1,2,3,4,5’dir. Yapılan NICS hesaplamalarına göre halka düzleminde ve halka

Tablo 4.37: Silabenzen ve türevlerinin NICS, sEDA ve pEDA değerleri.

	NICS(0)	NICS(0,5)	NICS(1)	NICS(1,5)	NICS(2)	pEDA	sEDA
Silabenzen	-7,8275	-8,7846	-8,8178	-6,8703	-4,6700	-	-
1	-6,9993	-8,0590	-8,3709	-6,6937	-4,6271	-0,01357	0,22698
2	-7,1807	-8,2937	-8,6018	-6,8766	-4,7698	-0,00719	0,21595
3	-7,3439	-8,4720	-8,7183	-6,8772	-4,7100	-0,01683	0,21901
1,2	-6,4740	-7,7828	-8,3830	-6,6927	-4,5564	-0,0295	0,44068
1,3	-6,6695	-7,7877	-8,2670	6,8183	-4,8581	-0,0327	0,44753
1,4	-6,4960	-7,8027	-8,3629	-6,8246	-4,7950	-0,02113	0,44439
1,5	-6,4085	-7,5064	-8,0217	-6,6435	-4,7318	-0,02895	0,45525
2,3	-6,6871	-7,9550	-8,5316	-6,9371	4,8537	-0,02753	0,50675
2,4	-6,6814	-7,9986	-8,5642	-6,9385	-4,8690	-0,01549	0,43287
1,2,3	-6,0071	-7,6040	-8,3245	-6,7184	-4,6250	0,02104	0,61663
1,2,4	-5,9549	-7,4593	-8,2476	-6,6599	-4,5746	-0,03594	0,50334
1,2,5	-5,7914	-7,1276	-7,9349	-6,5970	-4,6788	-0,04147	0,66655
2,3,4	-6,1680	-8,4884	-9,1439	-7,1439	-4,8527	0,10610	0,53752
1,3,4	-5,9821	-7,2972	-8,1200	-6,7471	-4,7735	-0,04187	0,66443
1,3,5	-6,1887	-7,3993	-8,0259	-6,6340	-4,7167	-0,04796	0,67633
1,2,3,4	-4,9056	-7,2613	-8,2985	-6,7690	-4,7555	0,05119	0,81518
1,2,3,5	-5,5367	-7,3608	-8,1448	-6,5647	-4,5413	0,00101	0,85117
1,2,4,5	-5,2447	-6,8282	-7,9053	-6,6613	-4,7782	-0,05129	0,87627
1,2,3,4,5	-6,3639	-7,4356	-8,1801	-6,7807	-4,9448	0,16896	0,96325

düzleminin 0,5 Å üzerinde en aromatik bileşikler sila benzen iken, halka düzleminin 1 ve 1,5 Å üzerinde en aromatik yapı 2,3,4 numaralı bileşiktir. Halka düzleminin 2 Å üzerinde ise en aromatik yapı 1,2,3,4,5 numaralı moleküldür. Optimizasyon işleminden sonucunda düzlemsel olan moleküllere bağlı olan süstitüentler halkadan pi bağları üzerinden elektron çekicidir. Optimizasyon işleminden sonucunda düzlemsel olan moleküllere bağlı olan süstitüentler halkaya sigma bağları üzerinden elektron verici olduğu sonucuna varılmıştır.

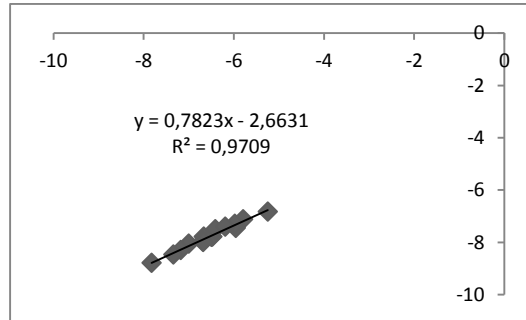
Düzlemsel olan moleküllerin için sEDA-pEDA korelasyonu yapılmıştır. Korelasyon grafik 4.9'da verilmiştir.



Grafik 4.9: Silabenzen türevleri için sEDA-pEDA korelasyonu.

sEDA-pEDA korelasyonu sonucunda regresyon katsayısı 0,8628'dir. Bu durumda yük ayrımın iyi olduğunu söylemek mümkündür. Ancak düzlemsel olmayan yani daha kararlı yapıları olduğu düşünülen moleküller korelasyona katıldığında 0,1298'dir.

Optimizasyon sonucunda düzlemsel olan moleküllerin NICS(0)-NICS(0,5) korelasyonu sonucunda regresyon katsayısı 0,9709'dur.



Grafik 4.10: Silabenzen ve düzlemsel olan silabenzen türevlerinin NICS(0)-NICS(0,5) korelasyonu.

Ancak korelasyona düzlemsel olmayan moleküllerin NICS değerleri katılırsa regresyon katsayısı 0,6298'dir. Düzlemsel olmayan moleküllerin NICS sonucunda aromatik olmasına rağmen düzlemsel olan moleküllerle uyumlu olmadığı gözlemlenmiştir.

Halka düzleminde ve düzlem üzerinde bulunan NICS değerleri için tüm korelasyonların regresyon katsayıları tablo 4.38'de verilmiştir.

Tablo 4.38: NICS değerlerinin korelasyonu sonucunda regresyon katsayısı.

	R ²
NICS(0)-NICS(0,5)	0,9709
NICS(0)-NICS(1)	0,7967
NICS(0)-NICS(1,5)	0,4382
NICS(0)-NICS(2)	0,00003
NICS(0,5)-NICS(1)	0,9099
NICS(0,5)-NICS(1,5)	0,5270
NICS(0,5)-NICS(2)	0,0001
NICS(1)-NICS(1,5)	0,6926
NICS(1)-NICS(2)	0,0240
NICS(1,5)-NICS(2)	0,3313

Regresyon katsayılarına bakıldığında NICS(2) değerlerinin diğer düzlemlerde ölçülen NICS değerleri ile uyumsuz olduğu görülmektedir. Halka düzleminin 2 Å üzerinde olan dekolizasyonun etkisini kaybetmesi ile kimyasal kayma değeri ölçülemediği söylenebilir.

Optimizasyon sonucunda düzlemsel olan moleküllerin pEDA ve NICS değerlerinin korelasyonun regresyon katsayıları tablo 4.39'da verilmiştir.

Tablo 4.39: Düzlemsel olarak belirlenen silabenzen türevlerinin NICS-pEDA korelasyonu sonucunda regresyon katsayıları.

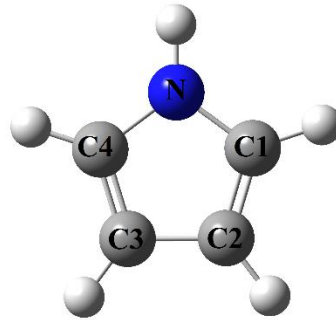
	R ²
NICS(0)-pEDA	0,8171
NICS(0,5)- pEDA	0,7132
NICS(1)- pEDA	0,4189
NICS(1,5)- pEDA	0,0083

Tabloda verilen regresyon katsayılarına göre NICS(0)-pEDA korelasyonu en iyi sonucu vermiştir. Halka düzleminde yukarı çıkıldıkça dekolizasyonun etkisinin azalması ile kimyasal kayma değerinin tam ölçülememesinden dolayı korelasyonlardaki regresyon katsayısı düşmektedir.

4.5 Pirol, Furan ve Tiyofen Türevleri

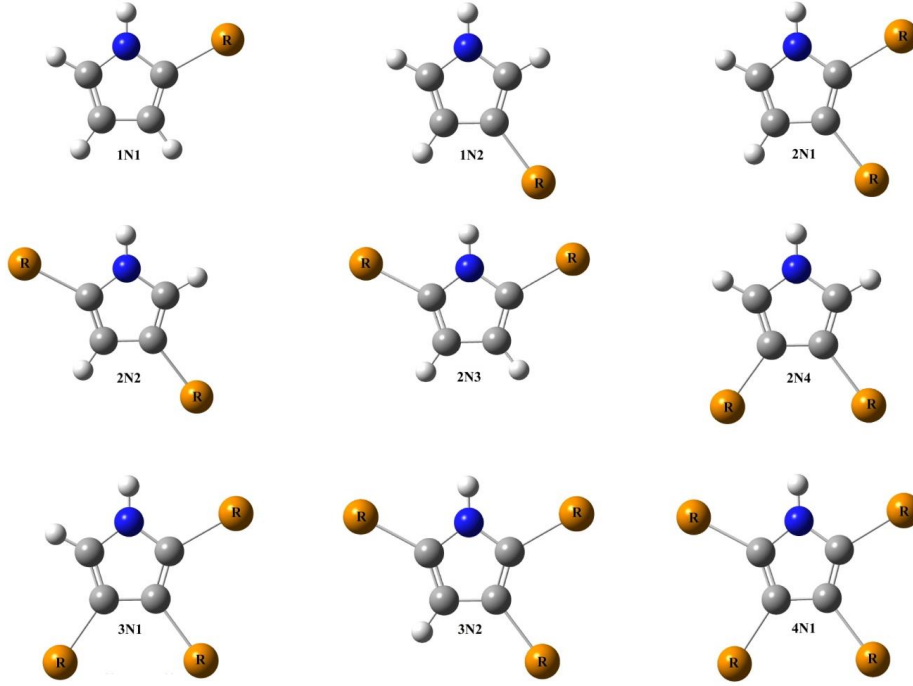
4.5.1 Pirol Türevleri

Pirol molekülü, hetero atom(N) içermesi ve aromatik olmasından dolayı ilgi gören moleküllerden biridir. Pirol molekülüne Br, CF₃, CH₃, Cl, F ve OH sübstitüentleri bağlanarak hayali olan moleküller hazırlanmıştır. Bağlanan bu sübstitüentlerin aromatikliğe etkisi incelemiştir. Bağlanan sübstitüentlerin pirol halkasındaki aromatik karakterin değişip değişmediği irdelenerek moleküllerin elektron verici mi yoksa elektron çekici mi olduğu aydınlatılmıştır. Öncelikle moleküllerin optimizasyonları yapılmıştır. Optimizasyon sonucunda elde edilen koordinatlar ile moleküllerin aromatikliği belirleyen NICS, pEDA ve sEDA indeksleri hesaplanmıştır. Yapılan tüm hesaplamalar B3LYP/6-311++G(d,p) teori seviyesinde yapılmıştır. Pirol molekülünün yapısı şekil 4.6’da verilmiştir.

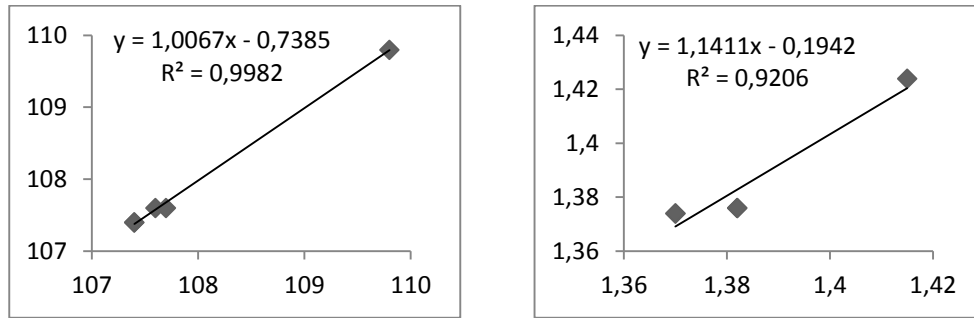


Şekil 4.6: Pirol molekülü.

Pirol türevlerinin molekül yapıları şekil 4.7’de verilmiştir. Pirol türevlerinin yapıları bağlantı şekilleri ve moleküllerin kodlanması şekilde verilmiştir. Pirol ve türevlerinin bağ açıları ve bağ uzunlukları Tabloda verilmiştir. Hayal edilen pirol türevlerinin deneysel verilerinin olmaması nedeniyle kullanılan teori seviyesinin doğruluğu pirol molekülünün deneysel verileri pirol molekülün hesaplanan bağ açıları ve bağ uzunlukları ile kıyaslanmıştır.



Şekil 4.7: Pirool türevlerinin gösterimi R= Br, CF₃, CH₃, Cl, F ve OH.



Grafik 4.11: Pirool molekülünün deneysel ve hesapsal olarak bağ açıları ve bağ uzunluklarının korelasyonu (B3LYP/6-31+G(d,p)).

Grafik 4.11’de verilen korelasyonda regresyon katsayılarına bakıldığında seçilen teori seviyesinin deneysel veriler ile uyumlu olduğunu söylemek mümkündür.

Tablo 4.40: B3LYP/6-311++G(d,p) pirol molekülünün ve türevlerinin bağ açıları (R=Br, *Deneysel veriler[81]).

	C1-C2-C3	C2-C3-C4	C3-C4-N	C4-N-C1	N-C1-C2	N-C1-R	C1-C2-R	C2-C3-R	C3-C4-R
Pirol*	107.4	107.4	107.7	109.8	107.7	-	-	-	-
Pirol	107.4	107.4	107.6	109.8	107.6	-	-	-	-
1N1	106.4	107.8	107.7	108.9	108.9	120.6	-	-	-
1N2	108.7	106.4	108.0	110.1	106.6	-	125.1	-	-
2N1	107.6	107.0	108.1	109.4	107.6	121.1	126.4	-	-
2N2	105.5	109.1	106.7	109.3	109.2	120.8	-	125.5	-
2N3	106.9	106.9	108.9	108.2	108.9	120.5	-	-	130.5
2N4	107.5	107.5	107.2	110.3	107.2	-	125.3	127.1	-
3N1	106.5	108.0	107.3	109.7	108.2	121.1	126.3	126.6	-
3N2	108.0	106.2	109.1	108.8	107.7	121.0	126.4	-	130.1
4N1	107.1	107.1	108.2	109.2	108.2	120.9	126.3	126.5	130.8

Tablo 4.41: B3LYP/6-311++G(d,p) pirol molekülünün ve türevlerinin bağ uzunlukları (R=Br, *Deneysel veriler[81]).

