

T.C.  
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

**MONO VE DİAZAANTRASEN TÜREVLERİNİN AROMATİKLİĞİNİN  
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Ahmet KÖLE  
DANIŞMAN: Prof. Dr. Selçuk GÜMÜŞ

VAN-2018



T.C.  
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

**MONO VE DİAZAANTRASEN TÜREVLERİNİN AROMATİKLİĞİNİN  
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: AHMET KÖLE

Bu çalışma YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından **FYL-2018-6246**  
No'lu proje olarak desteklenmiştir

VAN-2018







## TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Ahmet KÖLE







## ÖZET

### MONO VE DİAZAANTRASEN TÜREVLERİNİN AROMATİKLİĞİNİN İNCELENMESİ

KÖLE, Ahmet  
Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı  
Tez Danışmanı :Prof. Dr. Selçuk GÜMÜŞ  
Haziran 2018, 63 sayfa

Aromatiklik kavramı, önce benzen gibi hidrokarbonlar sonra azotlu bileşikler göz önüne alınarak geliştirildi; bu bileşiklerde bir ya da birçok azot atomu metin (CH) gruplarının yerini alır. Azot gibi elektronegatifliği yüksek bir atomun metin (CH) grubu ile yer değiştirmesi molekülün aromatikliğini azaltacaktır. Metin (CH) grubu ile yer değiştiren azotların konumu değiştikçe molekülün aromatikliği de değişecektir. Mümkün olan tüm monoazaantrasen ve diazaantrasen türevleri göz önünde bulundurularak tez çalışması son halini almıştır.

Bir molekülün aromatikliğinin bilinmesi bize o molekül hakkında bir çok bilgi vermektedir. Örneğin; molekülün hangi tepkimelerde kullanılacağı gibi. Bundan dolayı yapının aromatikliğini bilmek çok önemlidir. Bir molekülün aromatikliğini belirlemek için yaygın olarak kullanılan iki yöntem vardır. Bunlar NICS (Çekirdekten bağımsız kimyasal kayma) ve HOMA (bağ uzunluğu ile aromatiklik hesaplama yöntemi)dir. Tezimizde; bize uygulanması kolay olan ve en doğru sonucu veren NICS yöntemini kullanacağız.

Molekülde azot atomlarının yer değiştirmesi sonucunda, halka üzerindeki hidrojen atomları ile nitro gruplarını yer değiştirerek kaybedilen aromatikliği geri kazanmış oluruz. Nitro gibi kuvvetli bir elektron çekici grupla elektronegatif azot üzerindeki elektron yoğunluğunun tekrar halkaya aktarılması hedeflenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Aromatiklik kavramı, Diazaantrasen, Monoazaantrasen, NICS



## ABSTRACT

### INVESTIGATION OF AROMATICITY OF MONO AND DIAZAANTHRACENE DERIVATIVES

KÖLE, Ahmet

M.Sc. Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Prof.Dr. Selçuk GÜMÜŞ

June 2018, 63 pages

Definition of aromaticity was done on benzene like hydrocarbons at first, then developed by taking into consideration of the nitrogen containing species; in these molecules one or more nitrogens replace methene (CH) group. Substitution of methene (CH) group with an electronegative atom like nitrogen decreases the aromaticity of the molecule. The position of nitrogen also effects the aromaticity of the system. In this thesis, all mono and diazaanthracene derivatives have been considered for their aromaticity.

Aromaticity of a compound gives important information about the possible reactions and other properties of a molecule. In that point of view measurement of aromaticity is very important. There two widespread methods for the determination of aromaticity of structures. They are NICS (Nucleus Independent Chemical Shift) and HOMA (Harmonic Oscillator Model of Aromaticity). In this thesis, NICS was applied as an easy and accurate method for calculation of aromaticity.

In the structures the lost aromaticity by the substitution of methelenes with nitrogens could be gained back by replacement of hydrogens of the rings by electronegative nitro groups. It was aimed to transfer the electron density on the nitrogens back into the ring.

**Keywords:** Aromaticity, NICS, Monozaanthracene, Diazaanthracene



## ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince yardımlarını benden esirgemeyen, görüş ve bilgilerinden yararlandığım danışman hocam Prof. Dr. Selçuk GÜMÜŞ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Her zaman yanımda duran maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen eşime ve aileme teşekkür ediyorum.

2018

Ahmet KÖLE



# İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	iii
ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ .....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Aromatiklik Kavramı.....	1
1.1.1. Benzenin Kekulé yapısı .....	1
1.1.2. Benzenin termodinamik kararlılığı.....	3
1.1.3. Benzenin yapısının rezonansla açıklanması .....	5
1.1.5. Hückel kuralı ((4n+2) π elektron kuralı) .....	8
1.1.6. Benzenoit aromatik bileşikler.....	15
1.1.7. Benzoit olmayan aromatik bileşikler.....	18
1.1.8. Fulerenler.....	18
1.1.9. Hetero halkalı aromatik bileşikler .....	19
1.1.10. Aromatik ve antiaromatik bileşikler arasındaki farklar.....	22
1.2. Aromatik Bileşiklerin Spektroskopisi .....	24
1.2.1. <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....	24
1.2.2. <sup>13</sup> C NMR spectrumu .....	29
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	2
2.1. Hesapsal Yöntemler.....	2
2.1.1. Moleküler geometri .....	36

	<b>Sayfa</b>
2.1.2. Geometrik optimizasyon .....	37
2.1.3. Frekans (titreşim) hesabı .....	38
2.2. Aromatikliği Ölçen Yöntemler .....	41
2.2.1. NICS (çekirdekten bağımsız kimyasal kayma) .....	41
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	36
3.1. Mono, Di, Tri ve Tetrazaantrasen Türevleri .....	36
4. SONUÇ.....	63
KAYNAKLAR.....	64
ÖZGEÇMİŞ.....	67



## ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1 Aromatiklik ve antiaromatiklik için kriterler çizelgesi .....	23
Çizelge 1.2 Aromatik ve heteroaromatik bileşiklerin <sup>1</sup> H NMR değerleri .....	25
Çizelge 1.3 Farklı fonksiyonel grupların genel soğurma bölgeleri .....	25
Çizelge 1.4 <sup>13</sup> C NMR kimyasal kayma çizelgesi .....	29
Çizelge 1.5 Bazı aromatik bileşiklerin <sup>13</sup> C NMR kayma değerleri .....	30
Çizelge 1.6 Doymuş heterosiklik bileşiklerin <sup>13</sup> C NMR kaymaları .....	30
Çizelge 3.1 Monoazaantrasen türevlerinin hesaplanan enerjileri (1_2s= Birinci moleküle ikinci pozisyondan bağlanıyor) .....	47
Çizelge 3.2 Diazaantrasen türevlerinin hesaplanan enerjiler.....	48
Çizelge 3.3 Tri ve tetraazaantrasen türevlerinin hesaplanan enerjileri.....	51
Çizelge 3.4 Mono ve diazaantrasen NICS değerleri.....	52
Çizelge 3.5 Tri ve tetraazaantrasen NICS değerleri .....	53
Çizelge 3.6. Monoazaantrasene elektron çekici gruplar bağlandığında hesaplanan NICS değerleri.....	56
Çizelge 3.7. Diazaantrasene elektron çekici gruplar bağlandığında hesaplanan NICS değerleri.....	58



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Benzenin Kekulé formülü. ....	2
Şekil 1.2. 1,2-dibromobenzen.....	2
Şekil 1.3. 1,2-dibromobenzenin denge hali. ....	2
Şekil 1.4. Siklohekzen molekülünün hidrojenlenme tepkimesi.....	3
Şekil 1.5. Sikloheksadien molekülünün hidrojenlenme tepkimesi.....	3
Şekil 1.6. 1,3,5-Sikloheksatrien molekülünün hidrojenlenme tepkimesi.....	4
Şekil 1.7. Sikloheksan, 1,3-sikloheksadien, 1,3,5-Sikloheksatrien(Hayali) ve benzenin bağlı kararlılıkları.....	4
Şekil 1.8. Benzenin Kekulé yapıları. ....	5
Şekil 1.9. Benzendeki C-C ve C-H bağ uzunlukları ve bağ açıları. ....	6
Şekil 1.10. Benzenin melez yapısı.....	6
Şekil 1.11. Benzendeki orbitallerin gösterilişi. ....	7
Şekil 1.12. Altı p orbitalinin altı $\pi$ molekül orbitalini oluşturmak için nasıl birleştiği. ...	7
Şekil 1.13. Benzen ve siklooktatetraen yapıları.....	8
Şekil 1.14. Benzendeki $\pi$ molekül orbitallerinin bağlı enerjilerinin türetilmesinde çokgen ve daire yöntemi.....	8
Şekil 1.15. Siklooktatetraenin tüp şekli. ....	9
Şekil 1.16. [6]Anulen ve [8]anulen molekülleri.....	9
Şekil 1.17. [14], [16] ve [18]anulen molekülleri. ....	10
Şekil 1.18. [10]anulen molekülleri. ....	10
Şekil 1.19. Siklopentadien molekülü.....	11

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 1.20. Siklopentadien ve siklopentadienil anyonu.....	12
Şekil 1.21. Siklopentadien ve siklopentadienil anyonun stilize edilmiş p .....	12
Şekil 1.22. Siklopentadienil anyonunun orbital şeması.....	13
Şekil 1.23. Sikloheptatrien ve sikloheptatrienil katyonunun stilize edilmiş p orbitalleri...13	13
Şekil 1.24. 1,3-Bütadien ve siklobütadien molekülü.....	14
Şekil 1.25. 1,3,5-Heksatrien ve benzen molekülü.....	14
Şekil 1.26. $6\pi$ elektronlu düz zincir ve siklopentadienil anyonu.....	15
Şekil 1.27. $8\pi$ elektronlu düz zincir ve siklooktatetraen molekülü.....	15
Şekil 1.28. Benzenoit aromatik hidrokarbonlar.....	16
Şekil 1.29. Antrasenin Kekulé yapılarından birisi.....	16
Şekil 1.30. Pirenin Kekulé yapısından birisi, [14] anulen ve trans-15,16-dimetildihidropiren molekülü.....	17
Şekil 1.31. Azulen ve azulenin hesaplanan elektrostatik potansiyel haritası.....	18
Şekil 1.32. $C_{60}$ ve $C_{70}$ 'in yapıları.....	19
Şekil 1.33. Hetero halkalı bileşikler.....	20
Şekil 1.34. Piridin'in stilize edilmiş p orbitalleri.....	20
Şekil 1.35. Pirenin stilize edilmiş p orbitalleri.....	21
Şekil 1.36. Furan ve tiyofenin stilize edilmiş p orbitalleri.....	21
Şekil 1.37. Benzenin $^1\text{H}$ NMR Spektrumu.....	26
Şekil 1.38. $^1\text{H}$ NMR spektrometresinin manyetik alanına yerleştirilen benzen molekülündeki elektronların halka akımı oluşturması.....	26
Şekil 1.39. [18] Anulen.....	27
Şekil 1.40. Siklooktatetraen $^1\text{H}$ NMR spektrumu.....	28
Şekil 1.41. Bromobenzenin $^1\text{H}$ NMR spektrumu.....	28
Şekil 1.42. 1-Bromo-4-etilbenzenin $^1\text{H}$ NMR spektrumu.....	28

Şekil	Sayfa
Şekil 1.43. Naftalinin $^1\text{H}$ NMR spektrumu. ....	29
Şekil 1.44. 4-N,N-dimetilaminobenzaldehitin genişbant eşleşmesiz $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu .....	31
Şekil 1.45. 4-N,N-dimetilaminobenzaldehitin bazı rezonans yapıları.....	32
Şekil 1.46. 1,3,5-Tribromobenzenin geniş bant proton eşleşmesiz $^{13}\text{C}$ NMR spektrum .....	33
Şekil 1.47. Etil fenilasetat genişbantın proton eşleşmesiz $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu.....	33
Şekil 1.48. Toluen, fenol ve anizol bileşiklerinin $^{13}\text{C}$ NMR spektrumları .....	33
Şekil 2.1. Su molkeülünün O-H bağ uzunluğu ve H-O-H açısı değerleri.....	36
Şekil 3.1. Mono ve diazaantrasen türevleri. ....	36
Şekil 3.2. Tri ve tetrazaantrasen türevleri. ....	44
Şekil 3.3. Mono ve diazaantrasen türevlerinin geometri optimize şekilleri. ....	45
Şekil 3.4. Triazaantrasen türevlerinin geometri optimize şekilleri.....	46
Şekil 3.5. Tetrazaantrasen türevlerinin geometri optimize şekilleri. ....	47
Şekil 3.6. Mono ve diazaantrasen türevlerinin yapı enerji grafiği.....	49
Şekil 3.7. Tri ve tetrazaantrasen türevlerinin yapı enerji grafiği. ....	50
Şekil 3.8. A_1_2_3_4 için NICS input dosyası görüntüsü. ....	52
Şekil 3.9. Mono ve diazaantrasene flor bağlanması.....	54
Şekil 3.10. Triazaantrasene $\text{NO}_2$ bağlanması.....	57



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
Å	Angström
C	Karbon
C <sub>60</sub> , C <sub>70</sub>	Fuleren
F	Florür
H	Hidrojen
N	Azot
O	Oksijen
t	Kıvrırma (bükülme) titreşimi
W	Dalgalanma titreşimi
$\Delta H^{\circ}$	Standart entalpi değişimi (J / mol)
v	Gerilme titreşimi
v <sub>as</sub>	Asimetrik gerilme titreşimi
v <sub>s</sub>	Simetrik gerilme titreşimi
$\delta$	Açı bükülme titreşimi
$\delta_s$	Makaslama titreşimi
$\rho$	Yük (elektron) yoğunluğu
P	Fosfor
pK <sub>a</sub>	Logaritmik ölçekte asit ayrılma sabiti
$\rho_r$	Sallanma titreşimi
$\tau$	Burulma titreşimi
$\gamma$	Düzlem dışı açı bükülme titreşimi
$\pi$	Pi bağı
$\sigma$	Sigma bağı

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
<b>AM1</b>	Austin Model 1
<b>B3LYP</b>	Becke'in 3 Parametrelili Karma Lee, Yang, Parr Korelasyon Fonksiyoneli
<b>B3P86</b>	Becke'in 3 Parametrelili Perdew86 Yerel Olmayan Korelasyonu ile Birleştirilmiş Hibrit Fonksiyonu
<b>B3PW91</b>	Becke'in 3 Parametrelili Hibrit Fonksiyonu ve Perdew ve Wang'ın 1991 Gradyan Düzeltilmiş Korelasyon Fonksiyoneli
<b>BHandHLYP</b>	Becke'in Yarı Yarıya Metoduna LYP Eklenmesi ile Olan Korelasyon Fonksiyoneli
<b>CI</b>	Elektron Korelasyon Etkisi
<b>CNDO</b>	Complete Neglect of Differential Overlap
<b>CPU</b>	Merkezi İşlem Birimi
<b>DEPT</b>	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
<b>DFT/YFT</b>	Density Functional Theory/Yoğunluk Fonksiyon Teorisi
<b>GTO</b>	Gaussian Tipi Orbital
<b>HF</b>	Hartree–Fock
<b>HOMO</b>	En Yüksek Enerjili Dolu Moleküler Orbital
<b>INDO</b>	Intermediate Neglect of Differential Overlap
<b>IR</b>	Infrared
<b>IRC</b>	İntrinsik Reaksiyon Koordinatı
<b>LSD</b>	Yerel Spin Yoğunluğu
<b>LUMO</b>	En Düşük Enerjili Boş Moleküler Orbital
<b>LYP</b>	Lee, Yang, Parr'in Korelasyon Düzeltme Fonksiyoneli
<b>MINDO</b>	Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap
<b>MNDO</b>	Modified Neglect of Diatomic Overlap
<b>MO</b>	Moleküler Orbital
<b>MP2</b>	Møller–Plesset
<b>MPn</b>	Many Body Perturbation Theory
<b>NDDO</b>	Neglect of Diatomic Differential Overlap



<b>NICS</b>	Çekirdekten Bağımsız Kimyasal Kayma
<b>NMR</b>	Nükleer Manyetik Resonans
<b>PED</b>	Potansiyel Enerji Diyagramı
<b>PEY</b>	Potansiyel Enerji Yüzeyi
<b>PM3</b>	Parametrization Method-3
<b>RHF</b>	İleri Geometri Optimizasyonları
<b>SCF</b>	Self-consistent Field/Özuyumlu Alan Metodu
<b>STO</b>	Slater Tipi Orbital
<b>TMS</b>	Tetrametilsilan
<b>UHF</b>	Spin Sınırsız Hartree-Fock Yöntemi
<b>UV</b>	Ultraviyole



# 1.GİRİŞ

## 1.1. Aromatiklik Kavramı

Aromatiklik kavramı, modern organik kimyada en çok rastlanan kelimelerin başında gelir. Geçmişten günümüze kadar günlük konuşmalarımızda “kokulu” anlamında kullanılır. Bu yapılar incelendiğinde çoğunun yapısında altı karbonlu bir yapı içerdiği anlaşılmaktadır. Bu yapı benzen halkası olarak bilinmektedir. Benzen halkası içeren aromatik bileşikler sadece kokulu anlamında değil özel elektronegatif yapılarından dolayı geniş bir grubu oluştururlar.

Aromatik bileşikleri aromatik olmayanlardan ayıran özellikler aşağıdaki gibidir;

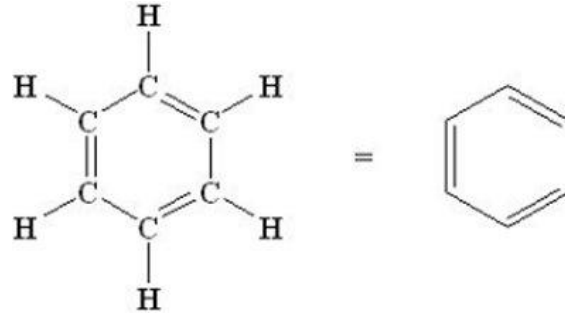
1. Kimyasal davranış: Elektrofilik aromatik sübtütisyon
2. Yapısal özellik: Siklik delokalizasyondan gelen bağ uzunluğu eşitliği
3. Manyetik kriter: Halka akımı etkisi

Aromatik bileşikler aşağıdaki özelliklere sahiptirler;

- a.) Halkalı yapıdadırlar ve büyük bir rezonans enerjisine sahiptirler.
- b.) Katılma tepkimelerinden çok yer değiştirme tepkimeleri vermeye eğilimlidirler.
- c.)  $4n+2$  sayıda  $\pi$  elektronuna sahiptirler (Hückel kuralı).
- d.) Diamanyetik halka akımına dayanma yeteneğine sahiptirler (Katritzky ve ark., 2001).

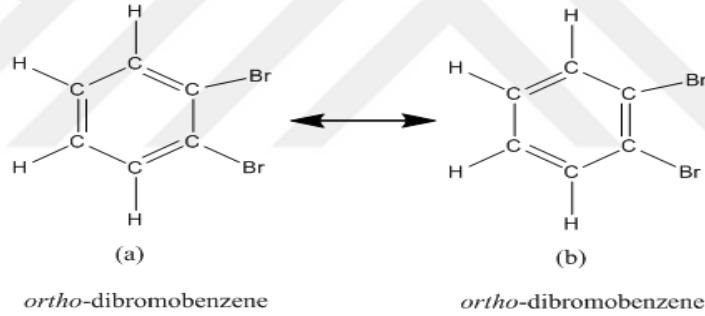
### 1.1.1. Benzenin Kekulé yapısı

Aromatik hidrokarbonlar sınıfının en basit üyesi benzendir. 1865 yılında ilk defa August Kekulé tarafından ortaya atılmıştır (Şekil 1.1). Kekulé, benzenin yapısında altı karbon, bu karbonların her birine de birer hidrojen atomu bağlanmış düzgün bir altıgen yapı olduğunu, halkada birbirini izleyen tekli ve çiftli bağların olduğunu ileri sürmüştür. Benzende, karbon atomlarının dört bağ yaptığını ve hidrojen atomlarının tamamının eşit olduğu teoriyi sağlamaktadır (Solomons ve Fryhle, 2002)



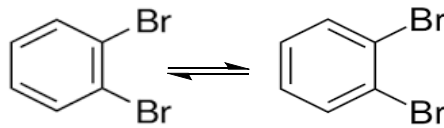
Şekil 1.1. Benzenin Kekulé formülü.

Ancak kısa bir süre sonra benzenin Kekulé yapısı ile ilgili bir sorun ortaya çıktı. Kekulé yapısı iki farklı 1,2-dibromobenzenin olması gerektiğini söyler. Bu hayali bileşiklerden birinde (Şekil 1.2) brom içeren karbon atomları tekli bağla, diğerinde ise ikili bağla ayrılır. Ancak şimdiye kadar sadece bir tane 1,2-dibromobenzen bulunmuştur (Solomons ve Fryhle, 2002).



Şekil 1.2. 1,2-dibromobenzen.

Kekulé, bu karşı çıkışı uygun bir şekilde açıklamak için benzenin iki şeklinin denge halinde bulunduğunu ve dengenin, bunların ayrı bileşikler şeklinde ayrılmasını önleyecek kadar yüksek bir hızla oluştuğunu ileri sürdü. Bundan dolayı bu iki 1,2-dibromobenzen çok hızlı bir şekilde dengeye gelecekti (Şekil 1.3) (Solomons ve Fryhle, 2002).

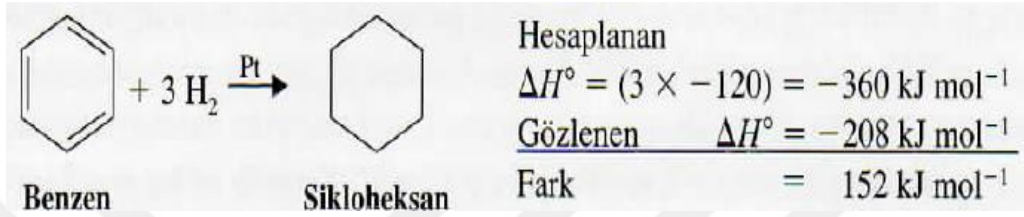


Şekil 1.3. 1,2-dibromobenzenin denge hali.



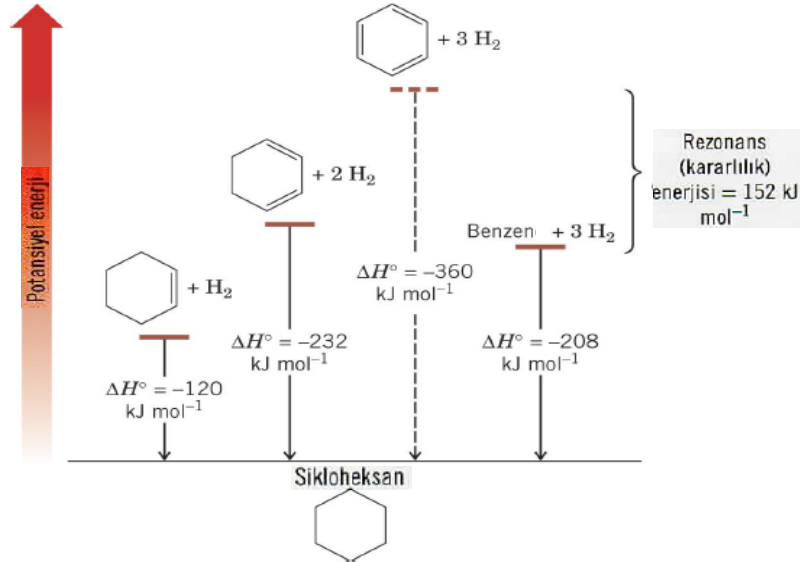
Bu düşünceyi genişleterek benzeni basitçe 1,3,5-sikloheksatrien olarak düşünürsek, bu bileşiğin hidrojenlenmesinden yaklaşık olarak  $360 \text{ kJ mol}^{-1}$  enerji açığa çıkması beklenir.

Deney gerçekleştiğinde ise sonuç farklıdır. Tepkime egzotermiktir, ancak sadece  $208 \text{ kJ mol}^{-1}$  enerji açığa çıkar (Solomons ve Fryhle, 2002).



Şekil 1.6. 1,3,5-Sikloheksatrien molekülünün hidrojenlenme tepkimesi.

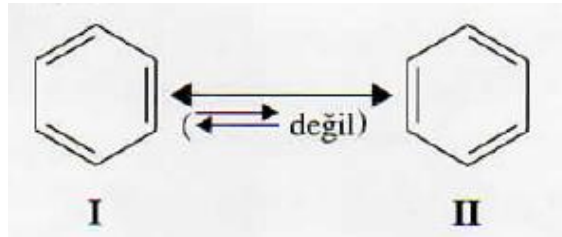
Sonuçlar Şekil 1.7'deki gibi gösterildiğinde benzenin hesapladığımız değere göre olması gerekenden çok daha kararlı olduğu açıkça görülür. Hayali olarak varsayılan 1,3,5-sikloheksatrienden  $152 \text{ kJ mol}^{-1}$  daha kararlıdır (Şekil 1.6). Gerçekte açığa çıkan ve Kekulé yapısına dayanarak hesaplanan ısı miktarları arasındaki farka bileşiğin *rezonans enerjisi* denir (Solomons ve Fryhle, 2002).



Şekil 1.7. Sikloheksan, 1,3-sikloheksadien, 1,3,5-Sikloheksatrien(Hayali) ve benzenin bağlı kararlılıkları.

### 1.1.3. Benzenin yapısının rezonansla açıklanması

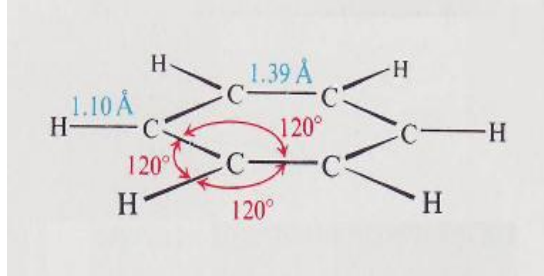
Rezonans teorisi, bir molekül için sadece elektronlarının konumlarının farklı olduğu iki veya daha fazla Lewis yapısı yazılabildiğinde, bu yapıların hiç birisinin bileşiğin kimyasal ve fiziksel özellikleri ile tam bir uyum içerisinde olmadığı esasına dayanır. Eğer bunu kabul edersek benzen için olan iki Kekulé yapısının doğasını anlayabiliriz. Benzenin iki Kekulé yapısı sadece elektronlarının konumları açısından farklıdır. Bu yapılar Kekulé'nin önerdiği gibi dengedeki iki farklı molekülü temsil etmezler. Bu yapılar klasik değerlik teorisi kurallarına göre moleküler formülün kısıtlamaları içinde benzen için ulaşabileceğimiz en yakın yapılardır ve altı hidrojen atomu da kimyasal olarak eşdeğerdir. Kekulé yapıları ile ilgili sorun, bu yapıların Lewis yapıları olması ve Lewis yapılarının da elektronları yerleşik olarak göstermesidir. Halbuki daha sonra göreceğimiz gibi benzendeki elektronlar yerleşik değil dağıtılmıştır. Rezonans teorisi bize bu tür zorluklarla karşılaştığımızda ne yapmamız gerektiğini ve çıkış yolunu gösterir. Benzenin rezonans teorisi, gerçek molekül yapısını göstermek için yapıya katkıda bulunan *I* ve *II* rezonans yapılarını kullanmamızı belirtir (Şekil 1.8) (Solomons ve Fryhle, 2002).



Şekil 1.8. Benzenin Kekulé yapıları.