	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-N	N-C1	C1-R	C2-R	C3-R	C4-R
Pirol *	1.382	1.415	1.382	1.370	1.370	-	-	-	-
Pirol	1.376	1.424	1.376	1.374	1.374	-	-	-	-
1N1	1.373	1.426	1.375	1.377	1.370	1.886	-	-	-
1N2	1.375	1.420	1.377	1.373	1.374	-	1.895	-	-
2N1	1.377	1.422	1.374	1.375	1.372	1.877	1.886	-	-
2N2	1.374	1.422	1.373	1.378	1.369	1.883	-	1.893	-
2N3	1.372	1.427	1.372	1.374	1.374	1.883	-	-	1.883
2N4	1.376	1.423	1.376	1.372	1.372	-	1.886	1.886	-
3N1	1.378	1.426	1.373	1.374	1.369	1.875	1.878	1.885	-
3N2	1.375	1.425	1.372	1.372	1.376	1.874	1.885	-	1.881
4N1	1.376	1.430	1.376	1.373	1.373	1.874	1.878	1.878	1.874

Tablo 4.42: B3LYP/6-311++G(d,p) pirol molekülünün ve türevlerinin bağ açıları (R=CF₃, *Deneysel veriler[81]).

	C1-C2-C3	C2-C3-C4	C3-C4-N	C4-N-C1	N-C1-C2	N-C1-R	C1-C2-R	C2-C3-R	C3-C4-R
Pirol*	107.4	107.4	107.7	109.8	107.7	-	-	-	-
Pirol	107.4	107.4	107.6	109.8	107.6	-	-	-	-
1N1	107.0	107.4	108.0	109.2	108.1	121.3	-	-	-
1N2	107.9	106.8	107.8	110.1	107.1	-	125.6	-	-
2N1	107.4	107.2	107.9	110.0	107.3	119.9	127.8	-	-
2N2	108.4	106.4	108.0	107.5	109.5	121.3	-	126.2	-
2N3	107.0	107.0	108.5	108.6	108.5	121.1	-	-	130.2
2N4	107.1	107.1	107.7	110.2	107.7	-	123.7	129.0	-
3N1	106.6	107.4	107.8	110.2	107.8	119.3	126.3	129.1	-
3N2	107.4	106.8	108.4	109.4	107.7	119.8	127.8	-	130.2
4N1	106.9	106.9	107.8	110.3	107.8	118.9	125.9	127.0	133.1

Tablo 4.43: B3LYP/6-311++G(d,p) pirol molekülünün ve türevlerinin bağ uzunlukları (R=CF₃, *Deneysel veriler[81]).

	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-N	N-C1	C1-R	C2-R	C3-R	C4-R
Pirol *	1.382	1.415	1.382	1.370	1.370	-	-	-	-
Pirol	1.376	1.424	1.376	1.374	1.374	-	-	-	-
1N1	1.378	1.419	1.378	1.369	1.376	1.480	-	-	-
1N2	1.377	1.426	1.372	1.377	1.367	-	1.481	-	-
2N1	1.385	1.419	1.375	1.367	1.369	1.493	1.490	-	-
2N2	1.373	1.422	1.379	1.362	1.378	1.484	-	1.485	-
2N3	1.378	1.417	1.378	1.371	1.371	1.486	-	-	1.486
2N4	1.375	1.433	1.375	1.367	1.367	-	1.489	1.489	-
3N1	1.383	1.429	1.377	1.359	1.369	1.499	1.498	1.494	-
3N2	1.386	1.417	1.375	1.369	1.364	1.498	1.493	-	1.489
4N1	1.384	1.427	1.384	1.362	1.362	1.504	1.502	1.502	1.504

Tablo 4.44: B3LYP/6-311++G(d,p) pirol molekülünün ve türevlerinin bağ açıları (R=CH₃, *Deneysel veriler[81]).

	C1-C2-C3	C2-C3-C4	C3-C4-N	C4-N-C1	N-C1-C2	N-C1-R	C1-C2-R	C2-C3-R	C3-C4-R
Pirol*	107.4	107.4	107.7	109.8	107.7	-	-	-	-
Pirol	107.4	107.4	107.6	109.8	107.6	-	-	-	-
1N1	108.0	107.3	107.5	110.3	106.8	122.0	-	-	-
1N2	106.5	107.9	107.6	109.5	108.2	-	126.5	-	-
2N1	107.0	107.9	107.4	110.2	107.3	120.9	127.4	-	-
2N2	108.5	106.4	108.1	110.0	106.8	122.1	-	126.8	-
2N3	107.9	107.9	106.7	110.7	106.7	121.9	-	-	131.3
2N4	107.0	107.0	108.2	109.3	108.2	-	126.6	126.2	-
3N1	107.5	107.1	107.9	110.0	107.2	121.0	127.3	126.2	-
3N2	106.9	108.5	106.6	110.6	107.1	120.9	127.5	-	131.3
4N1	107.5	107.5	107.0	110.7	107.0	121.0	127.4	124.9	131.9

Tablo 4.45: B3LYP/6-311++G(d,p) pirol molekülünün ve türevlerinin bağ uzunlukları (R=CH₃, *Deneysel veriler[81]).

	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-N	N-C1	C1-R	C2-R	C3-R	C4-R
Pirol*	1.382	1.415	1.382	1.370	1.370	-	-	-	-
Pirol	1.376	1.424	1.376	1.374	1.374	-	-	-	-
1N1	1.379	1.426	1.374	1.378	1.378	1.494	-	-	-
1N2	1.378	1.429	1.376	1.372	1.377	-	1.500	-	-
2N1	1.383	1.431	1.373	1.375	1.381	1.495	1.501	-	-
2N2	1.378	1.431	1.375	1.381	1.376	1.494	-	1.500	-
2N3	1.376	1.428	1.376	1.381	1.381	1.494	-	-	1.494
2N4	1.378	1.435	1.378	1.375	1.375	-	1.500	1.500	-
3N1	1.382	1.437	1.374	1.377	1.379	1.495	1.500	1.499	-
3N2	1.380	1.433	1.375	1.378	1.385	1.494	1.500	-	1.494
4N1	1.379	1.440	1.379	1.381	1.381	1.494	1.500	1.500	1.494

Tablo 4.46: B3LYP/6-311++G(d,p) pirol molekülünün ve türevlerinin bağ açıları (R=Cl, *Deneysel veriler[81]).

	C1-C2-C3	C2-C3-C4	C3-C4-N	C4-N-C1	N-C1-C2	N-C1-R	C1-C2-R	C2-C3-R	C3-C4-R
Pirol*	107.4	107.4	107.7	109.8	107.7	-	-	-	-
Pirol	107.4	107.4	107.6	109.8	107.6	-	-	-	-
1N1	106.3	107.9	107.7	108.9	109.1	120.4	-	-	-
1N2	108.8	106.3	108.0	110.1	106.5	-	125.3	-	-
2N1	107.6	107.0	108.1	109.3	107.8	121.4	126.0	-	-
2N2	105.4	109.2	106.6	109.2	109.3	120.6	-	125.3	-
2N3	106.8	106.8	109.0	108.1	109.0	120.3	-	-	130.6
2N4	107.6	107.6	107.1	110.4	107.1	-	125.9	126.4	-
3N1	106.5	108.1	107.2	109.7	121.5	126.5	125.8	-	-
3N2	108.0	106.1	109.3	108.6	107.8	121.2	126.0	-	130.1
4N1	107.1	107.1	108.3	109.1	108.3	121.2	126.5	126.2	130.4

Tablo 4.47: B3LYP/6-311++G(d,p) pirol molekülünün ve türevlerinin bağ uzunlukları (R=Cl, *Deneysel veriler[81]).

	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-N	N-C1	C1-R	C2-R	C3-R	C4-R
Pirol*	1.382	1.415	1.382	1.370	1.370	-	-	-	-
Pirol	1.376	1.424	1.376	1.374	1.374	-	-	-	-
1N1	1.372	1.426	1.374	1.378	1.369	1.730	-	-	-
1N2	1.374	1.419	1.377	1.372	1.375	-	1.740	-	-
2N1	1.375	1.422	1.374	1.376	1.371	1.72037	1.731	-	-
2N2	1.373	1.422	1.372	1.379	1.367	1.727	-	1.738	-
2N3	1.370	1.429	1.370	1.374	1.374	1.727	-	-	1.727
2N4	1.376	1.422	1.376	1.372	1.372	-	1.730	1.730	-
3N1	1.377	1.425	1.373	1.376	1.368	1.718	1.722	1.728	-
3N2	1.373	1.425	1.370	1.371	1.376	1.718	1.729	-	1.725
4N1	1.374	1.429	1.374	1.373	1.373	1.716	1.720	1.720	1.716

Tablo 4.48: B3LYP/6-311++G(d,p) pirol molekülünün ve türevlerinin bağ açıları (R=F, *Deneysel veriler[81]).

	C1-C2-C3	C2-C3-C4	C3-C4-N	C4-N-C1	N-C1-C2	N-C1-R	C1-C2-R	C2-C3-R	C3-C4-R
Pirol*	107.4	107.4	107.7	109.8	107.7	-	-	-	-
Pirol	107.4	107.4	107.6	109.8	107.6	-	-	-	-
1N1	105.4	108.2	107.5	108.2	110.4	118.8	-	-	-
1N2	109.8	105.8	108.2	110.2	105.7	-	124.9	-	-
2N1	107.8	106.7	108.2	108.8	108.3	120.4	125.6	-	-
2N2	103.9	110.6	105.6	110.9	110.6	119.1	-	124.1	-
2N3	106.2	106.2	110.3	106.7	110.3	118.5	-	-	131.1
2N4	106.5	108.0	106.5	110.8	106.5	-	126.3	125.5	-
3N1	106.1	108.9	106.4	109.4	108.9	120.5	127.0	124.6	-
3N2	108.5	104.9	110.7	107.4	108.1	119.9	126.1	-	130.4
4N1	107.0	107.0	108.8	108.3	108.8	120.0	127.3	125.6	131.1

Tablo 4.49: B3LYP/6-311++G(d,p) pirol molekülünün ve türevlerinin bağ uzunlukları (R=F, *Deneysel veriler[81]).

	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-N	N-C1	C1-R	C2-R	C3-R	C4-R
Pirol*	1.382	1.415	1.382	1.370	1.370	-	-	-	-
Pirol	1.376	1.424	1.376	1.374	1.374	-	-	-	-
1N1	1.365	1.432	1.372	1.385	1.362	1.338	-	-	-
1N2	1.372	1.413	1.379	1.370	1.379	-	1.347	-	-
2N1	1.366	1.419	1.375	1.380	1.366	1.333	1.342	-	-
2N2	1.368	1.422	1.367	1.392	1.357	1.335	-	1.344	-
2N3	1.359	1.442	1.359	1.374	1.374	1.336	-	-	1.336
2N4	1.373	1.412	1.373	1.375	1.375	-	1.340	1.340	-
3N1	1.369	1.420	1.369	1.387	1.361	1.330	1.336	1.338	-
3N2	1.361	1.431	1.363	1.368	1.380	1.331	1.340	-	1.333
4N1	1.363	1.430	1.363	1.374	1.374	1.329	1.334	1.334	1.329

Tablo 4.50: B3LYP/6-311++G(d,p) pirol molekülünün ve türevlerinin bağ açıları (R=OH, *Deneysel veriler[81]).

	C1-C2-C3	C2-C3-C4	C3-C4-N	C4-N-C1	N-C1-C2	N-C1-R	C1-C2-R	C2-C3-R	C3-C4-R
Pirol*	107.4	107.4	107.7	109.8	107.7	-	-	-	-
Pirol	107.4	107.4	107.6	109.8	107.6	-	-	-	-
1N1	106.2	108.0	107.4	109.1	109.0	117.4	-	-	-
1N2	108.3	106.8	107.9	110.1	106.7	-	123.6	-	-
2N1	107.4	107.0	107.9	109.2	108.3	120.0	122.5	-	-
2N2	105.6	109.0	106.3	109.2	109.5	117.7	-	121.9	-
2N3	106.7	106.7	108.9	108.5	108.9	116.8	-	-	134.24
2N4	107.6	107.6	107.4	109.9	107.4	-	129.6	122.7	-
3N1	106.8	108.4	106.5	109.5	108.6	119.7	124.4	120.5	-
3N2	107.9	105.8	109.3	108.7	108.1	119.1	123.3	-	133.7
4N1	107.0	107.0	108.4	109.0	108.4	119.0	124.8	127.7	132.4

Tablo 4.51: B3LYP/6-311++G(d,p) pirol molekülünün ve türevlerinin bağ uzunlukları (R=OH, *Deneysel veriler[81]).

	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-N	N-C1	C1-R	C2-R	C3-R	C4-R
Pirol*	1.382	1.415	1.382	1.370	1.370	-	-	-	-
Pirol	1.376	1.424	1.376	1.374	1.374	-	-	-	-
1N1	1.375	1.432	1.370	1.387	1.363	1.362	-	-	-
1N2	1.375	1.422	1.380	1.366	1.382	-	1.371	-	-
2N1	1.372	1.427	1.374	1.385	1.365	1.358	1.384	-	-
2N2	1.377	1.427	1.373	1.399	1.357	1.360	-	1.369	-
2N3	1.366	1.446	1.366	1.375	1.375	1.364	-	-	1.364
2N4	1.379	1.421	1.379	1.378	1.378	-	1.368	1.368	-
3N1	1.372	1.422	1.374	1.395	1.364	1.359	1.376	1.373	-
3N2	1.364	1.442	1.370	1.372	1.379	1.360	1.384	-	1.363
4N1	1.366	1.442	1.366	1.377	1.377	1.360	1.382	1.382	1.360

Tablo 4.52: B3LYP/6-311++G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan pirol türevlerinin NICS(0) ve NICS(1) değerleri.