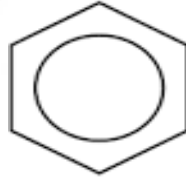
Moleküllere dikkatli baktığımızda I. moleküldeki tekli bağlar II. moleküldeki çift bağlardır. I. ve II. moleküllerin ortalamasında, karbon atomları arasındaki bağ sadece ne tekli ne de çiftli olacaktır. Bağ derecesi tekli ve ikili bağ dereceleri arasında olacaktır. Deneysel bulgular bunu desteklemektedir. Spektroskopik ölçümler, benzen molekülünün düzlemsel ve bütün karbon-karbon bağlarının eşit uzunlukta olduğunu göstermiştir. Benzendeki karbon-karbon bağ uzunluğu (Şekil 1.9) 1,39 Angström (Å)'dür ve bu değer  $sp^2$  melezleşmiş atomlardaki karbon-karbon tekli bağlarla olan

değerle (1.47 Å) karbon-karbon ikili bağ için bulunan değer (1.33 Å) arasındadır (Solomons ve Fryhle, 2002).



Şekil 1.9. Benzendeki C-C ve C-H bağ uzunlukları ve bağ açıları.

Benzenin melez yapısı altıgenin içine yuvarlak çizilerek gösterilir. Bu yeni formül (Şekil 1.10) diğer iki molekülden daha kararlı olduğu için sık sık kullanılmaktadır. Benzenin üzerindeki elektronlar, halkadaki altı karbon üzerine dağılmış altı elektron olduğunu göstermektedir (Solomons ve Fryhle, 2002).

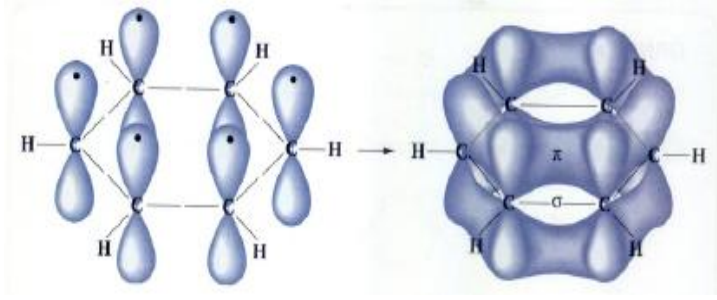


Şekil 1.10. Benzenin melez yapısı.

### 1.1.2. Benzenin yapısının moleküler orbital teorisiyle açıklanması

Benzen halkasındaki karbon atomlarının bağ açılarının 120 derece olması,  $sp^2$  hibritleşmesi yaptığını gösterir. Bu karbonların iki  $sp^2$  orbitali komşu orbitalleri ile altıgenin sigma bağlarını, üçüncü  $sp^2$  orbitali ise hidrojen 1s orbitali ile C-H sigma bağını oluşturur. Dördüncü değerlik elektronunu bulunduran p- orbitali, her karbonun üç  $sp^2$  melez orbital düzlemine diktir. Altı karbonun p-orbitali kolayca üst üste gelerek halkanın altında ve üstünde elektron bulutu pi ( $\pi$ ) bağı oluşturur.  $sp^2$  melezleşmiş altı karbondan oluşan benzenin halkalı yapısı, şekil 1.11'de şematik olarak gösterilmektedir. Bu model, benzenin 120 derecelik H-C-C ve C-C-C bağ açılarına sahip olup, düzlemsel ve altıgen yapıda oluşumu çok iyi bir şekilde açıklar (Hart ve ark., 2011)

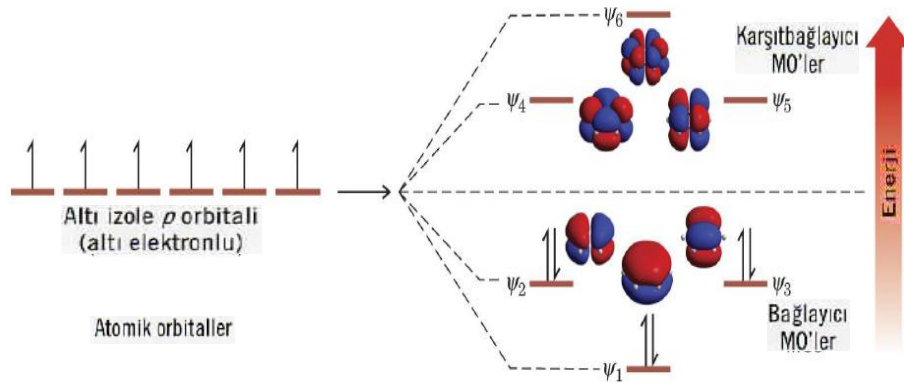




Şekil 1.11. Benzendeki orbitallerin gösterilişi.

Moleküler orbital (MO) teorisine göre moleküller meydana gelirken, atomlar gerekli bağ mesafesinde birbirlerine yaklaştıklarında molekül oluşmadan önce atomlarda bulunan atomik orbitaller karışarak moleküle ait orbitalleri oluştururlar. Artık moleküller oluşuktan sonra orbitallerden bahsedilmez (Usta, 2003).

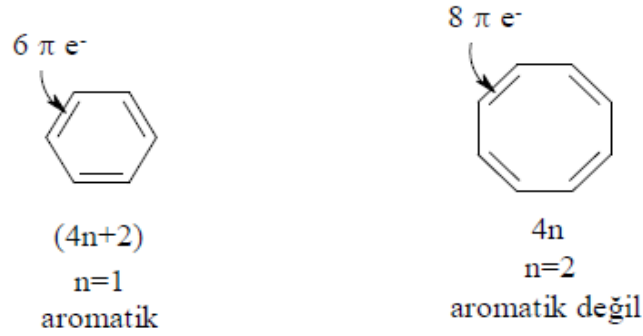
Moleküler orbital teorisine göre, örtüşen altı p orbitali altı  $\pi$  moleküler orbitali takımını oluşturmak üzere birleşir. Ayrıca moleküler orbital teorisi,  $\pi$  moleküler orbitallerinin bağıl enerjilerinin hesaplanmasını da sağlar. Enerji seviyeleri şekil 1.12’de gösterilmiştir. Benzenin temel halinin elektronik yapısı, Şekil 1.12’de gösterildiği gibi, en düşük enerji seviyesine sahip olandan başlayarak  $\pi$  moleküler orbitallerine altı elektron eklenerek elde edilir. Benzende bütün bağlayıcı orbitaller dolu, elektronlarının tamamının spinleri eşleşmiştir ve karşı bağlayıcı orbitallerinde elektron bulunmaz. Bundan dolayı, benzenin dağılmış  $\pi$  elektronları bağ yapmaya karşı kapalı bir kabuk oluşturur. Bu kapalı bağlayıcı kabuk, kısmen benzenin kararlılığından sorumludur (Solomons ve Fryhle, 2002).



Şekil 1.12. Altı p orbitalinin altı  $\pi$  moleküler orbitalini oluşturmak için nasıl birleştiği.

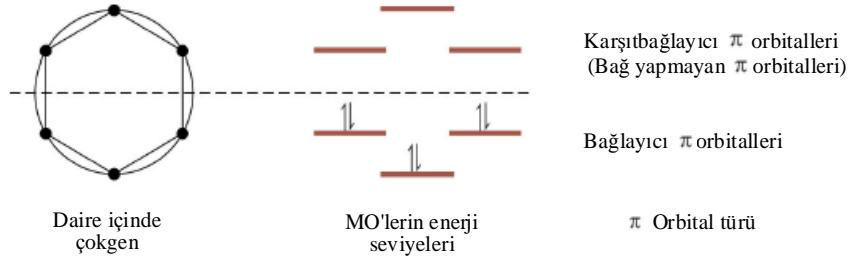
### 1.1.5. Hückel kuralı (( $4n+2$ ) $\pi$ elektron kuralı)

1931 yılında Alman kimyacı Eric Hückel, tek halkalı düzlemsel bir bileşiğin aromatik olması için ( $4n+2$ ) sayıda  $\pi$  elektronuna sahip olması gerektiğini ileri sürmüştür. Burada  $n$  pozitif bir tamsayıdır. Bu hückel kuralı olarak bilinir ve aromatikliğin genel şartlarından biridir. Hückel kuralına göre 2,6,10,14 vb.  $\pi$  elektronu taşıyan halkalar aromatik olabilir; 4,8,12 vb. sayıda  $\pi$  elektronu taşıyan halkalar aromatik olamaz (Şekil 1.13) (Fessenden ve ark., 2001). Hückel kuralına uyan düzlemsel yapıdaki tek halkalı bileşikler benzen gibi kapalı dağılmış elektron kabuğuna ve önemli ölçüde rezonans enerjisine sahiptirler (Solomons ve Fryhle, 2002).

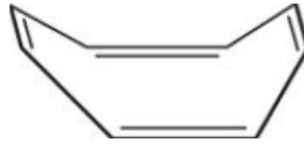


Şekil 1.13. Benzen ve siklooktatetraen yapıları.

Basit olarak, bir daire içerisine çokgenin bir köşesi alta gelecek şekilde ele alınan bileşiğin halkasına karşılık gelen düzgün bir çokgen çizilirse, tek halkalı konjuge sistemlerin  $\pi$  moleküler orbitallerinin bağlı enerjilerinin bir şekli elde edilir. Çokgenin köşelerinin daireye değdiği noktalar sistemin  $\pi$  moleküler orbitallerinin enerji seviyelerine karşılık gelir. Bu yöntem benzen için (Şekil 1.14), daha önce şekil 1.12'deki kuantum mekaniği hesaplamalarına dayalı olarak bulunan enerji seviyeleri ile aynı sonucu verir (Solomons ve Fryhle, 2002).



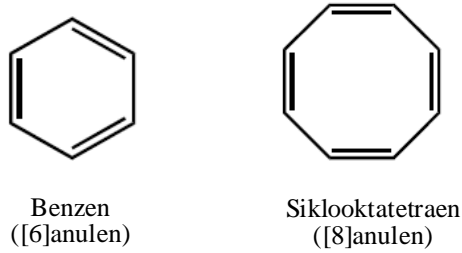
Şekil 1.14. Benzendeki  $\pi$  moleküler orbitallerinin bağıl enerjilerinin türetilmesinde çokgen ve daire yöntemi.



Şekil 1.15. Siklooktatetraenin tüp şekli.

### 1.1.5.1. Anulenler

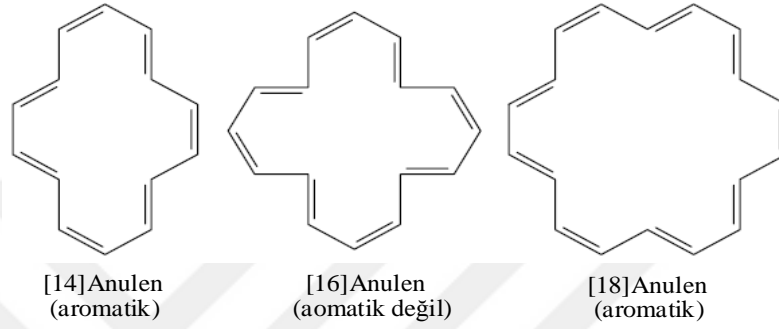
*Anulen* adı, halkada birer atlayarak tekli ve ikili bağlar taşıyan tek halkalı bileşikler için genel bir isim olarak önerilmiştir. Bir anulenin halka büyüklüğü parantez bir sayı ile belirtilir. Buna göre benzen [6]anulen, siklooktatetraen ise [8]anulendir (Şekil 1.16). Hückel kuralı  $(4n+2)$   $\pi$  elektronlu ve karbon iskeletinin düzlemsel yapıda olduğu anulenlerin aromatik olduğunu söyler (Solomons ve Fryhle, 2002).



Şekil 1.16. [6]Anulen ve [8]anulen molekülleri.

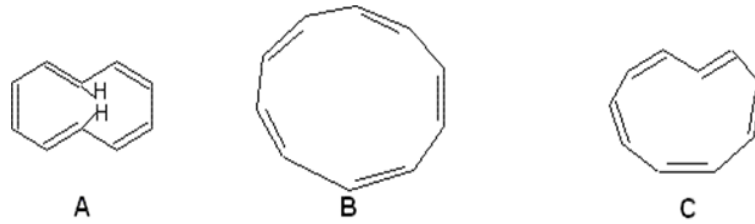
1960'tan önce Hückel'in tahminleri kontrol etmek için kullanılan anulenler yalnızca benzen ve siklooktatetraendi. 1960'lara gelindiğinde, büyük çoğunluğu F.Sondheimer tarafından olmak üzere pek çok büyük halkalı anulen sentezlendi ve böylece Hückel kuralıda doğrulandı (Solomons ve Fryhle, 2002).

Örnek olarak [14], [16], [18], [20], [22] ve [24]anulenleri de ele alalım (Şekil 1.17). Bunlar arasında Hückel kuralının öngördüğü gibi, [14], [16] ve [22]anulenlerin (sırasıyla  $n=3,4,5$  olduğunda  $4n+2$ ) aromatik olduğu bulunmuştur. [16]anulen ve [22]anulen aromatik değildir. Bunlar  $4n+2$  bileşikler değil  $4n$  bileşikleridir (Solomons ve Fryhle, 2002).



Şekil 1.17. [14], [16] ve [18]anulen molekülleri.

[10] ve [12]anulen örnekleri de sentezlenmiştir ve hiçbiri aromatik değildir. [12]anulenlerin 12  $\pi$  elektronu olduğundan aromatik olmaları beklenemez, bunlar Hückel kuralına uymazlar. Elektron sayılarına göre Şekil 1.18'deki [10]anulenlerin aromatik olmaları beklenir fakat halkaları düzlemsel değildir (Solomons ve Fryhle, 2002).



Şekil 1.18. [10]anulen molekülleri.

[10] Anulenin (A) iki trans ikili bağı vardır. Bağ açıları yaklaşık olarak 120 derecedir, bu nedenle hissedilebilir bir açı gerginliği yoktur. Ancak, halkanın karbon atomlarının halkanın merkezindeki iki hidrojen atomunun birbirini itmesi nedeniyle düzlemsel hale gelmeleri önlenir. Halka düzlemsel olmadığından, karbon atomlarının p orbitalleri paralel değildir ve bu yüzden bir aromatik sistemin  $\pi$  moleküler orbitallerini

oluşturmak için halkanın etrafında etkili bir şekilde örtüşmezler (Solomons ve Fryhle, 2002).