	Br		CF ₃		CH ₃		Cl		F		OH	
	NICS(0)	NICS(1)	NICS(0)	NICS(1)	NICS(0)	NICS(1)	NICS(0)	NICS(1)	NICS(0)	NICS(1)	NICS(0)	NICS(1)
Pirol												
1N1	-13.6127	-10.0873	-13.6127	-10.0873	-13.6127	-10.0873	-13.6127	-10.0873	-13.6127	-10.0873	-13.6127	-10.0873
1N2	-13.2597	-9.3039	-13.3801	-10.0121	-12.4312	-9.2803	-13.4252	-9.2825	-14.6050	-9.0783	-13.6075	-8.5994
2N1	-13.6709	-9.4894	-13.6657	-9.9105	-12.8023	-9.5570	-13.9491	-9.4654	-15.5846	-9.6283	-14.6591	-9.1033
2N2	-13.2413	-8.8622	-14.1114	-10.1527	-11.8905	-8.8194	-13.8664	-8.9241	-17.4600	-9.3181	-15.5135	-8.8814
2N3	-13.4635	-8.8316	-13.7348	-9.7092	-11.6814	-8.5915	-14.0189	-8.8850	-17.1796	-8.9465	-14.8549	-8.1030
2N4	-13.0003	-8.5429	-13.6416	-9.9847	-11.4009	-8.4825	-13.5171	-8.5764	-16.2879	-8.4445	-14.1469	-7.4340
3N1	-13.6104	-9.1161	-14.1072	-9.8184	-12.5842	-9.3995	-14.3043	-9.1913	-18.0685	-9.7241	-16.3046	-9.0605
3N2	-13.4026	-8.5962	-14.6194	-9.9174	-11.6605	-8.4857	-14.4711	-8.7973	-20.3068	-9.5819	-17.6516	-8.5764
4N1	-13.0411	-8.1470	-14.3829	-10.0904	-10.7890	-8.1070	-14.0304	-8.2659	-19.2114	-8.8108	-15.9874	-7.6945
4N2	-13.1681	-8.0396	-15.4450	-10.2693	-10.6458	-7.9160	-14.6328	-8.3434	-22.3089	-9.5522	-18.0962	-8.4210

Tablo 4.53: B3LYP/6-311++G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan pirol türevlerinin sEDA ve pEDA değerleri.

	Br		CF ₃		CH ₃		Cl		F		OH	
	sEDA	pEDA	sEDA	pEDA	sEDA	pEDA	sEDA	pEDA	sEDA	pEDA	sEDA	pEDA
1N1	-0.13520	0.05229	-0.12943	-0.04407	-0.18346	0.00410	-0.20905	0.05981	-0.57927	0.06399	-0.50218	0.09675
1N2	-0.15235	0.04926	-0.14093	-0.03479	-0.19403	0.00613	-0.22773	0.05610	-0.59825	0.05978	-0.52101	0.09073
2N1	-0.27211	0.11088	-0.27495	-0.05905	-0.37631	0.00814	-0.42570	0.12454	-1.17533	0.11893	-0.99523	0.13575
2N2	-0.28089	0.10537	-0.27187	-0.06732	-0.37503	0.00947	-0.43050	0.12022	-1.17583	0.12790	-1.02140	0.19263
2N3	-0.26297	0.10744	-0.26140	-0.06893	-0.36605	0.00541	-0.41238	0.12180	-1.15648	0.12629	-1.00152	0.18632
2N4	-0.28863	0.10705	-0.28501	-0.05759	-0.38909	0.00997	-0.44464	0.12134	-1.19809	0.11974	-1.04200	0.18010
3N1	-0.40290	0.17145	-0.42245	-0.07269	-0.56859	0.01131	-0.63784	0.19297	-1.77271	0.18290	-1.52332	0.24267
3N2	-0.39565	0.16928	-0.47540	-0.08042	-0.55682	0.00889	-0.62445	0.19015	-1.75168	0.18394	-1.49014	0.21937
4N1	-0.51401	0.23755	-0.55790	-0.07995	-0.75572	0.00979	-0.82822	0.26546	-2.34650	0.24156	-1.97557	0.25255

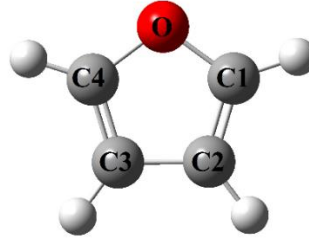
Pirol ve türevleri için hesaplanan NICS değerleri tablo 4.52’de verilmiştir. Br, CF₃, CH₃, Cl, F ve OH süstitüentlerinden oluşan pirol türevleri için yapılan NICS hesabında moleküllerin aromatik karakterde olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Halkaya bağlanan süstitüentin etkisi aromatik karakteri değiştirmemesine rağmen sayısal olarak aromatiklik değerini değiştirdiği sonucu ortaya çıkmıştır. Br, CF₃, CH₃, Cl, F ve OH süstitüentlerinin bağlı olduğu pirol türevleri halka düzleminde ve halkanın 1 Å üzerinde yapılan NICS hesabı sonucunda NICS(0)-NICS(1) korele edilmiştir. Regrasyon katsayıları sırasıyla 0,5597, 0,2356 0,9872, 0,1934, 0,0017, 0,0315’dir. Bu durumda CH₃ süstitüentinin bağlı olduğu moleküllerin NICS değerlerinin diğer moleküllere göre daha uyumlu olduğu görülmektedir.

Br, CF₃, CH₃, Cl, F ve OH süstitüentlerin optimizasyon sonucunda sEDA ve pEDA değerleri hesaplanmıştır. Pirol ve türevleri için hesaplanan sEDA ve pEDA değerleri tablo 4.53’de verilmiştir. Br, CF₃, CH₃, Cl, F ve OH süstitüentlerinin sigma bağları üzerinden halkadan elektron çekicidir. Br, CH₃, Cl, F ve OH süstitüentleri pi bağları üzerinden halkaya elektron vericidir. CF₃ süstitüenti ise pi bağları üzerinden halkadan elektron çekicidir. Br, CF₃, CH₃, Cl, F ve OH moleküllerinin sEDA ve pEDA değerleri korele edildiğinde regrasyon değerleri sırasıyla 0,9868, 0,8043, 0,5314, 0,9934, 0,9954, 0,8774’dür. CH₃ süstitüentinin bağlı olduğu moleküllerin yük ayrımı iyi olmadığı için korelasyonun regrasyon katsayısının düşük olduğunu söylemek mümkündür.

Aromatikliği belirleyen hesapsal yöntemlerden pEDA ve NICS yöntemlerinin korelasyonun doğru hesaplamalar sonucunda yüksek olması gerekmektedir. Br, CF₃, CH₃, Cl, F ve OH süstitüentlerinin bağlı olduğu moleküllerde NICS(0)-pEDA korelasyonun regrasyon değerleri sırasıyla 0,186,0,475, 0,133, 0,56,0,918, 0,610’dur. En iyi korelasyon F süstitüentinin olduğu moleküllerde görülmektedir. Br, CF₃, CH₃, Cl, F ve OH süstitüentlerin bağlı olduğu moleküller için NICS(1)-pEDA korelasyonu yapıldığında regrasyon katsayısı sırasıyla 0,829, 0,096, 0,185, 0,701, 0,003, 0,205’tir. En iyi korelasyonu veren Br süstitüentinin bağlı olduğu moleküllerdir. NICS değerlerinin korelasyonunda ki düşük regrasyon değerleri NICS yönteminin yanlış olduğunu söylemek mümkündür. Bu durumda korelasyonların düşük olmasının nedeni bu şekilde açıklanabilir.

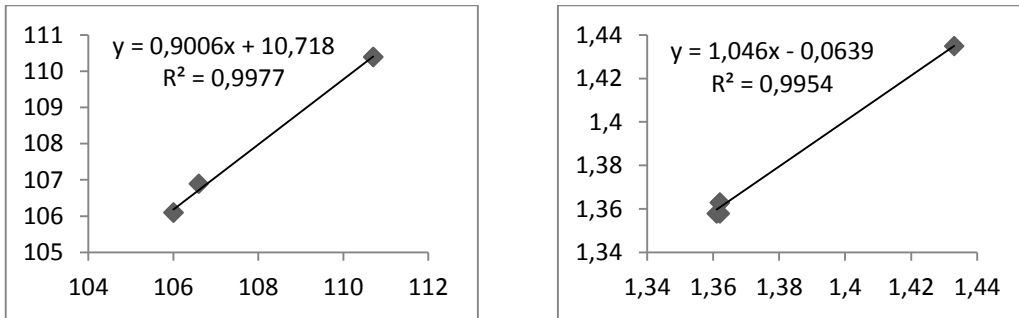
4.5.2 Furan Türevleri

Furan molekülü, hetero atom (O) içermesi ve aromatik olmasından dolayı ilgi gören moleküllerden biridir. Furan molekülüne Br, CF₃, CH₃, Cl, F ve OH sübstitüentleri bağlanarak hayali olarak türevleri hazırlanmıştır. Bağlanan bu sübstitüentlerin aromatikliğe etkisi irdelenmiştir. Bağlanan sübstitüentlerin pirol halkasındaki aromatik karakterin değişip değişmediği incelenerek hayal edilen furan türevlerinin elektron verici mi yoksa elektron çekici mi olduğu aydınlatılmıştır. Öncelikle moleküllerin optimizasyonları yapılmıştır. Optimizasyon sonucunda moleküllerin aromatikliği belirleyen NICS, pEDA ve sEDA indeksleri hesaplanmıştır. Yapılan tüm hesaplamalar B3LYP/6-311++G(d,p) teori seviyesinde yapılmıştır. Furan molekülün yapısı şekil 4.8’de verilmiştir.



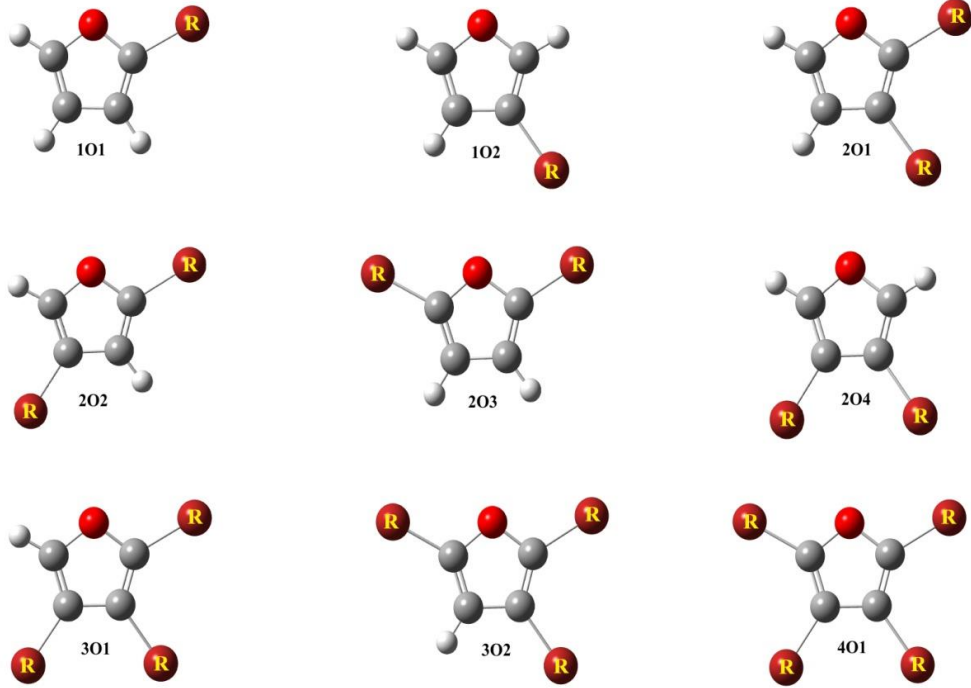
Şekil 4.8: Furan molekülün yapısı.

Furan türevlerinin molekül yapıları şekil 4.9’da verilmiştir. Furan ve türevlerinin bağ açıları ve bağ uzunlukları tablo 4.54-4.65’te verilmiştir. Hayal edilen furan türevlerinin deneysel verilerinin olmaması nedeniyle kullanılan teori seviyesinin doğruluğu furan molekülünün deneysel verileri ile furan molekülün teorik hesaplamalar sonucundaki bağ açıları ve bağ uzunlukları ile kıyaslanmıştır.



Grafik 4.12: Furan molekülünün deneysel ve hesapsal olarak bağ açıları ve bağ uzunluklarının korelasyonu (B3LYP/6-311++G(d,p)).

Grafik 4.12’de verilen regrasyon katsayılarına bakıldığında deneysel veriler ile hesapsal verilerin uyumlu olduğu görülmektedir. Bu durumda seçilen teori seviyesinin doğru olduğunu söylemek mümkündür.



Şekil 4.9: Furan türevlerinin gösterimi R= Br, CF₃, CH₃, Cl, F ve OH.

Tablo 4.54: B3LYP/6-311++G(d,p) Furan molekülünün ve türevlerinin bağ açıları (R=Br, *Deneysel veriler[81]).