Bütün ikili bağları *cis* konumda olan [10] anulen (B) düzlemsel olsaydı iç bağ açıları 144 derece olacağından kayda değer bir açı gerginliği olacaktı. Bunun sonucunda, bu izomerin aromatik olmasıyla kazanacağı kararlılık, artan açı gerginliğinin kararsız kılıcı etkisinden daha fazla olmayacaktı. Benzer bir problem, ikili bağlarından biri trans olan [10]anulen (C) izomerinde de görülür. Bu yapı düzlemsel olsaydı çok büyük bir açı gerginliği ortaya çıkardı. Bu da aromatik oluşu engeller (Solomons ve Fryhle, 2002).

1965 yılında [4]anulen, Teksas Üniversitesi'nden R.Pettit ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlendi (Şekil 1.19). Siklobütadien bir  $4n$  molekülüdür,  $4n+2$  molekülü değildir. Oldukça kararsız bir bileşiktir ve aromatik değildir (Solomons ve Fryhle, 2002).

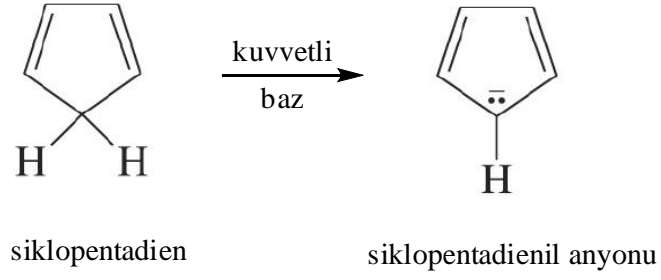


Siklopentadien  
veya [4]anulen  
(aromatik değil)

Şekil 1.19. Siklopentadien molekülü.

### 1.1.5.2. Aromatik iyonlar

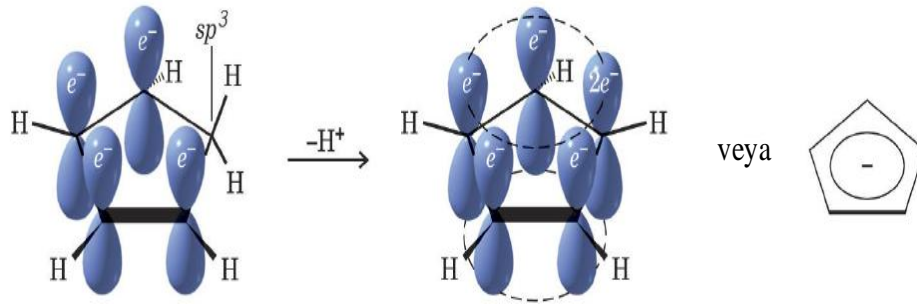
Siklopentadien aromatik değildir ve bir hidrokarbon için beklenmeyen ölçüde asidiktir (siklopentadien  $pK_a$ 'sı 16, sikloheptatrienin  $pK_a$ 'sı 36) (Şekil 1.20). Bu asitliğinden dolayı, siklopentadien orta kuvvetteki bir bazla etkileştirilerek anyonuna dönüştürülebilir. Ayrıca, siklopentadienil anyonu umulmadık ölçüde kararlıdır ve nükleer manyetik rezonans (NMR) spektrumu, siklopentadienil anyonundaki beş hidrojen atomunun tamamen eşdeğer olduğu ve düşük alanda soğurma yaptıklarını gösterir (Solomons ve Fryhle, 2002).



Şekil 1.20. Siklopentadien ve siklopentadienil anyonu.

Siklopentadienin orbital sayısı (Şekil 1.21) siklopentadienin neden aromatik olmadığını göstermektedir.  $\pi$  elektronlarının sayısının uygun olmaması yanında, p orbitali olmayan  $sp^3$  melezleşmesi yapılmış bir  $-CH_2-$  grubunun araya girmesi nedeniyle  $\pi$  elektronları halkanın tamamına dağılmaz (Solomons ve Fryhle, 2002).

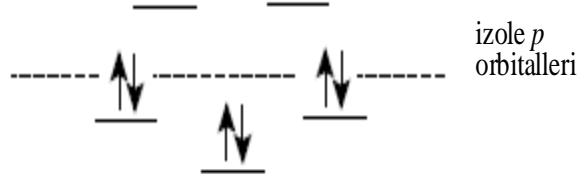
Siklopentadienin  $-CH_2-$  karbon atomu bir proton kaybettikten sonra  $sp^2$  melezleşmiş hale gelir (Şekil 1.20) ve geride kalan iki elektron, henüz oluşan yeni p orbitalini işgal edebilir. Yeni oluşan p orbitali yanlarda bulunan diğer p orbitalleriyle örtüşebilir ve böylece altı dağılmış  $\pi$  elektronuna sahip bir halkaya dönüşebilir. Elektronlar dağıldığından, hidrojen atomlarının tümü eşdeğerdir ve bu durum NMR spektroskopisinden elde edilen verilerle uyumludur (Solomons ve Fryhle, 2002).



Şekil 1.21. Siklopentadien ve siklopentadienil anyonun stilize edilmiş p orbitalleri.

Altı Hückel rakamıdır ( $4n+2$ , burada  $n=1$ 'dir) ve siklopentadienil anyonu aromatikdir. Siklopentadienil anyonuna çokgen kuralı uygulandığında (Şekil 1.22), altı  $\pi$  elektronu bağlayıcı üç moleküler orbitale yerleşir ve bütün  $\pi$  elektronları ortaklaşa kullanıldığından siklopentadien anyonu yaklaşık 23 kcal/mol rezonans enerjisine

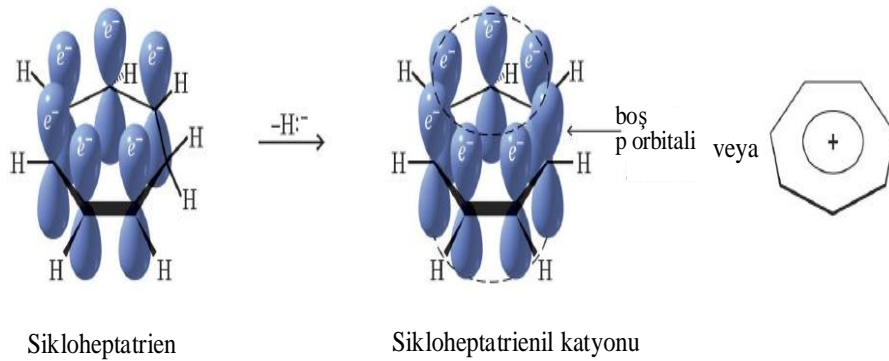
sahiptir. Siklopentadienin beklenmedik ölçüde asitliği anyonun çok kararlı olmasından kaynaklanır (Solomons ve Fryhle, 2002).



Şekil 1.22. Siklopentadienil anyonunun orbital şeması.

Sikloheptatrien  $6\pi$  elektronuna sahiptir ancak sikloheptatriende kullanılabilir p orbitalleri olmayan  $-\text{CH}_2-$  grubunun varlığı nedeniyle  $6\pi$  elektronu halka boyunca tamamen dağılmaz (Şekil 1.23). Siklopentatrienden bir hidrür iyonu beklenmedik şekilde kolay uzaklaşır ve oluşan sikloheptatrien katyonu olağanüstü kararlıdır. Sikloheptatrien katyonunun NMR spektrumu, yapısında bulunan yedi hidrojenin de özdeş olduğunu gösterir (Solomons ve Fryhle, 2002).

Sikloheptatrienin  $-\text{CH}_2-$  grubundan bir hidrür iyonu uzaklaştığında boş bir p orbitali oluşur ve bu karbon atomu  $sp^2$  melezleşmiş hale gelir. Oluşan katyon altı dağılmış  $\pi$  elektronu içeren yedi örtüşmüş p orbitaline sahiptir (Şekil 1.23). Sikloheptatrienil katyonu bundan dolayı aromattir ve hidrojenlerinin tamamı eşdeğerdir (Solomons ve Fryhle, 2002).

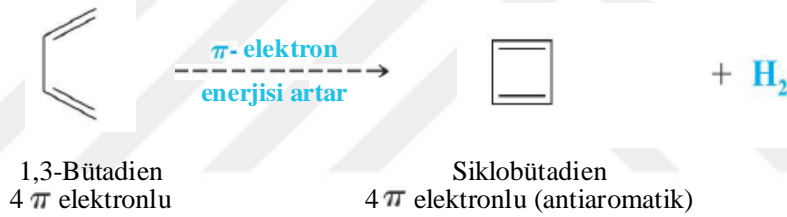


Şekil 1.23. Sikloheptatrien ve sikloheptatrienil katyonunun stilize edilmiş p orbitalleri.

### 1.1.5.3. Aromatik, antiaromatik ve aromatik (nonaromatik) olmayan bileşikler

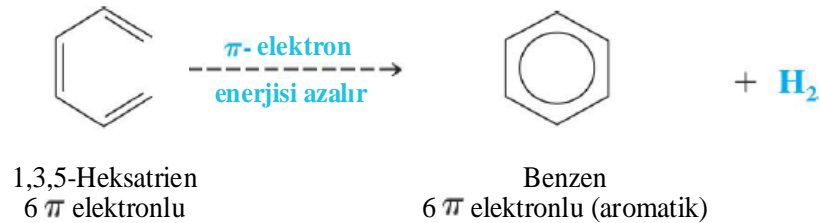
Aromatikliği belirlemede kullanılan yöntemlerden biride halkalı bileşiklerin  $\pi$  elektronlarının enerjisini, aynı sayıda  $\pi$  elektronları içeren bileşiğe karşılık gelen açık zincirli bileşiğin  $\pi$  elektronlarının enerjisiyle karşılaştırmaktır. Halkalı yapı açık zincirli yapıdan daha düşük  $\pi$  elektron enerjisine sahipse halka aromatiktir. Halkalı yapı açık zincirli yapıyla aynı  $\pi$  elektron enerjisine sahipse aromatik değildir (nonaromatik). Halkalı açık zincirli yapıdan daha yüksek  $\pi$  elektron enerjisine sahipse antiaromatiktir (Solomons ve Fryhle, 2002).

Siklobütadien için hesaplama ve deneysel sonuçlar siklobütadienin enerjisinin, karşılığı olan açık zincirli bileşikten (1,3-bütadien) daha fazla olduğunu göstermiştir (Şekil 1.24). Bundan dolayı siklobütadien antiaromatiktir (Solomons ve Fryhle, 2002).



Şekil 1.24. 1,3-Bütadien ve siklobütadien molekülü.

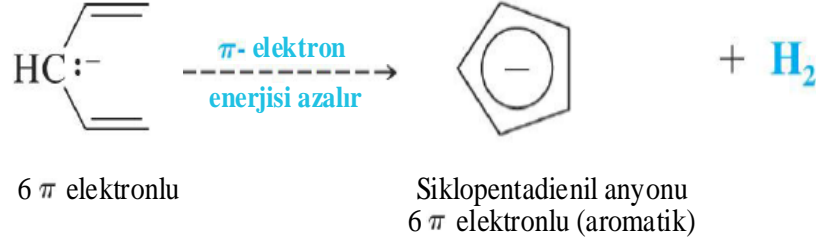
Benzen için hesaplama ve deneysel sonuçlar benzenin  $\pi$  elektron enerjisinin 1,3,5-heksatrieninkinden daha az olduğundan benzen aromatiktir (Şekil 1.25) (Solomons ve Fryhle, 2002).



Şekil 1.25.. 1,3,5-Heksatrien ve benzen molekülü.

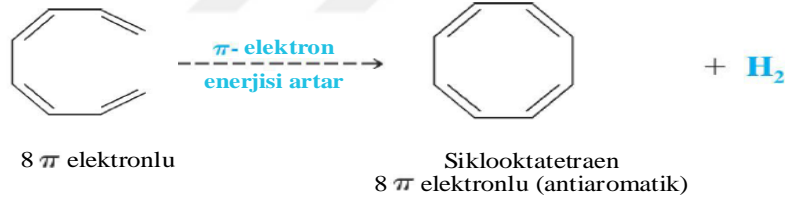


Siklopentadienil anyonu için hesaplamalar ve deneysel sonuçlar halkalı yapıdaki anyonun, karşılığı olan açık zincirli yapıdan daha az enerjili olduğundan siklopentadienil anyonu aromattir (Şekil 1.26) (Solomons ve Fryhle, 2002).



Şekil 1.26.. 6 $\pi$  elektronlu düz zincir ve siklopentadienil anyonu.

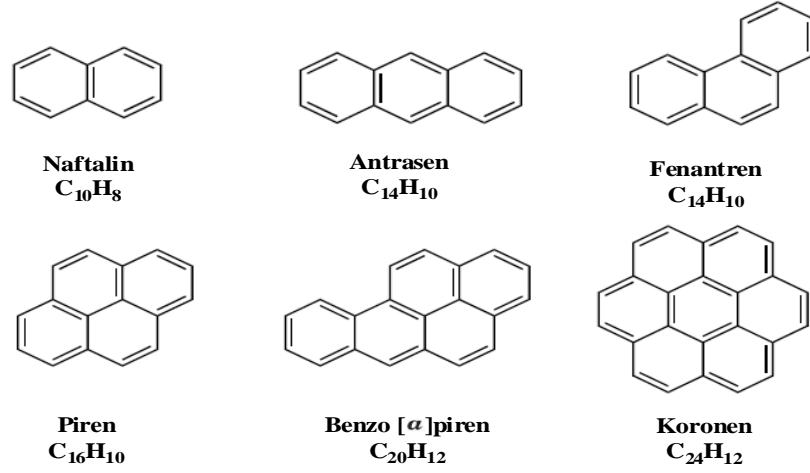
Siklooktatetraen için hesaplamalar ve deneysel veriler (Şekil 1.27) düzlemsel yapıda olduğu varsayılan siklooktatetraenin  $\pi$  elektron enerjisi, karşılığı olan açık zincirli yapınıninkinden daha fazla olduğundan antiaromatiktir. Daha önce ifade edildiği gibi siklooktatetraen düzlemsel değildir (Solomons ve Fryhle, 2002).



Şekil 1.27. 8 $\pi$  elektronlu düz zincir ve siklooktatetraen molekülü.

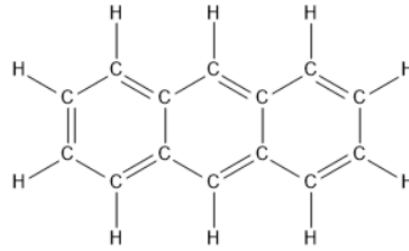
### 1.1.6. Benzenoit aromatik bileşikler

Benzenoit aromatik bileşikler yapısında birbirine bitişik iki veya daha fazla benzen halkası içeren moleküllerdir (Şekil 1.28). Benzenoit aromatik bileşiklerin hepsi hidrokarbondur. Antraseni örnek olarak benzenoit kelimesiyle neyi ifade ettiğini inceleyelim (Solomons ve Fryhle, 2002)



Şekil 1.28. Benzenoit aromatik hidrokarbonlar.

Üç kaynaşık benzen halkaları antrasen yapısını oluşturur. Rezonans teorisine göre antrasen molekülü, üç Kekulé yapısının melesi olarak kabul edilebilir. Kekulé yapılarından biri Şekil 1.29 da gösterilmiştir. Antrasen halkalarında dört ortak karbon atomu vardır. Bu dört atoma halka birleşme noktaları denir. Bu dört atom doğrudan doğruya diğer halka atomlarına bağlanmıştır ve hidrojen taşımazlar (Solomons ve Fryhle, 2002).



Şekil 1.29. Antrasenin Kekulé yapılarından birisi.

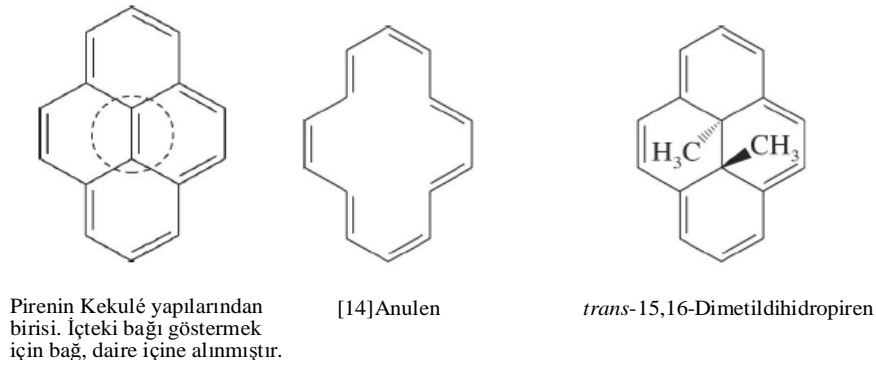
Antrasen üç halkanın çevresi etrafında ve halkaların birleşme noktaları boyunca örtüşür. Şekil 1.30 de verilen model kullanılarak antrasen için moleküler orbital hesaplamaları yapıldığında, hesaplama sonuçları antrasen için deneysel olarak bulunanla uyum sağlar. Hesaplamalar, iki halka boyunca  $14\pi$  elektronunun delokalizasyonu ile elde edilen yapının, her bir Kekulé yapısı için hesaplandan daha

az enerjili olduğunu göstermiştir. Sonuç olarak antrasen, rezonans enerjisine sahiptir (Solomons ve Fryhle, 2002).

Antrasen ve fenantren izomer iki bileşiktir. Antrasende üç halka doğrusal şekilde, fenantrende ise açılı bir molekül meydana getirecek şekilde birleşmişlerdir. Her iki molekülde de çok büyük rezonans enerjisine sahiptir ve kimyasal özellikleri aromatik bileşiklerinkine benzer.

Piren de aromatiktir. Piren çok uzun zamandır bilinen bir bileşiktir. Piren türevlerinden birisi, Hückel kuralının bir başka ilgi çekici uygulamasını göstermek amacıyla araştırma konusu olmuştur (Solomons ve Fryhle, 2002).

Bu özel araştırmayı anlayabilmemiz için pirenin kekulé yapısını (Şekil 1.30) incelememiz gerekir. Pirenin toplam  $\pi$  elektronlarının sayısı 16'dır (8 ikili bağ =  $16\pi$  elektronu). 16 Hückel sayısı değildir ancak; Hückel kuralının yalnız tek halkalı bileşiklere uygulanması amaçlanmıştır. Piren ise dört halkalı (tetrasiklik) bir bileşiktir. Eğer pirenin içteki ikili bağını dikkate almazsak ve dış yüzeyden bakarsak, dış yapının düzlem yapıda olduğunu ve  $14\pi$  elektron içerdiği görülür. Dış yüzey [14] anulene çok benzer. Ondört Hückel sayısıdır ( $4n+2$ , burada  $n=3$  tür). Pirenin içteki ikili bağının olmadığı kabul edilirse ve dış yüzeyinden bakılırsa aromatik kabul edilir. V.Boekelheide (Oregon Üniversitesi'nden) *trans*-15,16-dimetildihidropireni sentezlemiş ve bu bileşiğin aromatik olduğunu göstermiştir (Solomons ve Fryhle, 2002).

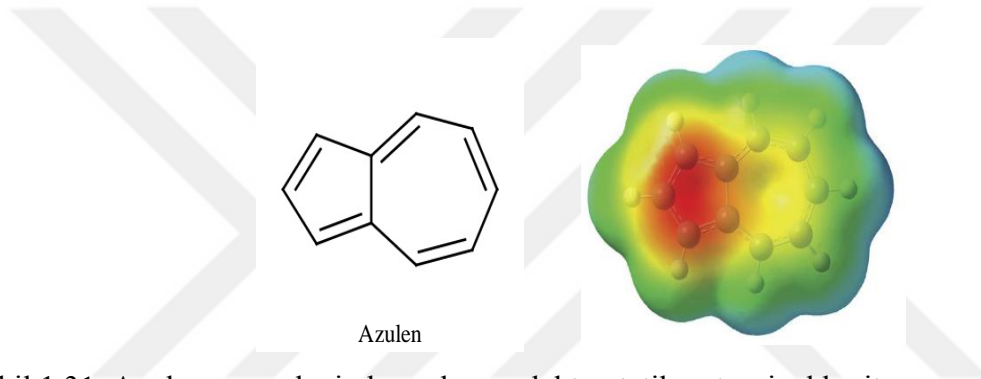


Şekil 1.30. Pirenin Kekulé yapısından birisi, [14] anulen ve *trans*-15,16-dimetildihidropiren molekülleri.

### 1.1.7. Benzoit olmayan aromatik bileşikler

Siklopentadienil anyonu, sikloheptatrienil katyonu, trans-15,16-dimetildihidropiren ve aromatik anulenler ([6] anulen dışında) benzoit olmayan aromatik bileşikler olarak sınıflandırılır.

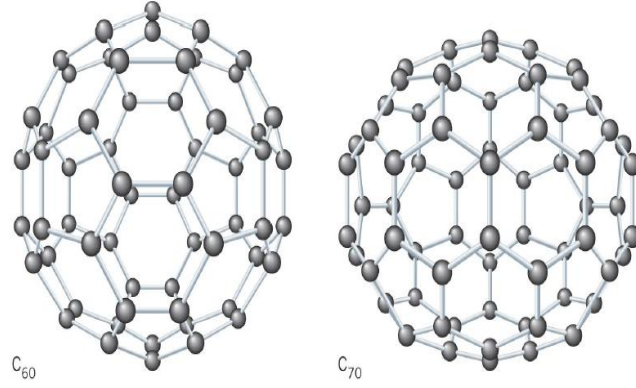
Benzoit olmayan aromatik bileşiklere bir başka örnekte azulendir. Azulenin rezonans enerjisi kJ/mol dür. Azulende halkalar arasında önemli ölçüde yük ayrımı vardır. Bu yük ayrımı Şekil 1.31 de elektrostatik potansiyel haritasıyla gösterilmiştir (Solomons ve Fryhle, 2002).



Şekil 1.31. Azulen ve azulenin hesaplanan elektrostatik potansiyel haritası.

### 1.1.8. Fulerenler

1985'te Robert F. Curl (ABD), Harold W. Kroto (İngiltere) ve Richard E. Smally (ABD) tarafından  $C_{60}$  fullereni keşfetmiştir. Tepkime bir helyum atmosferinde 10 bar basınç altında dönen bir grafit diske lazer ışınlandırılarak uygulandı, böylece az miktarda fuleren elde edildi. Fullerenler tepesi kesilmiş ikosahedran veya jeodezik kubbe geometrisine sahip kafes biçiminde moleküllerdir (Solomons ve Fryhle, 2002).

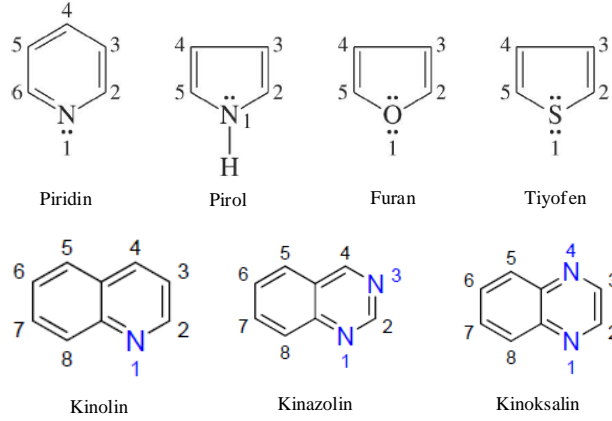


Şekil 1.32.  $C_{60}$  ve  $C_{70}$ 'in yapıları.

Bir jeodezik kubbeye benzer şekilde fuleren, beşgen ve altıgenlerin bir ağ örgüsünden meydana gelmiştir. Fulerenin küresel yapıya dönüşmesi için tam 12 adet beş üyeli halkaya sahip olması gereklidir. Ancak altı üyeli halkadan oluşan yüzeylerin sayısı çok değişkendir. Örneğin  $C_{60}$  yapısında 20 adet altıgen yüzey varken  $C_{70}$  yapısında 25 tane altıgen yüzey vardır. Fulerede her bir karbon atomu diğer üç karbon atomuna bağlıdır ve karbonlar  $sp^2$  melezleşmişlerdir. Her bir karbondaki diğer elektronlar moleküler orbital sistemlerine ve moleküle aromatik özellik kazandırırılar (Solomons ve Fryhle, 2002).

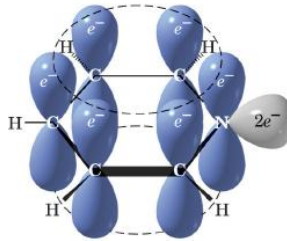
### 1.1.9. Hetero halkalı aromatik bileşikler

Halka üzerinde karbon atomlarından başka elementlerin de bulunduğu bileşiklere hetero halkalı bileşikler denir. Halka üzerinde azot, fosfor, oksijen ve kükürt içerenler çok yaygın bulunmaktadır. Bunlardan yedi tanesinin Kekulé yapıları şekil 1.33'de verilmiştir. Bu bileşiklerin hepsi aromatiktir.



Şekil 1.33. Hetero halkalı bileşikler.

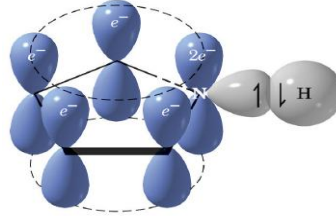
Piridin ve pirolün moleküllerindeki azot atomları  $sp^2$  melezleşmiştir. Piridinde (Şekil 1.34)  $sp^2$  melezleşmiş azot atomu, bağ elektronlarından birini  $\pi$  sistemine verir. Bu elektron ve beş karbon atomunun her birisinden gelen birer elektron piridin elektron sayısını benzende olduğu gibi altıya tamamlar. Piridinde azot atomu üzerindeki ortaklaşmamış iki elektron, halkadaki atomlarla aynı düzlemde bulunan  $sp^2$  orbitalindedir. Bu  $sp^2$  orbitali halkadaki p orbitalleriyle örtüşmez. Azot atomunun ortaklaşmamış elektron çifti  $\pi$  sisteminin bir parçası değildir ve bu elektronlar piridine zayıf baz özelliği kazandırır (Solomons ve Fryhle, 2002).



Şekil 1.34. Piridin'in stilize edilmiş p orbitalleri.

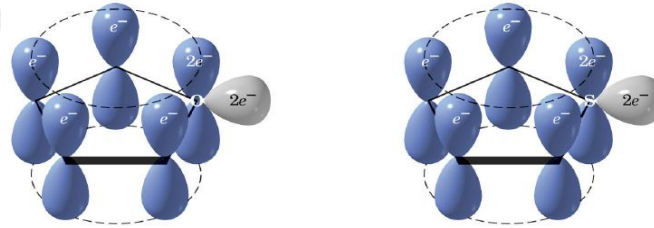
Pirolde Şekil 1.35 de gösterildiği gibi elektronlar farklı şekilde düzenlenmiştir. Pirol halkasının karbon atomları dört elektronla katkıda bulunduğu için  $sp^2$  melezleşmiş azot atomu üzerindeki iki elektronun da katkısıyla aromatik altı elektronlu yapıya ulaşılır. Bu elektronlar aromatik yapının bir parçası olduğu için proton almada

kullanılmaz. Bu bakımdan sulu çözeltilerde pirol yeterli derecede bazik özellik göstermez (Solomons ve Fryhle, 2002).



Şekil 1.35. Pirolün stilize edilmiş p orbitalleri.

Furan ve tiyofen (Şekil 1.36) yapısal olarak pirole çok benzerler. Furanda oksijen atomu, tiyofende kükürt atomu  $sp^2$  melezleşmiştir. Her iki bileşikte de heteroatomun p orbitali, iki elektronunu  $\pi$  sistemine verir. Furan ve tiyofende, oksijen ve kükürt atomları ortaklaşmamış birer elektron çiftlerini  $\pi$  sistemine ortogonal konumda olan  $sp^2$  orbitalinde bulundurur (Solomons ve Fryhle, 2002).