	C1-C2-C3	C2-C3-C4	C3-C4-O	C4-O-C1	O-C1-C2	O-C1-R	C1-C2-R	C2-C3-R	C3-C4-R
Furan *	106.0	106.0	110.7	106.6	110.7	-	-	-	-
Furan	106.1	106.1	110.4	106.9	110.4	-	-	-	-
101	105.3	106.5	110.2	106.4	111.4	116.6	-	-	-
102	107.3	105.2	110.7	107.3	109.3	-	126.2	-	-
201	106.4	105.8	110.5	106.9	110.2	117.2	127.2	-	-
202	104.5	107.7	109.2	106.8	111.6	116.7	-	126.0	-
203	105.8	105.8	111.2	105.9	111.2	116.5	-	-	132.2
204	106.2	106.2	109.9	107.6	109.9	-	126.3	127.4	-
301	105.4	106.7	109.8	107.2	110.7	117.1	127.2	127.0	-
302	106.8	105.1	111.4	106.4	110.0	117.1	127.1	-	131.9
401	105.9	105.9	110.5	106.9	110.5	117.0	127.1	126.8	132.4

Tablo 4.55: B3LYP/6-311++G(d,p) Furan molekülünün ve türevlerinin bağ uzunlukları (R=Br, *Deneysel veriler[81]).

	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-O	O-C1	C1-R	C2-R	C3-R	C4-R
Furan *	1.362	1.433	1.361	1.362	1.362	-	-	-	-
Furan	1.358	1.435	1.358	1.363	1.363	-	-	-	-
1O1	1.358	1.435	1.357	1.369	1.354	1.873	-	-	-
1O2	1.358	1.432	1.357	1.362	1.362	-	1.888	-	-
2O1	1.362	1.433	1.355	1.367	1.356	1.864	1.880	-	-
2O2	1.358	1.433	1.356	1.369	1.354	1.871	-	1.887	-
2O3	1.357	1.436	1.357	1.362	1.362	1.870	-	-	1.870
2O4	1.358	1.436	1.358	1.360	1.360	-	1.881	1.881	-
3O1	1.363	1.438	1.356	1.367	1.355	1.863	1.874	1.880	-
3O2	1.361	1.435	1.356	1.361	1.365	1.862	1.879	-	1.868
4O1	1.360	1.440	1.360	1.362	1.367	1.861	1.873	1.873	1.861

Tablo 4.56: B3LYP/6-311++G(d,p) Furan molekülünün ve türevlerinin bağ açıları (R=CF₃, *Deneysel veriler[81]).

	C1-C2-C3	C2-C3-C4	C3-C4-O	C4-O-C1	O-C1-C2	O-C1-R	C1-C2-R	C2-C3-R	C3-C4-R
Furan *	106.0	106.0	110.7	106.6	110.7	-	-	-	-
Furan	106.1	106.1	110.4	106.9	110.4	-	-	-	-
1O1	105.6	106.2	110.5	106.5	110.9	116.7	-	-	-
1O2	106.6	105.5	110.4	107.3	109.9	-	126.3	-	-
2O1	106.0	106.0	110.3	107.4	110.0	115.1	129.1	-	-
2O2	111.0	106.7	110.0	106.9	111.0	116.7	-	126.8	-
2O3	105.7	105.7	111.1	106.1	111.1	116.6	-	-	132.1
2O4	105.8	105.8	110.3	107.5	110.3	-	124.4	129.6	-
3O1	105.4	106.1	110.3	107.6	110.3	115.5	127.2	129.7	-
3O2	106.1	105.6	110.9	107.0	110.2	115.0	129.1	-	132.3
4O1	105.7	105.7	110.2	107.8	110.2	115.2	126.8	127.4	134.4

Tablo 4.57: B3LYP/6-311++G(d,p) Furan molekülünün ve türevlerinin bağ uzunlukları (R= CF₃, *Deneysel veriler[81]).

	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-O	O-C1	C1-R	C2-R	C3-R	C4-R
Furan *	1.362	1.433	1.361	1.362	1.362	-	-	-	-
Furan	1.358	1.435	1.358	1.363	1.363	-	-	-	-
1O1	1.359	1.431	1.359	1.359	1.359	1.486	-	-	-
1O2	1.359	1.436	1.355	1.366	1.353	-	1.484	-	-
2O1	1.366	1.432	1.356	1.359	1.352	1.496	1.498	-	-
2O2	1.355	1.433	1.360	1.351	1.362	1.490	-	1.487	-
2O3	1.359	1.430	1.359	1.357	1.357	1.491	-	-	1.491
2O4	1.358	1.443	1.358	1.355	1.355	-	1.492	1.492	-
3O1	1.365	1.440	1.358	1.349	1.354	1.506	1.502	1.497	-
3O2	1.366	1.431	1.356	1.356	1.351	1.501	1.501	-	1.494
4O1	1.365	1.439	1.365	1.349	1.349	1.511	1.505	1.505	1.511

Tablo 4.58: B3LYP/6-311++G(d,p) Furan molekülünün ve türevlerinin bağ açıları (R=CH₃, *Deneysel veriler[81]).

	C1-C2-C3	C2-C3-C4	C3-C4-O	C4-O-C1	O-C1-C2	O-C1-R	C1-C2-R	C2-C3-R	C3-C4-R
Furan *	106.0	106.0	110.7	106.6	110.7	-	-	-	-
Furan	106.1	106.1	110.4	106.9	110.4	-	-	-	-
1O1	106.7	106.0	110.2	107.4	109.4	116.6	-	-	-
1O2	105.2	106.6	110.4	106.6	111.0	-	127.5	-	-
2O1	105.8	106.6	110.2	107.3	109.9	115.9	128.1	-	-
2O2	107.2	105.2	110.8	107.1	109.4	116.7	-	127.1	-
2O3	106.7	106.7	109.3	107.9	109.3	116.6	-	-	133.9
2O4	105.7	105.7	111.0	106.4	111.0	-	127.5	126.6	-
3O1	106.3	105.8	110.7	107.1	109.9	115.9	128.0	126.6	-
3O2	105.8	107.2	109.3	107.7	109.7	115.9	128.1	-	133.9
4O1	106.3	106.3	109.7	107.7	109.7	115.9	128.1	125.5	134.2

Tablo 4.59: B3LYP/6-311++G(d,p) Furan molekülünün ve türevlerinin bağ uzunlukları (R= CH₃, *Deneysel veriler[81]).

	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-O	O-C1	C1-R	C2-R	C3-R	C4-R
Furan *	1.362	1.433	1.361	1.362	1.362	-	-	-	-
Furan	1.358	1.435	1.358	1.363	1.363	-	-	-	-
1O1	1.361	1.436	1.356	1.366	1.369	1.486	-	-	-
1O2	1.360	1.440	1.357	1.360	1.366	-	1.498	-	-
2O1	1.364	1.441	1.355	1.363	1.373	1.487	1.499	-	-
2O2	1.360	1.441	1.358	1.369	1.366	1.486	-	1.498	-
2O3	1.359	1.437	1.359	1.372	1.372	1.486	-	-	1.486
2O4	1.359	1.447	1.359	1.364	1.364	-	1.497	1.497	-
3O1	1.364	1.448	1.357	1.366	1.370	1.487	1.498	1.497	-
3O2	1.362	1.443	1.357	1.368	1.376	1.487	1.498	-	1.486
4O1	1.361	1.450	1.361	1.372	1.372	1.487	1.498	1.498	1.487

Tablo 4.60: B3LYP/6-311++G(d,p) Furan molekülünün ve türevlerinin bağ açıları (R=Cl, *Deneysel veriler[81]).

	C1-C2-C3	C2-C3-C4	C3-C4-O	C4-O-C1	O-C1-C2	O-C1-R	C1-C2-R	C2-C3-R	C3-C4-R
Furan *	106.0	106.0	110.7	106.6	110.7	-	-	-	-
Furan	106.1	106.1	110.4	106.9	110.4	-	-	-	-
1O1	105.2	106.6	110.2	106.3	111.6	116.4	-	-	-
1O2	107.4	105.2	110.7	107.3	109.2	-	126.3	-	-
2O1	106.4	105.7	110.5	106.8	110.3	117.5	126.9	-	-
2O2	104.4	107.8	109.0	106.8	111.8	116.5	-	125.8	-
2O3	105.7	105.7	111.3	105.7	111.3	116.2	-	-	132.3
2O4	106.3	106.3	109.7	107.7	109.7	-	127.0	126.6	-
3O1	105.4	106.8	109.6	107.3	110.7	117.4	127.5	126.2	-
3O2	106.9	105.0	111.6	106.3	110.0	117.3	126.8	-	132.0
4O1	105.9	105.9	110.5	106.9	110.5	117.2	127.4	126.5	132.1

Tablo 4.61: B3LYP/6-311++G(d,p) Furan molekülünün ve türevlerinin bağ uzunlukları (R= Cl, *Deneysel veriler[81]).

	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-O	O-C1	C1-R	C2-R	C3-R	C4-R
Furan *	1.362	1.433	1.361	1.362	1.362	-	-	-	-
Furan	1.358	1.435	1.358	1.363	1.363	-	-	-	-
1O1	1.357	1.435	1.356	1.370	1.353	1.715	-	-	-
1O2	1.358	1.431	1.357	1.361	1.362	-	-	-	-
2O1	1.361	1.433	1.355	1.368	1.354	1.705	1.725	-	-
2O2	1.357	1.433	1.356	1.370	1.352	1.712	-	1.731	-
2O3	1.356	1.437	1.356	1.362	1.362	1.711	-	-	1.711
2O4	1.358	1.435	1.358	1.360	1.360	-	1.724	1.724	-
3O1	1.361	1.437	1.356	1.368	1.353	1.703	1.717	1.722	-
3O2	1.359	1.435	1.355	1.360	1.364	1.702	1.723	-	1.709
4O1	1.359	1.440	1.359	1.362	1.361	1.701	1.715	1.715	1.701

Tablo 4.62: B3LYP/6-311++G(d,p) Furan molekülünün ve türevlerinin bağ açıları (R=F, *Deneysel veriler[81]).

	C1-C2-C3	C2-C3-C4	C3-C4-O	C4-O-C1	O-C1-C2	O-C1-R	C1-C2-R	C2-C3-R	C3-C4-R
Furan *	106.0	106.0	110.7	106.6	110.7	-	-	-	-
Furan	106.1	106.1	110.4	106.9	110.4	-	-	-	-
1O1	104.2	106.9	109.9	105.8	113.0	114.9	-	-	-
1O2	108.5	104.6	110.9	107.6	108.3	-	126.2	-	-
2O1	106.6	105.4	110.4	106.5	110.9	116.4	126.7	-	-
2O2	102.8	109.3	107.7	106.5	113.5	115.0	-	124.5	-
2O3	105.0	105.0	112.6	104.6	112.6	114.4	-	-	132.9
2O4	106.8	106.8	108.9	108.4	108.9	-	127.7	125.4	-
3O1	104.9	107.6	108.4	107.4	111.4	116.4	128.2	124.7	-
3O2	107.3	103.6	113.0	105.6	110.3	115.9	127.0	-	132.3
4O1	105.8	105.8	110.8	106.6	110.8	115.9	128.3	125.8	133.1

Tablo 4.63: B3LYP/6-311++G(d,p) Furan molekülünün ve türevlerinin bağ uzunlukları (R= F, *Deneysel veriler[81]).

	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-O	O-C1	C1-R	C2-R	C3-R	C4-R
Furan *	1.362	1.433	1.361	1.362	1.362	-	-	-	-
Furan	1.358	1.435	1.358	1.363	1.363	-	-	-	-
1O1	1.352	1.440	1.355	1.378	1.340	1.320	-	-	-
1O2	1.356	1.425	1.359	1.359	1.366	-	1.340	-	-
2O1	1.353	1.429	1.356	1.375	1.342	1.316	1.337	-	-
2O2	1.353	1.432	1.353	1.383	1.335	1.317	-	1.337	-
2O3	1.347	1.449	1.347	1.357	1.357	1.318	-	-	1.318
2O4	1.356	1.426	1.356	1.363	1.363	-	1.333	1.333	-
3O1	1.354	1.431	1.354	1.379	1.338	1.313	1.330	1.330	-
3O2	1.349	1.440	1.349	1.351	1.361	1.314	1.334	-	1.315
4O1	1.349	1.440	1.349	1.356	1.356	1.312	1.328	1.328	1.312

Tablo 4.64: B3LYP/6-311++G(d,p) Furan molekülünün ve türevlerinin bağ açıları (R=OH, *Deneysel veriler[81]).

	C1-C2-C3	C2-C3-C4	C3-C4-O	C4-O-C1	O-C1-C2	O-C1-R	C1-C2-R	C2-C3-R	C3-C4-R
Furan *	106.0	106.0	110.7	106.6	110.7	-	-	-	-
Furan	106.1	106.1	110.4	106.9	110.4	-	-	-	-
1O1	105.0	106.8	109.8	106.6	111.7	113.3	-	-	-
1O2	106.9	105.5	110.7	107.3	109.3	-	124.8	-	-
2O1	106.3	106.0	110.6	106.4	110.5	118.8	128.9	-	-
2O2	104.4	107.7	108.6	106.8	112.2	113.5	-	122.1	-
2O3	105.5	105.5	111.3	106.2	111.3	112.6	-	-	135.9
2O4	106.3	106.3	110.0	107.2	110.0	-	131.0	122.6	-
3O1	105.6	106.8	109.5	106.5	111.3	118.9	129.7	122.3	-
3O2	107.2	104.7	112.0	106.7	109.2	117.0	125.1	-	134.6
4O1	106.7	106.3	109.8	106.8	110.2	118.8	131.3	126.3	132.2

Tablo 4.65: B3LYP/6-311++G(d,p) Furan molekülünün ve türevlerinin bağ uzunlukları (R= OH, *Deneysel veriler[81]).