Şekil 1.36. Furan ve tiyofenin stilize edilmiş p orbitalleri.

Naftalinin birçok hetero halkalı analogları vardır. Örneğin kinolin, kinazolin ve kinaksalin (Bkz. Şekil 1.33). Bu bileşiklerin üçü de aromattir. Kinolinde  $sp^2$  melezleşmiş azot atomu tıpkı pridin gibi bağ elektronlarından birini  $\pi$  sistemine verir.

### 1.1.10. Aromatik ve antiaromatik bileşikler arasındaki farklar

Çizelge 1.1'de aromatik ve antiaromatik sistemler fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre karşılaştırılmıştır. Bu farklılıklar aşağıdaki gibi gruplandırılır:

- Aromatik bileşikler, siklik delokalize  $\pi$  elektron sistemleridir. Antiaromatik bileşikler ise aromatik bileşiklere göre daha az kararlı olup, lokalize  $\pi$  elektron sistemlerinden oluşurlar.
- Halkadaki  $\pi$  elektronlarının delokalizasyonundaki artış, halkanın aromatiklik özelliğinin,  $\pi$  elektronlarının delokalizasyondaki azalış ise antiaromatiklik özelliğinin bir göstergesidir.
- Bir molekülde dolu olan en yüksek moleküler orbital (HOMO), elektron verme yeteneğine; en düşük boş moleküler orbital (LUMO) ise elektron alma yeteneğine sahiptir. HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkının büyük olması, aromatik kararlılığı, HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkının küçük olması ise antiaromatikliği ifade eder.
- Aromatik bileşikler, antiaromatik bileşiklere göre daha büyük rezonans enerjisine sahiptirler.
- Aromatik bileşiklerde halkadaki C-C bağlarının uzunlukları hemen hemen eşittir ve aromatik bir halka olan benzen halkasındaki C-C bağ uzunluğunun değerine (1.39 Å) yaklaşır. Antiaromatik bileşiklerde ise halkadaki C-C bağ uzunlukları değişkenlik gösterir.
- Aromatik bileşiklerde,  $\pi$  elektron halka akımı, diamanyetik duyarlılığın artmasına ve Hidrojen-1 ( $^1\text{H}$ ) NMR spektrumunun ekzosiklik protonlarının tipik diatropik (düşük alan) kimyasal kaymasına yol açan dış manyetik alan ile indüklenir. Ayrıca manyetik tabanlı indekslerin negatif olması aromatikliğin bir göstergesidir. Antiaromatik bileşiklerde, lokalize  $\pi$  elektronlarından oluştuğu için diamanyetik duyarlılıkta azalma,  $^1\text{H}$  NMR spektrumunun ekzosiklik protonlarının paratropik (yüksek alan) kimyasal kayma görülmesi ve manyetik tabanlı indeksler pozitif değerler almaktadır.



- Aromatik bileşikler, genellikle elektrofilik yer değiştirme tepkimeleri vermektedir. Antiaromatik bileşikler ise katılma tepkimeleri verirler.
- Aromatik bileşikler, antiaromatik bileşiklere göre yüksek enerjili ultraviyole/görünür spektral bantlar ve infrared (IR) spektrumları için birçok simetrik yapı göstermektedirler.

Çizelge 1.1. Aromatiklik ve antiaromatiklik için kriterler çizelgesi

Özellik	Antiaromatik	Aromatik
1. Elektron yapısı	$(4n+2)$ $\pi$ elektronlu halkalı konjugasyonu	$4n$ $\pi$ elektronlu halkalı konjugasyonu
2. Enerji		
Siklik konjugasyonu	Kararlılık	Kararsızlık
Delokalizasyon	Gelişmiş	Azalma
Rezonans	Büyük	Küçük
HOMO-LUMO farkı	Büyük	Küçük
3. Geometri		
Bağ Uzunlukları	Eşit	Değişir
4. Manyetik Duyarlılık		
Diamanyetik	Büyük	Küçük
Anizotropisinde $^1\text{H}$ NMR spektroskopisinde kayma	Diatropik (Düşük-alan) kayması	Paratropik (Yüksek-alan) kayması
NICS'in Ab initio hesaplamaları	Negatifliği yüksek	Pozitifliği yüksek
5. Reaktivite		
Kimyasal yapısı	Benzen	Siklootatetraen
Yapının durumu	Elektrofilik değişme	Katılma
6. Spektroskopi		
UV spektrumu	Yüksek enerji	Düşük enerji
IR/Raman spektrumu	Yüksek simetri	Düşük simetri

## 1.2. Aromatik Bileşiklerin Spektroskopisi

### 1.2.1. <sup>1</sup>H NMR spektrumu

NMR organik bileşiklerin yapılarının belirlenmesinde kullanılan en güçlü tekniktir. Çok çeşitli çekirdeklerin çalışmasında kullanılabilir. <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N, <sup>19</sup>F, <sup>31</sup>P (Yelekçi, 1991).

Günümüzde NMR bazı çekirdeklerin manyetik özelliklerini kullanarak, örneğin hidrojen-1(<sup>1</sup>H) veya Karbon-13(<sup>13</sup>C) onların tanımlanmalarını sağlar. NMR belirli bir nükleusa uygulandığında molekül içerisindeki o atomun portresi çıkartılabilir. NMR molekülün tam şeklini vermez. Analizci sanki bir bulmaca gibi, iki ucu birbirine uyan bu parçaları uygun bir şekilde bir araya koyarak yapıyı aydınlatır (Yelekçi, 1991).

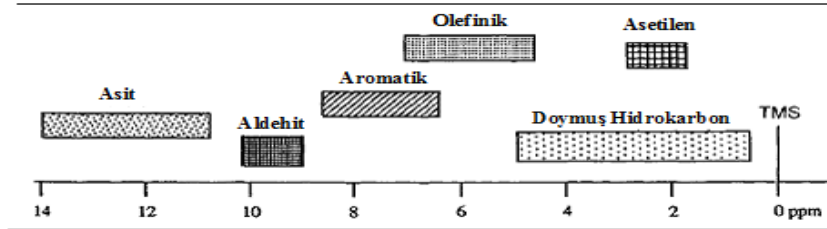
Bir <sup>1</sup>H NMR spektrumundaki farklı sinyallerin sayısı, moleküldeki farklı hidrojenlerin sayısına eşittir. Bir sinyalin yeri bu sinyali yaratan hidrojenin bulunduğu kimyasal çevreye bağlıdır. Molekülde farklı kimyasal çevrelerdeki çekirdekler, farklı frekanslarda absorpsiyon (soğurma) yaparlar; spektrumdaki sinyallerin konumlarına ‘kimyasal kayma’ denir. Bir protonun manyetik çevresindeki farklılığın iki nedeni vardır: Sinyal veren çekirdeğin etrafında sirküle eden elektronlar tarafından yaratılan manyetik alan ve moleküldeki başka yerlerde bulunan elektronlar tarafından yaratılan yerel manyetik alanlar. Kimyasal kayma ( $\delta$ ), ppm birimleriyle ölçülür; <sup>1</sup>H NMR sinyallerin çoğu  $\delta=0-15$  ppm aralığında bulunur. Kimyasal kaymalar,  $\delta=0$  olan tetrametilsilan (TMS) ile kıyaslanır (Beşergil, 2015). Çünkü TMS’nin 12 eşdeğer sinyalinin proton delta ölçeğinde sıfır olarak işaretlenir.

Eşdeğer protonların kimyasal kaymaları aynıdır; farklı moleküllerdeki hidrojenler aynı kimyasal ortamda bulduklarında spektrumda aynı yerde absorpsiyon yaparlar. Bu nedenle NMR kimyasal kayma çizelgeleri moleküllerdeki yapısal gruplara göre hazırlanır. Çizelge 1.2’de seçilen bazı aromatik bileşiklerin <sup>1</sup>H NMR değerleri, Çizelge 1.3’de ise farklı fonksiyonel grupların genel soğurma bölgeleri verilmiştir.

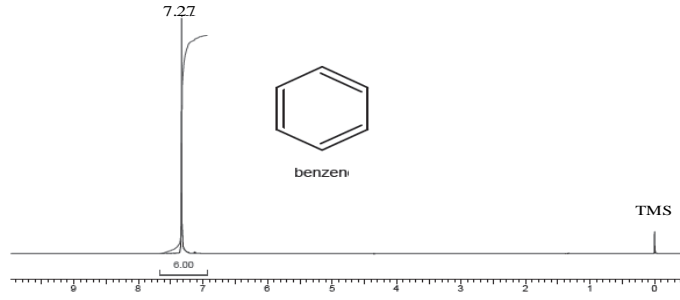
Çizelge 1.2. Aromatik ve Heteroaromatik bileşiklerin  $^1\text{H}$  NMR değerleri (Balcı,2005)

<b>Aromatik hidrokarbon</b>			
<b>Heteroaromatik hidrokarbon</b>			

Çizelge 1.3. Farklı fonksiyonel grupların genel soğurma bölgeleri

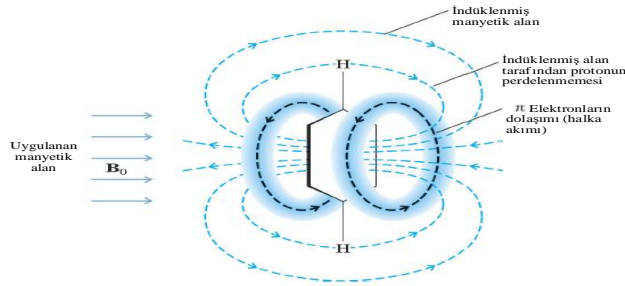


Benzenin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu  $\delta 7.27'$ de yarılmamış tek bir sinyal içerir (Şekil 1.37). Yalnızca yarılmamış bir tek sinyalin görülmesi benzendeki bütün hidrojen atomlarının eşdeğer olduğunun kanıtıdır. Sinyalin bu kadar düşük manyetik alan şiddetinde çıkması benzendeki  $\pi$  elektronlarının yerleşik olmadığı, dağıldığına kanıtıdır (Solomons ve Fryhle, 2002).



Şekil 1.37. Benzenin  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu.

Benzen molekülleri NMR spektrometresinin güçlü manyetik alanına yerleştirildiğinde elektronlar Şekil 1.38’da gösterildiği yönde dolaşım yaparak bir halka akımı oluştururlar. Bu  $\pi$  elektronlarının halka boyunca dönmesi indüklenmiş bir manyetik alan yaratır. Bu alan, benzen protonlarının buldukları konuma uygulanan manyetik alanı kuvvetlendirir ve bu kuvvetlendirme, protonların kuvvetle perdelenmemesine neden olur.” perdelenmeme” ile protonlar iki alanın toplamını hissederler ve bundan dolayı uygulanan manyetik alan kuvveti, indüklenmiş alanın yokluğunda gerekli olduğu kadar yüksek olmayacaktır. Yerleşik olmayan, dağılmış  $\pi$  elektronlarının oluşturduğu halka akımına dayandırılan bu kuvvetli perdelememe aromatik protonların neden çok düşük manyetik alan şiddetinde soğurma yaptıklarını açıklar (Solomons ve Fryhle, 2002).

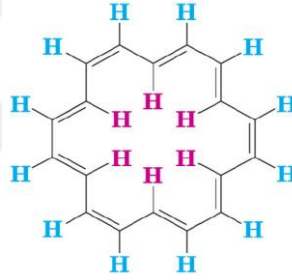


Şekil 1.38.  $^1\text{H}$  NMR spektrometresinin manyetik alanına yerleştirilen benzen molekülündeki elektronların halka akımı oluşturması.

Halka akımından kaynaklanan dış protonların perdelenmeme etkisi, aromatik halkalardaki  $\pi$  elektronlarının dağılımı için en iyi kanıtlardan birisidir. Aslında düşük

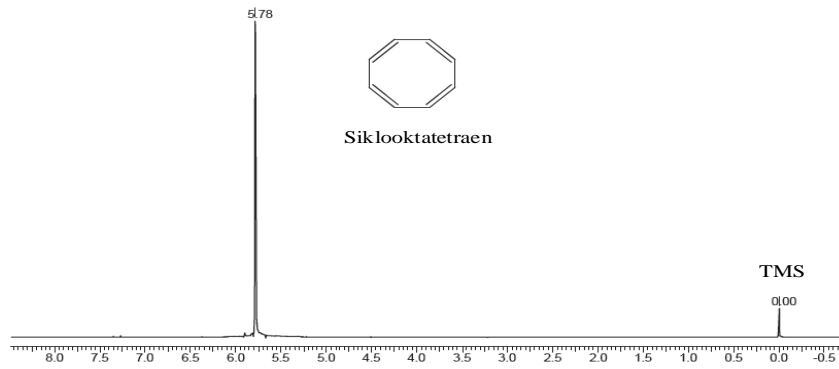
alan şiddetindeki proton soğurması çoğu zaman, yeni sentezlenmiş olan konjuge halkalı bileşiklerin aromatikliği için bir kriter olarak kullanılır.

Ancak, bütün aromatik protonlar düşük alan şiddetinde soğurma yapamazlar. Halka merkezinde hidrojeni olan büyük halkalı aromatik bileşiklerin içteki protonları beklenmedik şekilde yüksek alan şiddetinde soğurma yaparlar. Çünkü bunlar, halkanın merkezindeki zıt indüklenmiş manyetik alan tarafından oldukça fazla perdelenirler (Şekil 1.38). Buna bir örnekte [18]anulendir (Şekil 1.39). [18]Anulenin içteki protonları TMS sinyalinin yukarısında, oldukça yüksek alanda,  $\delta$ -3.00'da soğurma yaparken dıştaki protonlar çok düşük alanda,  $\delta$ 9.3'te soğurma yaparlar. [18] Anulenin  $(4n+2)$   $\pi$  elektronlarının olduğunu göz önüne alarak bu sonucun, aromatiklik için bir kriter olan  $\pi$  elektronlarının dağılmasının kanıtı için oldukça önemli bir destek olduğu söylenebilir. Bu örnek Hückel kuralının tahmin gücünü gösterir.