	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-O	O-C1	C1-R	C2-R	C3-R	C4-R
Furan *	1.362	1.433	1.361	1.362	1.362				
Furan	1.358	1.435	1.358	1.363	1.363				
1O1	1.362	1.439	1.353	1.380	1.344	1.346			
1O2	1.360	1.434	1.360	1.353	1.371		1.364		
2O1	1.358	1.432	1.357	1.369	1.365	1.352	1.363		
2O2	1.362	1.435	1.358	1.390	1.338	1.344		1.361	
2O3	1.354	1.452	1.354	1.360	1.360	1.348			1.348
2O4	1.362	1.434	1.362	1.366	1.366		1.360	1.360	
3O1	1.357	1.435	1.361	1.381	1.358	1.351	1.361	1.358	
3O2	1.353	1.446	1.359	1.344	1.390	1.343	1.367		1.346
4O1	1.354	1.437	1.357	1.382	1.368	1.352	1.366	1.360	1.345

Furan ve türevleri için yapılan NICS hesaplamaları tablo 5.66'da verilmiştir. Tabloda verilen NICS değerlerine bakıldığında süstitüent etkisinin aromatik karakteri değıştirmediği aromatik karakterin değeri sayısal olarak değıştirdiği gözlemlenmiştir. Furan türevlerinin furan molekülü gibi aromatik bir yapıda olduğu yapılan hesaplamalar sonucunda kanıtlanmıştır. Hayal edilen tiyofen türevlerinden Br ve CH₃ süstitüenti bağlı olan moleküllerinin furan molekülüne göre

Tablo 4.66: B3LYP/6-311++G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan furan türevlerinin NICS(0) ve NICS(1) değerleri.

	Br		CF ₃		CH ₃		Cl		F		OH	
	NICS(0)	NICS(1)	NICS(0)	NICS(1)	NICS(0)	NICS(1)	NICS(0)	NICS(1)	NICS(0)	NICS(1)	NICS(0)	NICS(1)
Furan	-11,8762	-9,3624	-11,8762	-9,3624	-11,8762	-9,3624	-11,8762	-9,3624	-11,8762	-9,3624	-11,8762	-9,3624
101	-11,2868	-8,5047	-11,6823	-9,3013	-10,7136	-8,6236	-11,4271	-8,4861	-12,1485	-8,1158	-11,3828	-7,7084
102	-11,8349	-8,8124	-12,0542	-9,2136	-11,1106	-8,8970	-12,1710	-8,8149	-13,6765	-8,8912	-12,8238	-8,5953
201	-11,2560	-8,1142	-12,4902	-9,4410	-10,2455	-8,2900	-11,8838	-8,1716	-14,9506	-8,3192	-13,1525	-8,0532
202	-11,3660	-8,0983	-12,0493	-8,7740	-9,9504	-7,8236	-11,9603	-8,1501	-14,8650	-8,0316	-12,7175	-7,1102
203	-10,7544	-7,6785	-11,8488	-9,1932	-9,7028	-7,8454	-11,2511	-7,7275	-13,1995	-7,3261	-11,5622	-6,4896
204	-11,6893	-8,5093	-12,4164	-9,1158	-10,8160	-8,7108	-12,4851	-8,6097	-16,1542	-8,9508	-14,4333	-8,3673
301	-11,2919	-7,8905	-12,9597	-9,4058	-9,9614	-7,8775	-12,4831	-8,0885	-18,0856	-8,5836	-15,2976	-7,9136
302	-10,8337	-7,3544	-12,6580	-9,5838	-9,1733	-7,6232	-11,8077	-7,4682	-16,4105	-7,6943	-13,4461	-6,8368
401	-10,8951	-7,2599	-13,8703	-9,4442	-9,0265	-7,2480	-12,4809	-7,5542	-19,9367	-8,3808	-16,4319	-7,6290

Tablo 4.67: B3LYP/6-311++G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan furan türevlerinin sEDA-pEDA değerleri.

	Br		CF ₃		CH ₃		Cl		F		OH	
	sEDA	pEDA	sEDA	pEDA	sEDA	pEDA	sEDA	pEDA	sEDA	pEDA	sEDA	pEDA
101	-0,12383	0,06255	-0,13729	-0,03407	-0,17227	0,01025	-0,19867	0,07087	-0,57807	0,07244	-0,50088	0,11255
102	-0,15208	0,05416	-0,15010	-0,02869	-0,19543	0,00970	-0,22988	0,06130	-0,60590	0,06344	-0,52726	0,09734
201	-0,26137	0,12655	-0,29040	-0,04412	-0,36578	0,01700	-0,42043	0,14069	-1,17878	0,12877	-0,98656	0,14251
202	-0,27040	0,12163	-0,28785	-0,05297	-0,36569	0,01909	-0,42323	0,13777	-1,18295	0,14162	-1,02509	0,21676
203	-0,24632	0,12794	-0,27202	-0,05308	-0,34499	0,01737	-0,39023	0,14365	-1,15173	0,14182	-0,99283	0,21245
204	-0,28932	0,11667	-0,30191	-0,04763	-0,39216	0,01760	-0,44989	0,13189	-1,21388	0,12890	-0,96162	0,19812
301	-0,39409	0,19271	-0,44715	-0,05575	-0,56263	0,02435	-0,63613	0,21546	-1,78491	0,19943	-1,51247	0,25030
302	-0,37323	0,19599	-0,42457	-0,05819	-0,53667	0,02346	-0,60550	0,21784	-1,75231	0,20233	-1,45882	0,21818
401	-0,49387	0,26973	-0,58612	-0,05669	-0,73987	0,02768	-0,81320	0,29865	-2,55297	0,26405	-1,95341	0,27198

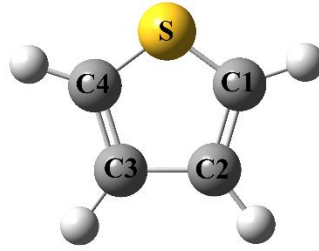
daha az aromatik olduğunun sonucunu varılmıştır. CF₃, Cl, F, ve OH sübstituentlerinin oluşturduğu türevler bağlanma şekillerine göre furan molekülüne göre daha aromatik veya daha az aromatiktir. NICS(0)-NICS(1) korelasyonu yapıldığında regrasyon değerleri sırasıyla 0,8061, 0,2479, 0,9569, 0,0251, 0,0772 ve 0,0958 'dir. Yapılan literatür çalışmalarına göre NICS(0) ile NICS(1) korelasyonun regrasyon katsayısının yüksek çıkması gerekmektedir. Ancak Br ve CH₃ sübstitüenti ile hazırlanan türevlerin dışındaki moleküllerin regrasyon değerli çok düşüktür. Bu durumda halka düzleminde ve halkanın 1 Å üzerinde olan dekolizasyonun farklı olduğu söylemek mümkündür.

Furan türevleri için yapılan sEDA ve pEDA değerleri tablo 5.67'de verilmiştir. Furan türevleri için yapılan sEDA ve pEDA sonuçlarına göre Br, CF₃, CH₃, Cl, F ve OH sübstitüentleri sigma bağları üzerinden halkadan elektron çekicidir. CF₃ sübstitüenti ise pi bağı üzerinden halkadan elektron çekicidir. Br, CH₃, Cl, F ve OH sübstitüentleri pi bağları üzerinden halkaya elektron vericidir. Br, CF₃, CH₃, Cl, F ve OH sübstitüentleri için yapılan sEDA-pEDA korelasyonu sonucunda regrasyon katsayıları sırasıyla 0,9628, 0,6838, 0,957, 0,9767, 0,9886, 0,8085'dir. Bu durumda CF₃ sübstitüentinin yük ayrımının diğer sübstitüentlerin bağlı olduğu moleküllere göre daha az olduğunu söylemek mümkündür. sEDA ve pEDA arasında yapılan korelasyon sonucundaki regrasyon katsayısının düşük çıkmasının nedeni yük ayrımının tam gerçekleşmemesinden kaynaklanır.

Br, CF₃, CH₃, Cl, F ve OH sübstitüentlerinden oluşan Furan Türevleri için yapılan NICS(0)-pEDA korelasyonu sonucunda regrasyon değerleri 0,392, 0,318, 0,727, 0,184, 0,797, ve 0,440'dır. Yapılan korelasyona göre en iyi sonuç veren F sübstitüentinin bağlı olduğu furan türevleridir. pEDA ile NICS arasında ilişki olduğu söyleyen literatürlerin aksine halka düzleminde ve halkanın üzerinde yapılan kimyasal kaymanın tam olarak ölçülememesi yanlış sonuçların çıkacağına işaretler. NICS(1)-pEDA arasında yapılan korelasyonda ise regrasyon değerleri sırasıyla 0,787, 0,022, 0,766, 0,654, 0,033, 0,207'dir. Bu durumda ise en iyi korelasyonu Br sübstitüentinin bağlı olduğu moleküller vermektedir. Kimyasal kayma değerinin hayalet atom tarafında tam ölçülmemesi sonucunda doğan yanlış ölçümle korelasyonun kötü olmasının tek nedeni demek mümkündür.

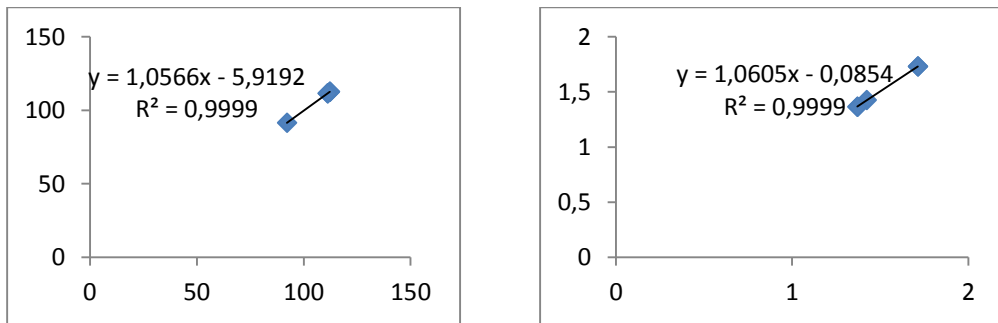
4.5.3 Tiyofen Türevleri

Tiyofen molekülü, hetero atom (S) içermesi ve aromatik olmasından dolayı ilgi gören moleküllerden biridir. Tiyofen molekülüne Br, CF₃, CH₃, Cl, F ve OH sübstitüentleri bağlanması ile hayali olarak türevleri hazırlanmıştır. Bağlanan bu sübstitüentlerin aromatikliğe etkisi irdelenmiştir. Bağlanan sübstitüentlerin pirol halkasındaki aromatik karakterin değişip değişmediği incelenerek hayal edilen tiyofen türevlerinin elektron çekici mi yoksa elektron verici mi olduğu irdelenmiştir. Öncelikle moleküllerin optimizasyonları yapılmıştır. Optimizasyon sonucunda elde edilen koordinatlar ile moleküllerin aromatikliği belirleyen NICS, pEDA ve sEDA indeksleri hesaplanmıştır. Yapılan tüm hesaplamalar B3LYP/6-311++G(d,p) teori seviyesinde yapılmıştır. Tiyofen molekülü Şekil 4.10'da verilmiştir.



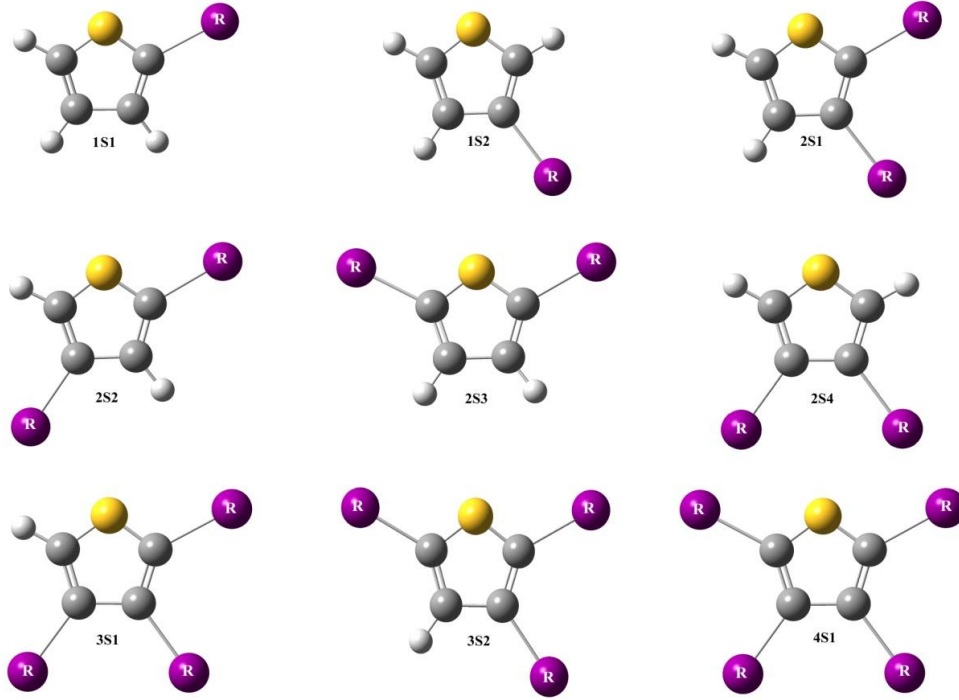
Şekil 4.10: Tiyofen molekülü.

Tiyofen türevlerinin molekül yapıları şekil 4.13'de verilmiştir. Tiyofen ve türevlerinin bağ açıları ve bağ uzunlukları tablo 4.68-4.79'da verilmiştir. Hayal edilen furan türevlerinin deneysel verilerinin olmaması nedeniyle kullanılan teori seviyesinin doğruluğu furan molekülünün deneysel verileri ile furan molekülün teorik bağ açıları ve bağ uzunlukları ile kıyaslanmıştır.



Grafik 4.13: Tiyofen molekülünün deneysel ve hesapsal olarak bağ açıları ve bağ uzunluklarının korelasyonu (B3LYP/6-311++G(d,p)).

Grafik 4.13'te verilen regrasyon katsayılarına bakıldığında deneysel veriler ile hesapsal verilerin uyumlu olduğu görülmektedir. Bu durumda seçilen teori seviyesinin doğru olduğunu söylemek mümkündür.



Şekil 4.11: Tiyofen türevlerinin gösterimi R= Br, CF₃, CH₃, Cl, F ve OH.

Tablo 4.68: B3LYP/6-311++G(d,p) Tiyofen molekülünün ve türevlerinin bağ açıları (R=Br, *Deneysel veriler[82]).

	C1-C2-C3	C2-C3-C4	C3-C4-S	C4-S-C1	S-C1-C2	S-C1-R	C1-C2-R	C2-C3-R	C3-C4-R
Tiyofen *	112.2	112.2	111.2	92.1	111.2	-	-	-	-
Tiyofen	112.7	112.7	111.5	91.4	111.5	-	-	-	-
1S1	111.8	113.1	111.7	90.7	112.3	-	-	-	-
1S2	114.1	111.6	111.9	91.7	110.5	-	123.2	-	-
2S1	113.0	112.4	112.0	91.2	111.2	120.3	124.7	-	-
2S2	110.9	114.5	110.8	91.0	112.6	120.6	-	122.2	-
2S3	112.4	112.4	112.5	90.1	112.5	120.4	-	-	127.0
2S4	112.6	112.6	111.3	91.8	111.3	-	122.8	124.4	-
3S1	111.6	113.3	111.5	91.3	112.0	119.9	124.2	124.1	-
3S2	113.4	111.7	112.7	90.6	111.4	119.9	124.8	-	126.8
4S1	112.4	112.4	112.0	90.9	112.0	119.5	123.9	123.6	128.3

Tablo 4.69: B3LYP/6-311++G(d,p) Tiyofen molekülünün ve türevlerinin bağ uzunlukları (R= Br, *Deneysel veriler[82]).

	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-S	S-C1	C1-R	C2-R	C3-R	C4-R
Tiyofen *	1.369	1.423	1.369	1.714	1.714	-	-	-	-
Tiyofen	1.365	1.427	1.365	1.732	1.732	-	-	-	-
1S1	1.364	1.427	1.364	1.735	1.738	1.890	-	-	-
1S2	1.362	1.426	1.364	1.732	1.732	-	1.904	-	-
2S1	1.367	1.428	1.361	1.734	1.740	1.881	1.895	-	-
2S2	1.363	1.427	1.361	1.736	1.739	1.887	-	1.902	-
2S3	1.362	1.428	1.362	1.742	1.743	1.888	-	-	1.888
2S4	1.362	1.433	1.362	1.730	1.730	-	1.895	1.895	-
3S1	1.368	1.436	1.360	1.733	1.737	1.880	1.886	1.895	-
3S2	1.365	1.430	1.360	1.741	1.745	1.880	1.894	-	1.886
4S1	1.365	1.440	1.365	1.740	1.740	1.880	1.887	1.887	1.880

Tablo 4.70: B3LYP/6-311++G(d,p) Tiyofen molekülünün ve türevlerinin bağ açıları (R=CF₃, *Deneysel veriler[82]).

	C1-C2-C3	C2-C3-C4	C3-C4-S	C4-S-C1	S-C1-C2	S-C1-R	C1-C2-R	C2-C3-R	C3-C4-R
Tiyofen *	112.2	112.2	111.2	92.1	111.2	-	-	-	-
Tiyofen	112.7	112.7	111.5	91.4	111.5	-	-	-	-
1S1	112.4	112.5	112.2	90.8	111.8	121.2	-	-	-
1S2	113.2	112.0	111.8	91.6	111.2	-	123.6	-	-
2S1	112.6	112.4	112.1	91.5	111.2	118.9	126.1	-	-
2S2	111.9	113.0	111.8	91.0	112.0	121.3	-	123.0	-
2S3	112.3	112.3	112.5	90.2	112.5	120.8	-	-	126.6
2S4	112.1	112.1	112.0	91.5	112.0	-	121.1	126.6	-
3S1	111.6	112.3	112.6	91.4	111.8	117.5	124.2	127.3	-
3S2	112.4	112.3	112.3	90.9	111.8	118.4	126.3	-	126.5
4S1	111.9	111.9	112.2	91.4	112.2	116.7	123.6	124.3	131.0

Tablo 4.71: B3LYP/6-311++G(d,p) Tiyofen molekülünün ve türevlerinin bağ uzunlukları (R= CF₃, *Deneysel veriler[82]).

	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-S	S-C1	C1-R	C2-R	C3-R	C4-R
Tiyofen *	1.369	1.423	1.369	1.714	1.714	-	-	-	-
Tiyofen	1.365	1.427	1.365	1.732	1.732	-	-	-	-
1S1	1.367	1.423	1.366	1.728	1.739	1.490	-	-	-
1S2	1.366	1.429	1.362	1.733	1.725	-	1.493	-	-
2S1	1.376	1.424	1.364	1.722	1.733	1.501	1.505	-	-
2S2	1.363	1.425	1.366	1.722	1.741	1.493	-	1.495	-
2S3	1.366	1.420	1.366	1.736	1.736	1.495	-	-	1.495
2S4	1.365	1.439	1.365	1.722	1.722	-	1.503	1.503	-
3S1	1.376	1.437	1.366	1.710	1.733	1.508	1.513	1.508	-
3S2	1.375	1.421	1.364	1.730	1.730	1.506	2.365	-	1.497
4S1	1.376	1.437	1.376	1.722	1.722	1.513	1.518	1.518	1.513

Tablo 4.72: B3LYP/6-311++G(d,p) Tiyofen molekülünün ve türevlerinin bağ açıları (R=CH₃, *Deneysel veriler[82]).

	C1-C2-C3	C2-C3-C4	C3-C4-S	C4-S-C1	S-C1-C2	S-C1-R	C1-C2-R	C2-C3-R	C3-C4-R
Tiyofen *	112.2	112.2	111.2	92.1	111.2	-	-	-	-
Tiyofen	112.7	112.7	111.5	91.4	111.5	-	-	-	-
1S1	113.7	112.7	111.2	92.0	110.1	121.3	-	-	-
1S2	111.4	113.4	111.5	91.1	112.4	-	124.7	-	-
2S1	112.3	113.7	111.1	91.9	110.9	119.7	125.2	-	-
2S2	114.4	111.5	112.1	91.7	110.1	121.3	-	123.6	-
2S3	113.7	113.7	109.9	92.5	109.9	121.2	-	-	128.7
2S4	112.1	112.1	112.4	90.9	112.4	-	124.2	123.6	-
3S1	112.9	112.3	112.0	91.7	110.9	119.7	124.7	123.5	-
3S2	112.3	114.7	109.	92.4	110.6	119.2	125.9	-	128.7
4S1	113.1	113.1	110.6	92.4	110.6	119.3	125.0	121.7	130.0

Tablo 4.73: B3LYP/6-311++G(d,p) Tiyofen molekülünün ve türevlerinin bağ uzunlukları (R= CH₃, *Deneysel veriler[82]).

	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-S	S-C1	C1-R	C2-R	C3-R	C4-R
Tiyofen *	1.369	1.423	1.369	1.714	1.714	-	-	-	-
Tiyofen	1.365	1.427	1.365	1.732	1.732	-	-	-	-
1S1	1.367	1.428	1.363	1.736	1.748	1.498	-	-	-
1S2	1.367	1.434	1.364	1.732	1.735	-	1.504	-	-
2S1	1.373	1.435	1.361	1.732	1.749	1.500	1.505	-	-
2S2	1.365	1.435	1.365	1.739	1.747	1.498	-	1.504	-
2S3	1.364	1.430	1.364	1.751	1.751	1.498	-	-	1.498
2S4	1.366	1.442	1.366	1.733	1.733	-	1.503	1.503	-
3S1	1.371	1.443	1.364	1.733	1.746	1.501	1.505	1.503	-
3S2	1.369	1.438	1.361	1.748	1.755	1.499	1.505	-	1.498
4S1	1.368	1.448	1.368	1.749	1.749	1.500	1.505	1.505	1.500

Tablo 4.74: B3LYP/6-311++G(d,p) Tiyofen molekülünün ve türevlerinin bağ açıları (R=Cl, *Deneysel veriler[82]).

	C1-C2-C3	C2-C3-C4	C3-C4-S	C4-S-C1	S-C1-C2	S-C1-R	C1-C2-R	C2-C3-R	C3-C4-R
Tiyofen *	112.2	112.2	111.2	92.1	111.2	-	-	-	-
Tiyofen	112.7	112.7	111.5	91.4	111.5	-	-	-	-
1S1	111.8	113.1	111.8	90.6	112.4	120.4	-	-	-
1S2	114.1	111.6	111.9	91.7	110.5	-	123.3	-	-
2S1	113.0	112.3	112.1	91.0	111.3	120.8	124.2	-	-
2S2	110.8	114.5	110.8	90.9	112.8	120.3	-	122.0	-
2S3	112.3	112.3	112.6	89.8	112.6	120.1	-	-	127.2
2S4	112.7	112.7	111.2	91.9	111.2	-	123.6	123.6	-
3S1	111.7	113.4	111.5	91.2	112.0	120.5	124.3	123.1	-
3S2	113.4	111.6	112.9	90.30	111.5	120.4	124.2	-	126.9
4S1	112.4	112.4	112.2	90.6	112.2	120.1	124.2	123.2	127.6

Tablo 4.75: B3LYP/6-311++G(d,p) Tiyofen molekülünün ve türevlerinin bağ uzunlukları (R= Cl, *Deneysel veriler[82]).

	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-S	S-C1	C1-R	C2-R	C3-R	C4-R
Tiyofen *	1.369	1.423	1.369	1.714	1.714	-	-	-	-
Tiyofen	1.365	1.427	1.365	1.732	1.732	-	-	-	-
1S1	1.363	1.427	1.364	1.736	1.740	1.732	-	-	-
1S2	1.363	1.426	1.363	1.732	1.731	-	1.747	-	-
2S1	1.367	1.427	1.361	1.735	1.740	1.722	1.736	-	-
2S2	1.362	1.427	1.361	1.736	1.740	1.729	-	1.745	-
2S3	1.361	1.428	1.361	1.745	1.745	1.730	-	-	1.730
2S4	1.362	1.433	1.362	1.730	1.729	-	1.736	1.736	-
3S1	1.736	1.435	1.360	1.734	1.738	1.720	1.726	1.735	-
3S2	1.364	1.429	1.359	1.744	1.746	1.721	1.735	-	1.728
4S1	1.363	1.438	1.363	1.743	1.743	1.719	1.726	1.726	1.719

Tablo 4.76: B3LYP/6-311++G(d,p) Tiyofen molekülünün ve türevlerinin bağ açıları (R=F, *Deneysel veriler[82]).

	C1-C2-C3	C2-C3-C4	C3-C4-S	C4-S-C1	S-C1-C2	S-C1-R	C1-C2-R	C2-C3-R	C3-C4-R
Tiyofen *	112.2	112.2	111.2	92.1	111.2	-	-	-	-
Tiyofen	112.7	112.7	111.5	91.4	111.5	-	-	-	-
1S1	110.8	113.4	112.0	89.7	113.8	119.1	-	-	-
1S2	115.1	111.0	112.0	91.8	109.8	-	123.2	-	-
2S1	113.1	111.8	112.6	90.2	112.0	120.8	123.5	-	-
2S2	109.2	115.9	110.2	90.1	114.3	118.9	-	120.9	-
2S3	111.6	111.6	114.3	88.1	114.3	118.3	-	-	127.3
2S4	113.3	113.3	110.4	92.3	110.4	-	124.9	121.7	-
3S1	111.4	114.1	110.9	90.7	112.6	120.5	125.2	120.9	-
3S2	113.8	110.21	114.8	88.6	112.4	119.8	123.8	-	127.0
4S1	112.3	112.3	113.0	89.3	113.0	119.5	125.5	122.1	127.4

Tablo 4.77: B3LYP/6-311++G(d,p) Tiyofen molekülünün ve türevlerinin bağ uzunlukları (R= F, *Deneysel veriler[82]).

	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-S	S-C1	C1-R	C2-R	C3-R	C4-R
Tiyofen *	1.369	1.423	1.369	1.714	1.714	-	-	-	-
Tiyofen	1.365	1.427	1.365	1.732	1.732	-	-	-	-
1S1	1.356	1.431	1.362	1.742	1.740	1.338	-	-	-
1S2	1.360	1.421	1.364	1.732	1.733	-	1.348	-	-
2S1	1.358	1.422	1.362	1.740	1.739	1.332	1.342	-	-
2S2	1.356	1.425	1.356	1.744	1.739	1.334	-	1.346	-
2S3	1.351	1.438	1.351	1.750	1.750	1.351	1.337	-	1.337
2S4	1.358	1.424	1.358	1.733	1.733	-	1.340	1.340	-
3S1	1.357	1.427	1.355	1.743	1.738	1.329	1.335	1.338	-
3S2	1.353	1.431	1.351	1.747	1.752	1.332	1.340	-	1.334
4S1	1.352	1.434	1.352	1.750	1.750	1.329	1.333	1.333	1.329

Tablo 4.78: B3LYP/6-311++G(d,p) Tiyofen molekülünün ve türevlerinin bağ açıları (R=OH, *Deneysel veriler[82]).