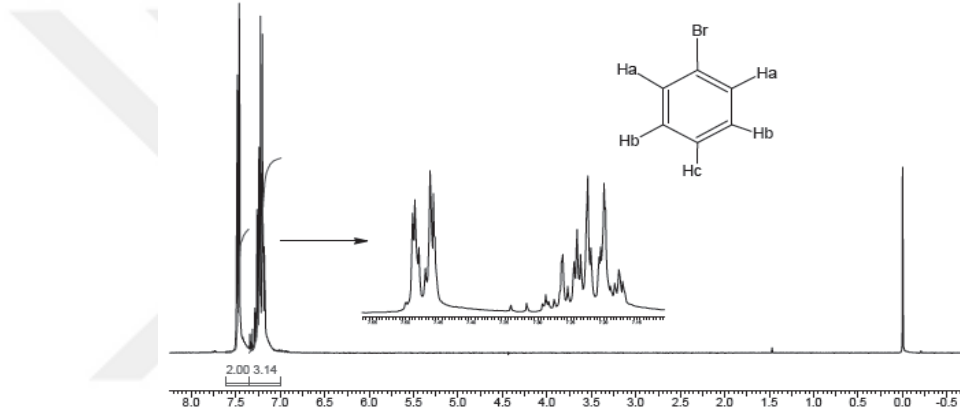


Şekil 1.39. [18] Anulen.

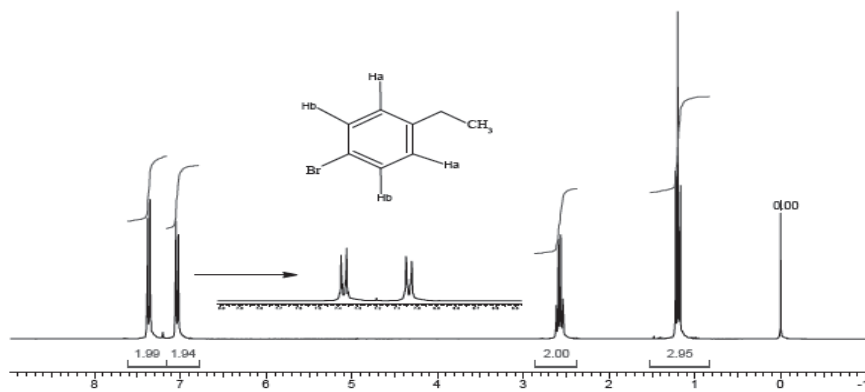
Siklooktatetraenin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu  $\delta$  5.78 ppm'de yarılmamış tek sinyal içerir. Bu tipik bir alken bölgesidir ve aromatik bölge ise  $\delta$  6,5-8 ppm civarındadır. Aşağıda bazı aromatik bileşiklerin  $^1\text{H}$  NMR spektrumları verilmiştir (Solomons ve Fryhle, 2002).



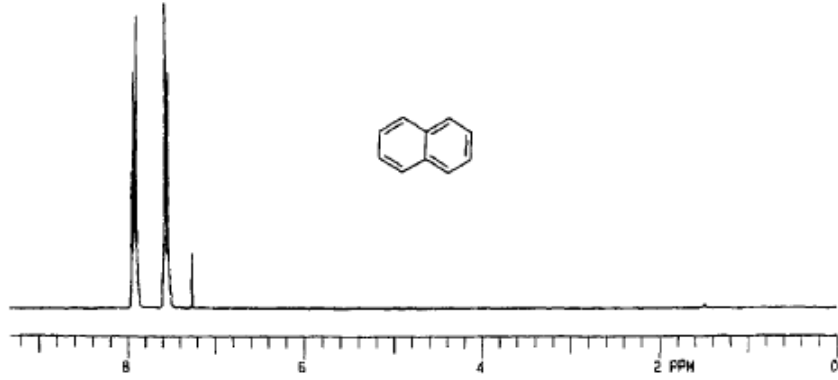
Şekil 1.40. Siklooktatetraen  $^1\text{H}$  NMR spektrumu.



Şekil 1.41. Bromobenzenin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu.



Şekil 1.42. 1-Bromo-4-etilbenzenin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu.

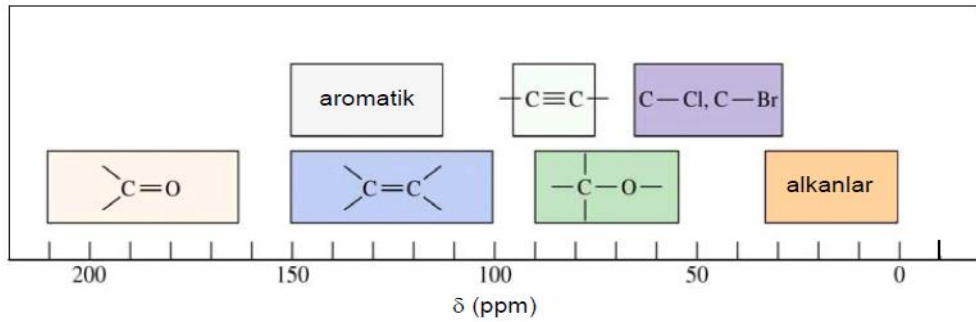


Şekil 1.43. Naftalinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu.

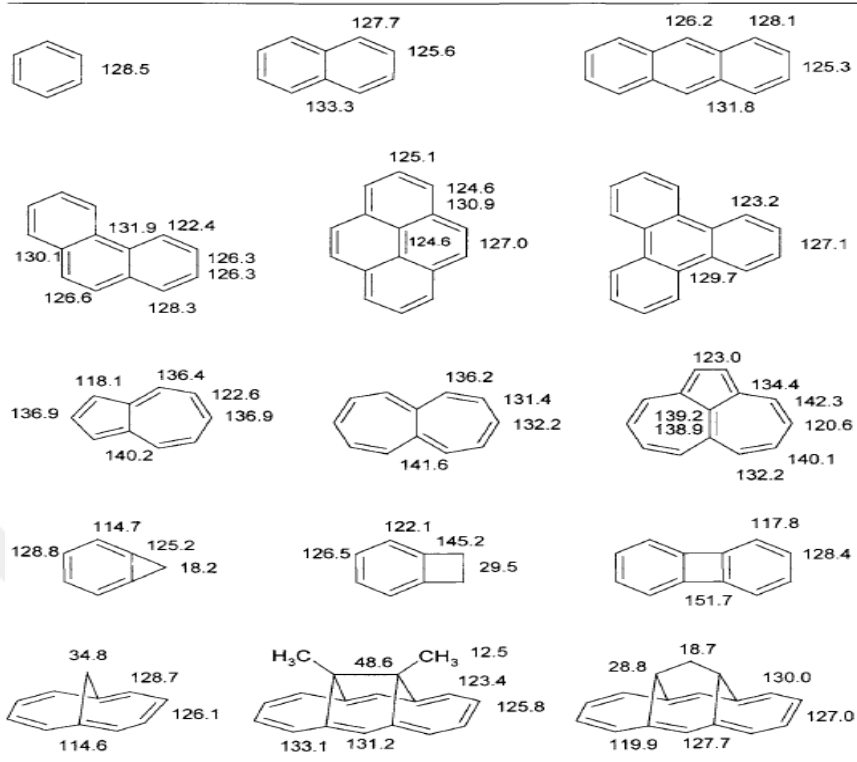
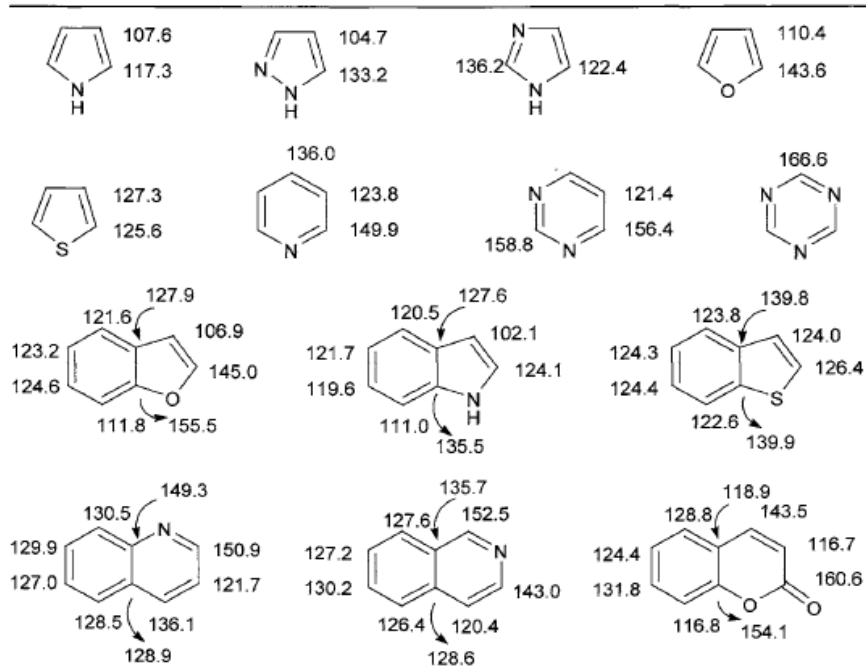
### 1.2.2. $^{13}\text{C}$ NMR spectrumu

$^{13}\text{C}$  NMR'daki kimyasal kaymalar karbon çekirdeği etrafındaki elektron yoğunluğuna bağlıdır. Elektron yoğunluğunun azalması sinyali düşük alana kaydırır, elektron yoğunluğunun yükselmesi ise sinyali yüksek alana kaydırır. Genel olarak aromatik karbon rezonansları 100 ppm ile 150 ppm arasında soğurma gerçekleştirir (Çizelge 1.4).

Çizelge 1.4.  $^{13}\text{C}$  NMR kimyasal kayma çizelgesi



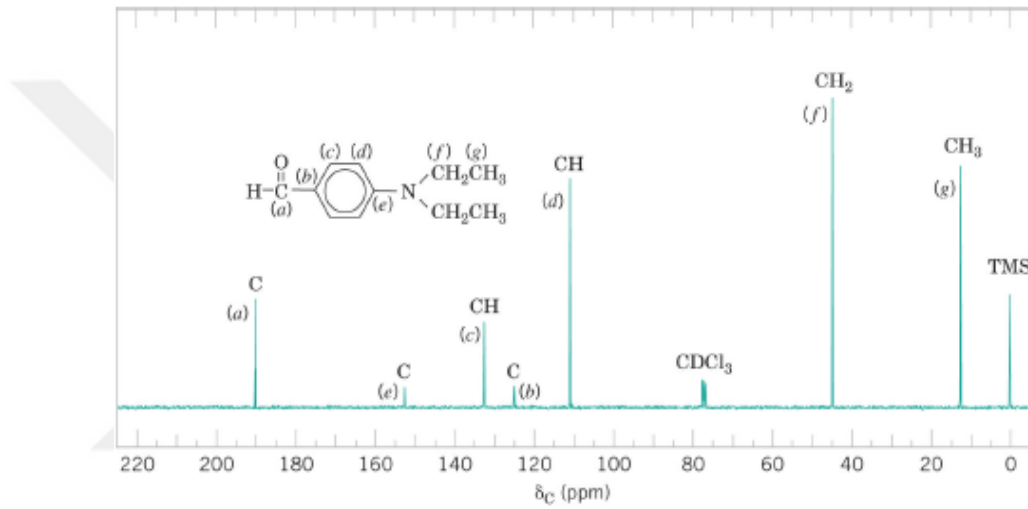
Üzerinde birden fazla elektron çekici veya elektron verici grubunun bağlanması ile karbonların kayma aralığı 90-180 ppm genişleyebilir. Çizelge 1.4'te bazı aromatik ve heterosiklik bileşiklerin karbon kimyasal kayma değerleri verilmiştir (Balci, 2005).

Çizelge 1.5. Bazı aromatik bileşiklerin  $^{13}\text{C}$  NMR kayma değerleriÇizelge 1.6. Doymuş heterosiklik bileşiklerin  $^{13}\text{C}$  NMR kaymaları



Benzen halkası üzerindeki karbon atomları  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda  $\delta$  100-170 bölgesinde soğurma yaparlar. Şekil 1.44'da 4-N,N-dimetilaminobenzaldehitin, genişbant eşleşmesiz  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu görülmektedir. Bu spektrumda hem aromatik hemde alifatik karbon atomları içeren bir bileşiğin  $^{13}\text{C}$  soğurma değerlerinin analizi için yararlanılabilir (Solomons ve Fryhle, 2002).

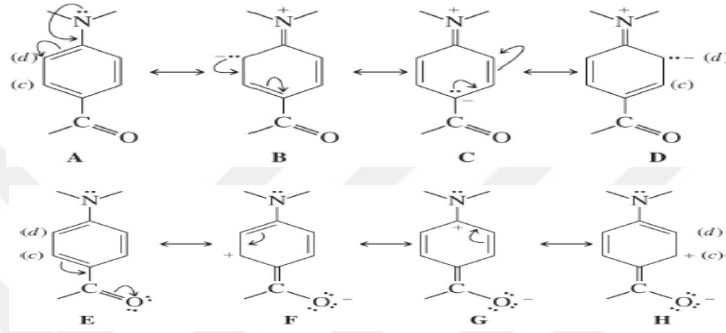
DEPT spektrumu  $\delta$  45'teki sinyalin  $\text{CH}_2$ ,  $\delta$  13'teki sinyalin ise  $\text{CH}_3$  karbonuna ait olduğunu gösterir. Bu iki sinyal etil gruplarının iki karbon atomuna aittir.



Şekil 1.44. 4-N,N-dimetilaminobenzaldehitin genişbant eşleşmesiz  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu.