	C1-C2-C3	C2-C3-C4	C3-C4-S	C4-S-C1	S-C1-C2	S-C1-R	C1-C2-R	C2-C3-R	C3-C4-R
Tiyofen *	112.2	112.2	111.2	92.1	111.2	-	-	-	-
Tiyofen	112.7	112.7	111.5	91.4	111.5	-	-	-	-
1S1	111.9	113.4	111.6	90.6	112.3	117.0	-	-	-
1S2	113.1	112.2	111.7	91.7	111.0	-	121.9	-	-
2S1	112.9	112.3	112.0	90.7	111.8	120.1	119.7	-	-
2S2	111.3	114.1	110.9	90.6	112.9	116.9	-	118.7	-
2S3	112.4	112.4	112.5	89.8	112.5	116.1	-	-	131.2
2S4	112.6	112.6	111.6	91.3	111.6	-	128.0	119.2	-
3S1	112.3	113.7	110.8	91.0	112.0	119.5	122.4	116.8	-
3S2	113.5	111.4	113.0	89.9	111.9	118.9	120.5	-	131.0
4S1	112.7	112.7	112.1	90.2	112.1	118.5	122.4	124.5	129.2

Tablo 4.79: B3LYP/6-311++G(d,p) Tiyofen molekülünün ve türevlerinin bağ uzunlukları (R= OH, *Deneysel veriler[82]).

	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-S	S-C1	C1-R	C2-R	C3-R	C4-R
Tiyofen *	1.369	1.423	1.369	1.714	1.714	-	-	-	-
Tiyofen	1.365	1.427	1.365	1.732	1.732	-	-	-	-
1S1	1.365	1.431	1.361	1.745	1.743	1.358	-	-	-
1S2	1.366	1.430	1.365	1.728	1.734	-	1.368	-	-
2S1	1.365	1.428	1.362	1.746	1.739	1.354	1.384	-	-
2S2	1.363	1.431	1.363	1.753	1.742	1.356	-	1.367	-
2S3	1.357	1.441	1.357	1.755	1.755	1.361	-	-	1.361
2S4	1.364	1.435	1.364	1.738	1.737	-	1.362	1.362	-
3S1	1.361	1.428	1.361	1.753	1.742	1.356	1.372	1.371	-
3S2	1.356	1.440	1.358	1.755	1.754	1.358	1.385	-	1.360
4S1	1.356	1.441	1.356	1.755	1.755	1.358	1.382	1.382	1.358

Hesaplanan NICS değerleri Tablo 5.80'de verilmiştir. NICS değerlerine bakıldığında tiyofen molekülüne süstitüent bağlanması molekülün aromatik karakterini değiştirmediği aromatik karakterinin sayısal değerini değiştirdiği gözlemlenmiştir. Tiyofen türevlerinin tiyofen molekülü gibi aromatik olduğu sonucuna yapılan hesaplamalar sonucuna varılmıştır. CH₃ ve Cl süstitüentleri moleküle bağlandığında aromatiklik değerinin tiyofen molekülüne göre daha az olduğu kanısına varılmıştır. Br, CF₃, F, OH süstitüentleri bağlanma şekillerine göre

Tablo 4.80: B3LYP/6-311++G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan tiyofen türevlerinin NICS(0) ve NICS(1) değerleri.

	Br		CF ₃		CH ₃		Cl		F		OH	
	NICS(0)	NICS(1)	NICS(0)	NICS(1)	NICS(0)	NICS(1)	NICS(0)	NICS(1)	NICS(0)	NICS(1)	NICS(0)	NICS(1)
Tiyofen	-12,8583	-10,2529	-12,8583	-10,2529	-12,8583	-10,2529	-12,8583	-10,2529	-12,8583	-10,2529	-12,8583	-10,2529
1S1	-12,2879	-9,2049	-12,4996	-9,9532	-11,5758	-9,1670	-12,3544	-9,1111	-12,9969	-8,9001	-12,0370	-8,2971
1S2	-12,9049	-9,5964	-12,8799	-9,9193	-12,1186	-9,5768	-13,0611	-9,5720	-14,2631	-9,5720	-13,5104	-9,5052
2S1	-12,1426	-8,6961	-13,1240	-10,2898	-11,2336	-9,0301	-12,6087	-8,7324	-15,3675	-8,9961	-13,6907	-8,4986
2S2	-12,4181	-8,6180	-12,7036	-9,7831	-10,7744	-8,5987	-12,8052	-8,5803	-15,2937	-8,6501	-13,1257	-7,5684
2S3	-11,8304	-8,2329	-12,2936	-9,6469	-10,2344	-8,1710	-12,1432	-8,1351	-14,2170	-8,1228	-12,0117	-6,8889
2S4	-12,9286	-9,1932	-13,1260	-9,9961	-11,8756	-9,5091	-13,5562	-9,3303	-16,7917	-9,5664	-15,0988	-8,9126
3S1	-12,5184	-8,4907	-13,8062	-10,2559	-11,1215	-8,9033	-13,5193	-8,6662	-18,5191	-9,2720	-16,2789	-8,5715
3S2	-11,7468	-7,7563	-13,1335	-9,9379	-9,5890	-7,7922	-12,4853	-7,8296	-16,6785	-8,3461	-13,5694	-7,0681
4S1	-12,0303	-7,6673	-14,4235	-10,1160	-9,7766	-7,8855	-13,3454	-7,9339	-19,9028	-9,0503	-15,8356	-7,7231

Tablo 4.81: B3LYP/6-311++G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan tiyofen türevlerinin sEDA-pEDA değerleri.

	Br		CF ₃		CH ₃		Cl		F		OH	
	sEDA	pEDA	sEDA	pEDA	sEDA	pEDA	sEDA	pEDA	sEDA	pEDA	sEDA	pEDA
1S1	-0,15563	0,06090	-0,18044	-0,03324	-0,20509	0,01095	-0,23681	0,06794	-0,62057	0,06739	-0,55900	0,11197
1S2	-0,17146	0,05527	-0,15714	-0,02603	-0,20044	0,01319	-0,24570	0,06288	-0,60652	0,06537	-0,53841	0,10204
2S1	-0,30131	0,12828	-0,33269	-0,04670	-0,39249	0,02016	-0,45989	0,14160	-1,22632	0,12803	-1,05720	0,16196
2S2	-0,30909	0,12084	-0,32571	-0,05116	-0,39252	0,02361	-0,46653	0,13592	-1,22705	0,13763	-1,08278	0,22100
2S3	-0,29338	0,12398	-0,34868	-0,05407	-0,39664	0,01889	-0,45315	0,13713	-1,23475	0,13151	-1,09825	0,20896
2S4	-0,31315	0,11947	-0,30455	-0,04465	-0,39055	0,02392	-0,37410	0,13618	-1,21615	0,13417	-1,06264	0,21380
3S1	-0,43935	0,19626	-0,48206	-0,05723	-0,58030	0,03072	-0,67906	0,21872	-1,83488	0,20100	-1,59554	0,28964
3S2	-0,43285	0,19487	-0,49966	-0,06333	-0,58269	0,02946	-0,77586	0,21484	-1,84199	0,19587	-1,59040	0,25405
4S1	-0,55976	0,27251	-0,65883	-0,06406	-0,77481	0,03666	-0,88655	0,30074	-2,44982	0,26240	-2,07934	0,29439

tiyofen molekülüne göre daha aromatik ve daha az aromatik olarak gözlemlenmiştir. Halka düzleminde ve halkanın $1A^0$ üzerinde yapılan NICS hesabının birbiriyle uyumlu olması gerekmektedir. Ancak NICS(0)-NICS(1) korele edildiğinde regrasyon değerleri Br süstitüenti için 0,6655, CF_3 süstitüenti için 0,4770, CH_3 süstitüenti için 0,9945, Cl 0,0863, F süstitüenti için 0,0514, OH süstitüenti için 0,1028'dir. Bu durumda CH_3 süstitüentinin halka düzleminde ve halkanın $1A^0$ üzerinde bulunan dekolazyonun aynı oranda azaldığını söylemek mümkündür. Bağlı olan süstitüente göre kimyasal kayma değerinin değiştiğini söylemekte mümkündür.

sEDA ve pEDA değerleri tablo 5.81'de verilmiştir. sEDA ve pEDA değerleri incelendiğinde süstitüentlerin sigma ve pi bağları üzerinden halkadan elektron çekici mi veya halkaya elektron verici mi olduğu sonucuna varılabilir. Br, CF_3 , CH_3 , Cl, F, OH süstitüentleri sigma bağları üzerinden halkaya elektron verici olduğu hesapsal olarak ispatlanmıştır. CF_3 süstitüenti pi bağları üzerinden halkaya elektron verici iken, Br, CH_3 , Cl, F, OH süstitüentlerin pi bağları üzerinden halkadan elektron çekicidir. Br, CF_3 , CH_3 , Cl, F ve OH süstitüentleri ile oluşturulan tiyofen türevlerinin sEDA-pEDA korelasyonun regrasyon değerleri sırasıyla; 0,986, 0,856, 0,948, 0,957, 0,997, 0,882'dir. Bu durumda moleküllerin orbital yüklerinin ayrımının çok iyi olduğunu söylemek mümkündür.

Br, CF_3 , CH_3 , Cl, F ve OH süstitüentleri ile oluşturulan tiyofen türevlerinin NICS(0)-pEDA korelasyonun regrasyon değerleri sırasıyla; 0,218, 0,275, 0,435, 0,143, 0,853, 0,445'dir. F süstitüenti için yapılan korelasyon sonucunda en iyi sonuç elde edilmiştir. Br, CF_3 , CH_3 , Cl, ve OH süstitüentleri için halka düzlemindeki kimyasal kayma değerinin yanlış ölçüldüğü söylemek mümkündür. NICS(1)-pEDA korelasyonu yapıldığında regrasyon değerleri sırasıyla; 0,756, 0,015, 0,389, 0,573, 0,025, 0,227'dir. Bu korelasyon sonucunda en iyi sonucu Br süstitüentinin bağlı olduğu türevler vermiştir. İlk başta verilen NICS(0) ve NICS(1) arasında yapılan korelasyonun regrasyon sonucuna göre halkanın düzleminde ve 1 \AA üzerinde kimyasal kaymanın aynı oranda azalmadığı sonucuna varılmıştır. Bu durumda regrasyon katsayısının kötü çıkmasını dekolazyonun tam olarak ölçülemediğinin bir göstergesidir.

5. KAYNAKLAR

- [1] Lin, H., Wu, D., Liu, L., Jia, D., “Theoretical study on molecular structures, intramolecular proton transfer reaction, and solvent effects of 1-phenyl-3-methyl-4-(6-hydro-4-amino-5sulfo-2,3pyrazole)-5one” *Journal of Molecular Structure: TEOCHEM*, 850, 32-37, (2008) .
- [2] Kolbe, H., “Ueber Isatin. Vorläufige Mittheilung”, *J. Prakt. Chem.*, 30, (1), 84-87 (1884).
- [3] Kolbe, H., “Beiträge zur ermittelung der chemischen Constitution des Isatins”, *J. Prakt. Chem.*, 30, (1), 467-483, (1884).
- [4] Erdmann, E., “Constitution und Verhalten der Isatosäure”, *Ber. Dutsch. Chem. Ges.*, 32, (2), 2159-2172, (1899).
- [5] Hiang P, Trieber D, Gaspar P P., “Kinetic studies on the decomposition of trans-2,3-dimetyl-1-tri-tert-butylsilyl-1-triisopropylsilylsilirane and the mechanism of silylene generation”, *Organomet.*, 22, 2233-2239, (2003).
- [6] Su M., “Density functional study of the mechanism of halophilic reactions of some silylenes”, *Chem Phys. Lett.*, 374, 385-391, (2003).
- [7] Becerra R, Egorov M P, Krylova I V, et al., “Absolute rate constants for the reactions of germylene and dimethylgermylene with dimethylgermene: the deactivating effect of methyl groups in heavy carbenes”, *Chem. Phys. Lett.*, 351, 47-52, (2002).
- [8] Kira M, Ishida S, Iwamoto T., et al. “New synthesis of a stable dialkylstannylene and its reversible complexation with tetrahydrofuran”, *J. Organomet. Chem.*, 636, 144-147, (2001).

- [9] Olah J., Veszepmi T., "Relationship between stability and dimerization ability of silylenes", *J. Organomet. Chem.*, 686, 112-117, (2003).
- [10] Kassae M. X., Arshadi S., Vessally E., et al., "Singlet-triplet energy separations in divalent five-membered cyclic conjugated C_5H_3X , C_4H_3SiX , C_4H_3GeX , C_4H_3SnX and C_4H_3PbX ($X=H, F, Cl$ and Br)", *J. Organomet. Chem.*, 690, 3427-3439 (2005).
- [11] Breslow, R. J., "Synthesis of the s-triphenylcyclopropenyl cation", *Am. Chem. Soc.*, 79, 5318, (1957).
- [12] Yadav, A. D., "Cyclopropenium ion" *Synlett*, 23, 2428-2429, (2012).
- [13] Ciabattini, J., Nathan III, E.C., "Di-tert-butylcyclopropenone and substituted di-tert-butyl-cyclopropenyl" *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 4766-4769, (1969).
- [14] Fernandez, I., Duvall, M., Wu, J.I.C., Scheleyer, P.von.R., Frenking, G., "Aromatic in group 14 homologues of the cyclopropenylum cation", *Chem. Eur. J.*, 17, 2215 – 2224, (2011).
- [15] Göller, A., Clark, T., " σ^* -aromatic in three-membered rings", *J. Mol. Model.*, 6, 133-149, (2000).
- [16] Katritzky, A. R., Rees, C. W., Seriven, E. F. V., Eds., "Comprehensive Heterocyclic Chemistry II", Elsevier Science Ltd., Oxford, (1996).
- [17] Ashe, A. J., "The group 5 heterobenzenes", *III. Acc. Chem. Res.*, 11, 153, (1978).
- [18] Katritzky, A. R., Karelson, M., Malhotra, N., "Heterocyclic aromatic", *Heterocycles*, 32, 127, (1991).
- [19] Frison, G., Sevin, A., Avarvari, N., Mathey, F., Floch, P. L., "The CH by N replacement effects on the aromaticity and reactivity of phosphinines", *J. Org. Chem.*, 64, 5524, (1999).

- [20] Doerksen, R. J., Thakkar, A. J., "Structure vibrational frequencies and polarizabilities of diazaborinines, triazadiborinines, azaboroles and oxazaboroles", *J. Phys. Chem. A*, 103, 2141, (1999).
- [21] Priyakumar, U. D., Sastry, G. N., "Structres, energetics, relative stabilities and out-of-plane distortivities of skeletally disubstitued benzenes, $(CH)_4X_2$ ($X= N, P, C^-, Si, O^+$ and S^+): an ab initio and DFT study", *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 11173, (2000).
- [22] Ashe, A. J., Fang, X., Schiesher, M., Richardson, A. D., Hedberg, K., "Aromatic heterocycles containing arsenic and suldur: the synthesis of 1,2- and 1,3-thiaarsole and the gas-phase moleculer structure of 1,2-thiaarsole", *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 7012, (2000).
- [23] Colombet, L., Volatron, F., Maitre. P., Hiberty, P. C., "o-, -m and p-diphoshabenzenes and their $P_2(C-H)_4$ valance isomers. an ab initio theoretical study", *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 4215, (1999).
- [24] Hoffmann, M., Schleyer, P. v. R., Regitz, M., "The atructure and energies of phosphalkyne trimers,, $(HCP)_3$ ' *Eur. J. Org. Chem.*, 3291, (1999).
- [25] Jemmis, E. D., Kiran, B., "Aromaticity in $X_3Y_3H_6$ ($X=B, Al, Ga; Y = N, P, As$), $X_3Z_3H_3$ ($Z=O, S, Se$) and phosphazenez. Teoretical study of the structures, energetics and magnetic properties", *Inorg. Chem.*, 37, 2110, (1998).
- [26] Dias, H. V. R., Power, P. P., "Boron-phosphorus analogs of benzene and cyclobutadiene. Synthesis and characterization of the boraphoshabenzenes $(RBPR')_3$ ($R=Me, Ph; R' = Ph, Me, C_6H_{11}, tert-Bu$)", *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 144, (1989).
- [27] Schleyer, P. v. R., Jiao, H., Hommes, N. J. R. v. E., Malkin, V. G., Malkina, O. L., "An evaluation of the aromaticity of inorganic rings: refined evidence from magnetic properties", *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 12669, (1997).
- [28] Dewar, M. J. S., Holder, A. J., "Aromatic enerjies of some hetereoaromatic molecules", *Heterocycles*, 28, 1135, (1989).

- [29] Heinemann, C., Muller, T., Apeloig, Y., Schwarz, H., "On the question of stability, conjugation and "aromaticity" in imizadol-2-ylidenes and their silicon analogs", *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 2023, (1996).
- [30] Warren, D. S., Gimarc, B. M., Zhao, M., "Valence isomers of benzene and their relationship to the isoelectronic isomers of arsenic molecule (As₆)", *Inorg. Chem.*, 33, 710, (1994).
- [31] Warren, D. S., Gimarc, B. M., "Valence isomers of benzene and their relationship to isomers of isoelectronic P₆", *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 5378, (1992).
- [32] Matsunaga, N., Cundari, T. R., Schmidt, M. W., Gordon, M. S., "A comparative study of the bonding in heteroatom analogues of benzene", *Theor. Chim. Acta*, 83, 57, (1992).
- [33] Chiavarino, B., Crestoni, M. E., Marzio, A. D., Fornarini, S., Rosi, M., "Gas-phase ion chemistry of borazine an inorganic analogue of benzene", *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 11204, (1999).
- [34] Scheschkewitz, D., Menzel, M., Hoffmann, M., Schleyer, P. v. R., Geiseler, G., Massa, W., Harms, K., Berndt, A., "A five-membered ring with three negative charges and solvent-free lithium counterions", *Angew. Chem.*, 38, 2936, (1999).
- [35] Bohm, D., Knoch, F., Kummer, S., Schmidt, U., Zennek, U., "2,4-si-ter-butyl-1Λ3,3Λ3-siphosphinines: targeted synthesis at iron(0) centers and oxidative release", *Angew. Chem.*, 34, 198, (1995).
- [36] Ashe, A. J., III; Diephouse, T. R., Elsheikh, M. Y., "Stabilization of silabenzene and bismabenzene by 4-alkyl substituents", *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 5693, (1982).
- [37] Uzan O., Martin M. L. Jan, "The silabenzenes: structure, properties and aromaticity", *Organometallics*, 19, 1477-1487, (2000).
- [38] Apoloig Y., *In the chemistry of organic silicon compounds*, 1015, New York-Wiley, (1989).

- [39] Apeloig, Y., Karni, M., "In the chemistry of organic silicon compounds; rappoport", (Z., Apeloig, Y., Eds.), *Wiley, New York*, Vol. 2, (1998).
- [40] Wakita, K., Tokitoh, N., Okazaki, R., Nagase, S., Schleyer, P. v. R., Jiao, H., "Synthesis of stable 2- silanaphthalenes and their aromaticity", *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 11336, (1999).
- [41] Okazaki, R., Tokitoh, N., Matsumoto, T., "Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry", *Thieme, New York*, Vol. 2, (1996).
- [42] Suzuki, H., Tokitoh, N., Okazaki, R., Nagase, S., Goto, M., "Synthesis, structure and reactivity of the first kinetically stabilized silanethiophene", *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 11096, (1998).
- [43] Suzuki, H., Tokitoh, N., Nagase, S., Okazaki, R., "Triplet dication and quartet trication of a triaminobenzene", *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 11578, (1994).
- [44] Tokitoh, N., Arai, Y., Sasamori, T., Okazaki, R., Nagase, S., Uekusa, H., Ohashi, Y., "A unique crystalline-state reaction of an overcrowded distibene with molecular oxygen: the first example of a single a single crystal to a single crystal reaction with an external reagent", *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 433, (1998).
- [45] Tokitoh, N., Wakita, K., Okazaki, R., Nagase, S., Schleyer, P. v. R., Jiao, H., "A stable neutral silaromatic compound, 2-{2,4,6-tris[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl}-2-silanaphthalene", *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 6951, (1997).
- [46] Tokitoh, N., Arai, Y., Okazaki, R., Nagase, S. "Synthesis and characterization of a stable dibismuthene: evidence for a Bi=Bi double bond", *Science*, 227, 78, (1997).
- [47] Gumus S., Turker L., "Substituent Effect on the Aromatic of 1,3-Azole System", *15Th ECSOC 15*, (2011).
- [48] Katritzky A. R., Jug K., Oniciu D., C., "Quantitative Measures of Aromaticity for Mono-, Bi- and Tricyclic Penta- and Hexaatomic Heteroatomic Ring System and Their Interrelationships", *Chem. Rev.*, 101, 1421-1423, (2001).

- [49] Nandi, S., & Ray, J. K., "Copper catalyzed synthesis of highly substituted pyrrole and isoindole derivatives", *Tetrahedron Lett.*, 52, 6203, (2011).
- [50] Kumar, S.A.. Plants-based Medicines in India (2009).
<http://pib.nic.in/feature/feyr2000/fmay2000/f240520006.html>
- [51] Schleyer, P. v. R., "Aromaticity (Editorial)". *Chemical Reviews* 101, 1115-1118, (2001).
- [52] Balaban, A. T., Schleyer, P. v. R., Rzepa, H. S., "Crocker, not armit and robinson, begat the six aromatic electrons", *Chemical Reviews*, 105, 3436-3447, (2005).
- [53] Schleyer, P. v. R., "Introduction: delocalization- π and σ (Editorial)", *Chemical Reviews*, 105, 3433-3435, (2005).
- [54] Oziminski, W. P., Krgowski, T. M., Noorizadeh, S., "Aromaticity of pentafulvene's complexes with alkaline metal atoms", *Structural Chemistry*, 23, 931-93, (2012).
- [55] Oziminski, W. P. and Dobrowolski, J. C., " σ - and π -electron contributions to the substituent effect: natural population analysis", *Journal of Physical Organic Chemistry*, 22, 769-778, (2009).
- [56] Faraday, M., 1825. *Philos. Trans. R. Soc. London*, I, 440., "An experimental reaffirmation of that work by use of modern analytic capillary GC-MS was published by Kaiser. R.", *Angewandte Chemie*, 80, 337, (1968).
- [57] Dewar, M. J. S., "Molecular orbital theory of organic chemistry-viii. aromaticity and electrocyclic reactions", *Tetrahedron (Suppl.)*, 8, 75, (1966).
- [58] Fleming, I., "Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions", Wiley, 249s, Londra, (1976).
- [59] Krgowski, T. M., Cyranski, M. K., Czarnocki, Z., Häfelinger, G. and Katritzky, A. R., "Aromaticity: a theoretical concept of immense practical importance" *Tetrahedron*, 56, 1783-1796, (2000).

- [60] Yıldız, C., “Silasiklopropiliden-silaallen düzenlenmesinin hesapsal yöntemlerle incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü Balıkesir Üniversitesi*, Balıkesir, (2011).
- [61] Erdem, S., “Hesapsal organik kimya ders notları”, Marmara Üniversitesi, (2006).
- [62] <http://www.shodor.org/chemviz/overview/ccbasics.html>, (2015).
- [63] Haug, A., “Theoretical solid state physics”, *Pergamon, New York*, 302, (2005).
- [64] Pople, J. A., Nesbet, R. K., “Self-consistent orbital for radicals”, *J. Chem. Phys.*, 22, 571, (1954).
- [65] Hehre, W. J., Radom, L., Schleyer, P. v. R., Pople, J. A., “Ab Initio Molecular Orbital Theory”, *Wiley Interscience, New York*, (1986).
- [66] Parr, R. G., Yang. W., “Density functional theory in atoms and molecules”, *Oxford University Press, New York*, (1989).
- [67] Hohenberg, W., Kohn, P., “Inhomogeneous elektron gas”, *Phys. Rev. B*, 136, 864, (1964).
- [68] Gaussian 03, Revision C.2, Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Montgomery, Jr., J. A., Vreven, T., Kudin, K. N., Burant, J.C., Millam, J. M., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J. E., Hratchian, H. P., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Ayala, P. Y., Morokuma, K., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Zakrzewski, V. G., Dapprich, S., Daniels, A. D., Strain, M. C., Farkas, O., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cui, Q., Baboul, A. G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B. B.,

Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R.L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Gonzalez, C., Pople, J. A., Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2004).

[69] Katritzky, A. R., Jug, K., Oniciu, D. C., “Quantitative measures of aromaticity for mono-, di- and hexatomic heteroatomic ring systems and their interrelationships”, *Chemical Reviews*, 101, 1421-1449, (2001).

[70] Schleyer, P., Jiao, H., “What is aromaticity?”, *Pure and Applied Chemistry*, 68, 209-218, (1996).

[71] Krygowski, T. M., “Crystallographic studies of inter- and intramolecular interactions reflected in aromatic character of π -electron system”, *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 33, 70-78, (1993).

[72] Keles, R., “Fulven türevlerinin aromatikliğinin nıcs yöntemi ile araştırılması”, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 85s, İstanbul, (2007).

[73] Balci M., “Basic ^1H - and ^{13}C -NMR Spectroscopy”, 25-85, (2005).

[74] Schleyer, P. V. Maerker, C., Dransfeld, A., Jiao, H., van Eikema Hommes, N. J. R., “Simple and efficient aromaticity probe”, *Journal of the American Chemical Society*, 118, 6317-6319, (1996).

[75] Kiran, B., Nguyen, M. T., “Density functional studies on n-fused porphrin electronic and metal binding properties”, *Journal of Organometallic Chemistry*, 182, 265-271, (2002).

[76] Noorizadeh, S. and Shakerzadeh, E., “Aromaticity study on tria-, penta- and hepta- fulvene derivatives”, *Computational and Theoretical Chemistry*, 964, 141-147, (2011).

- [77] Krygowski, T. M., Oziminski, W. P. and Cyranski, M. K., "Aromatic character of heptafulvene and its complexes with halogen atoms", *Journal of Molecular Modeling*, 18, 2453-2460, (2011).
- [78] Kashino, S., Nakashima, S. and Haisa, M., "The crystal and molecular structures of 2h-3,1-benzoxazine-2.4(1h)-dione(isa)", *Acta Cryst.*, B34, 2191- 2195, (1978).
- [79] Nelson, A.C., Kalinowski, E. S., Czerniecki, N. J. and Jacobson, T. L., Grundt, P., "Is the 2,3-carbon bond of indole really inert to oxidative cleavage by oxone?-synthesis of isatoic anhydrides from indoles", *Org. Biomol. Chem.*, 11, 7455-7457 (2013).
- [80] A. S. Ivanov, A. I. Boldyrev, "Si_{6-n}C_nH₆ (n=0-6) series: When do silabenzenes become planar and global minima?", *J. Phys. Chem. A*, 116:9591-9598, (2012).
- [81] Herzberg, G., "Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules", *Van Nostrand, New York*, (1966).
- [82] Bak, B., Christensen, D., et al., "The structure of thiophene", *Journal of Molecular Spectroscopy*, 7, 58-63, (1961).