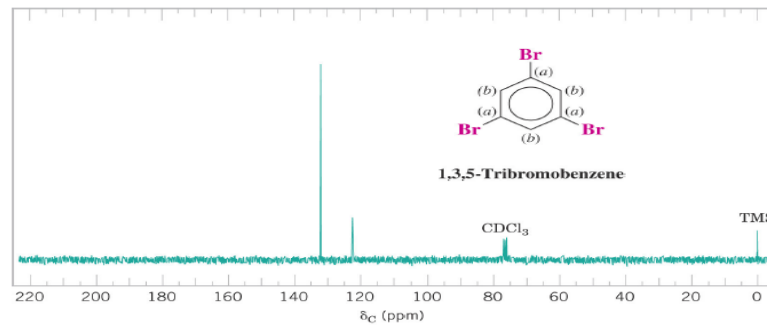
DEPT spektrumundaki  $\delta$  126 ve  $\delta$  153'deki sinyaller hidrojen içermeyen (b) ve (c) karbon atomlarına aittir. Azot atomunun daha büyük olan elektronegatifliği (karbona göre) (e) karbonuna ait sinyalin oldukça düşük olana ( $\delta$ 153) kaymasına sebep olur. DEPT spektrumunda  $\delta$  190'da gözlenen CH karbonuna ait sinyal aldehit karbonuna aittir. Aldehit karbonu oksijen atomunun çok kuvvetli elektronegatif özelliği ve karbonil grubunun rezonans yapılarından dolayı bütün sinyaller en düşük alanda yer alır. Her iki etki nedeniyle bu karbonun elektron yoğunluğu çok düşüktür, bunun sonucu olarak oldukça düşük alana kayar.  $\delta$  112 ve  $\delta$  113'deki sinyaller benzen halkasında bulunan (c) ve (d) olarak etkilenen iki karbon atomu takımına aittir. DEPT spektrumunda da bu sinyallerin CH gruplarına ait olduğu verilmiştir (Solomons ve Fryhle, 2002).

Amino grubunun ortaklaşmamış elektron çiftinin yer aldığı A-D rezonans yapılarını yazarsak, melez katkıda bulunan yapılardan B ve D yapılarının (d) karbonunda elektron yoğunluğunun arttığı görülür. Diğer taraftan aldehit grubunda içeren E-H rezonans yapıları yazıldığında, F-H yapılarında, (c) olarak gösterilen karbon takımında elektron yoğunluğunun azaldığı görülür (Şekil 1.45) (Solomons ve Fryhle, 2005).

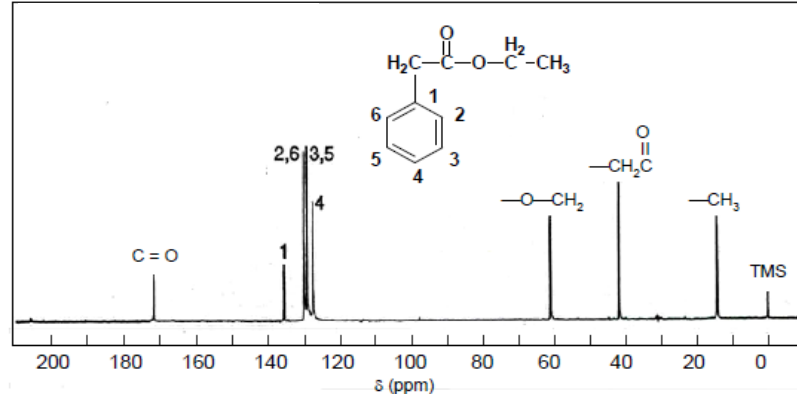


Şekil 1.45. 4-N,N-dimetilaminobenzaldehitin bazı rezonans yapıları.

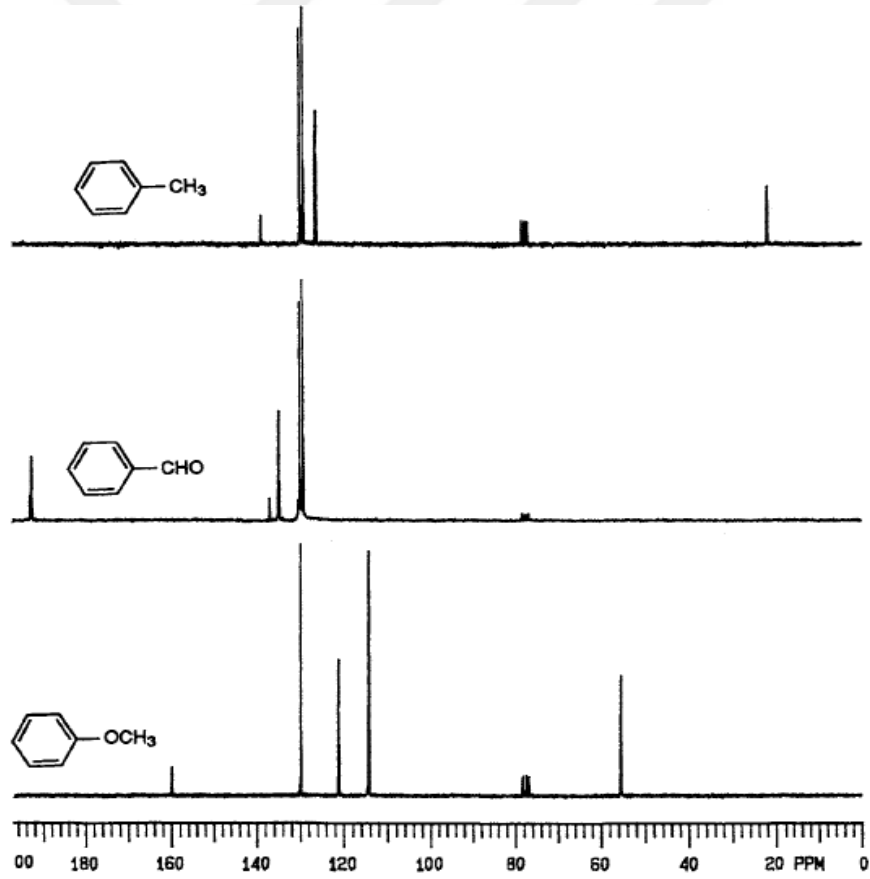
Karbon atomunda elektron yoğunluğunun artması onun perdelenmesini artırır ve sinyali yüksek alana kaydırır. Bunun sonucu olarak  $\delta$  112'deki sinyal, (d) olarak işaretlenen karbon atomları takımına aittir. Karbon atomu çevresinde elektron yoğunluğunu azaltan etkiler ise bu karbonun sinyalini düşük alana kaymasına yol açar. Böylece sonucu  $\delta$  133'deki sinyal (c) olarak etiketlenen karbon atomları takımına aittir. Aşağıda bazı bileşiklerin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları verilmiştir (Şekil 1.46, Şekil 1.47, Şekil 1.48).



Şekil 1.46. 1,3,5-Tribromobenzenin geniş bant proton eşleşmesiz  $^{13}\text{C}$  NMR spektrum.



Şekil 1.47. Etil fenilasetat genişbantın proton eşleşmesiz  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu.



Şekil 1.48. Toluen, fenol ve anizol bileşiklerinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları



## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1. Hesapsal Yöntemler

Günümüzde bir molekül üzerinde çalışabilmek için illa laboratuvarında sentezlemek veya doğada bulunduğu yerden izole etmek gerekmiyor. Artık herhangi bir molekülün özelliklerini hesaplamalı olarak inceleyebilmekteyiz. Kuantum kimyasında ve bilgisayar donanımlarındaki gelişmeler bu çalışmalarını mümkün kılmıştır (Karabulut, 2011).

Kuantum mekaniği her ne kadar 1920'li yılların ortalarında doğmuş olsa da molekül sistemlerde kullanılması için ortaya çıkışından sonra oldukça zaman geçmesi gerekmiştir. 1930 ve 1940 yıllarında Hylleras ve arkadaşları tek elektronlu diatomik sistemler için doğruya çok yakın sistemler yapmışlardır. Fakat çok elektronlu ve çok atomlu bileşikler için 1960 yılından önce önemli hesaplamalar yapılmamıştır. Bender ve Schaefer'in triplet  $-CH_2$  nin bükülmüş formu için ortaya koydukları eser ve Pople'nin ilk kez tam karakterize edilmiş kuantum kimyası bilgisayar hesaplama programı olan Gaussian'ı geliştirmesi, teorik kimya hesaplamaları için dönüm noktası olmuştur (Bachrach, 2007).

Teorik kimya, matematiksel yöntemlerle açıklanan tanımlardır. Kimyasal özellikleri temel fizik kanununa dayanarak açıklar. Hesaplamalı kimya ise matematiksel yöntemlerin sonuçlarını yorumlar. Teorik kimyacılar tarafından geliştirilmiştir. Hesaplamalı kimya, deneysel kimya ile teorik kimya arasında bağlantı kurar. Bu yöntem ile sadece kararlı molekülleri değil, kısa ömürlü, kararsız ara ürünler ve geçiş hallerinde çalışılabilir. Bu hesaplamalar ile elde edilen nitel ve nicel sonuçlar, kimyacıların çok faydalı öngörülerde bulunmasını sağlar (Turhan Irmak, 2015).

Hesaplamalı kimya, bilgisayar kullanarak problemlerimizi çözmemize yardımcı olan bir daldır. Bilgisayar teknolojisi hesaplamalı kimyanın önemini artırmıştır. Moleküllerin ve katıların yapı ve özelliklerini hesaplamak için etkili bir bilgisayar programı içerisinde teorik kimya, sonuçlarını kullanır. Sonuçları normalde kimyasal deneyler sonucu elde edilen bilgileri tamamlarken, bazı durumlarda şimdiye kadar fark

edilmemiş kimyasal olayları tahmin edebilirsiniz. Yaygın olarak yeni ilaçlar, patlayıcılar ve malzeme tasarımı için kullanılmaktadır (Gümüş, 2009).

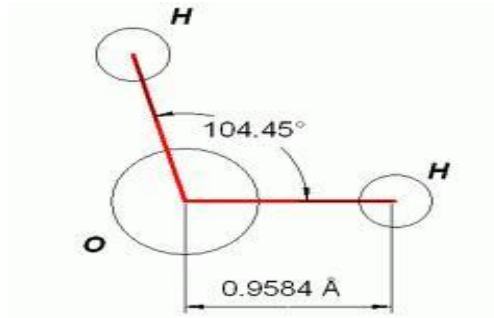
Kimyacıların kullandığı diğer araçlarda olduğu gibi hesaplamalı kimyada da amaç kimyasal reaksiyonların ve süreçlerin daha iyi anlaşılabilmesidir (HyperChem Manuel, 1996).

Hesaplamalı kimya için iki görüş vardır:

- Hesaplamalı çalışmalar bir laboratuvar sentezi için bir başlangıç noktası bulmak için, ya da bu tür spektroskopi tepe noktalarının konumu ve kaynak olarak anlaşılmasını hedefler, deneysel verilere yardımcı olmak üzere yapabilir.
- Bu zamana kadar yapılan çalışmaların tamamı deney yoluyla kolay bulunmayan veya bilinmeyen moleküllerin mekanizmalarını bulmak için kullanılır.
- Bu iki görüşten dolayı hesaplamalı kimya, kimyacılar deneysel olarak yardımcı olur veya yeni bir kimyasal madde bulabilir

### 2.1.1. Moleküler geometri

Moleküler geometri bir molekülü oluşturan atomların uzayda üç boyutlu düzenlenme şeklidir. Farklı üç boyutlu yapıları olan moleküllerin, reaktivite, polarite, faz, renk, manyetizma ve biyolojik aktivite gibi birçok özelliği de farklı olur (McMurry, 1992). Molekülün uzaydaki konumu, iki atom arasındaki uzaklık, üç atom arasındaki açı dihedral açının alacağı farklı sayısal değerler ile ifade edilebilir (Şekil 2.1)



Şekil 2.1. Su molkeülünün O-H bağ uzunluğu ve H-O-H açı değerleri.

Elektron yoğunluğunun molekül üzerindeki dağılımı molekülün kimyasal reaktivitesinin anlaşılmasında çok önemlidir. Elektron yoğunluğu hakkında deneysel bilgi edinmek zordur. Son zamanlarda bilgisayar kullanarak hesaplanan yöntemlerdeki hızlı gelişmeler elektron yoğunluğunun teorik değerlerinin daha doğru ve daha kısa zamanda hesaplanmasını sağlamıştır. Bilgisayarlarla yapılan elektron yoğunluğu hesaplamaları moleküler yapıyı ve reaktiviteyi tanımlamakta kullanılabilir (Carey ve Sundberg,2007).

Bir molekülün geometrisi katı, sıvı, gaz hallerine göre değişiklik gösterebilir. Bu değişim bağ açıları, bağ uzunlukları veya dihedral açı değerlerinde bir değişiklik olabilir. Genellikle fonksiyonel grup değişiklikleri değildir. Katı haldeki moleküllerin, molekül geometrisini tespit etmek sıvı ve gaz hale göre daha kolaydır. Çünkü moleküler geometri daha kararlıdır. Sıvı ve gaz fazında ise durum daha farklıdır. Bir molekülün katı, sıvı, gaz halinde olacağını belirleyen en önemli parametre moleküller arası etkileşimlerdir. Katı halde moleküllerin üç boyutlu yapılarını sabitleyecek kadar kuvvetli olan bu kuvvet, sıvı halde zayıflar ve molekülleri ancak bir arada tutacak kadardır. Gaz halinde ise moleküller tamamen birbirinden ayrılmış durumdadır ve moleküller arası etkileşimlerin hareketlerini sınırlayacak bir faktör olmaktan çıkmıştır (Goldstein, 1985).

### **2.1.2. Geometrik optimizasyon**

Geometrik optimizasyon kararlı hal (denge durum) geometrisinin hesaplanmasıdır. Bu durum matematiksel olarak, enerjinin koordinatlarına göre birinci türevinin sıfır, ikinci türevinin pozitif olması anlamına gelir. Kullanılan yöntem gradient optimizasyonu veya kuvvet metodu olarak bilinir.

Bilgisayarlı hesaplama tekniğinde hesaplamalar, moleküler sistemin belirlenen bir geometri ve konumu üzerinde gerçekleştirilir. Moleküllerdeki yapısal ve konumsal değişiklikler molekülün enerjisinde ve diğer birçok özelliklerinde değişiklikler gösterecektir. Geometrik optimizasyonla bir molekülün en kararlı yapısı elde edilir yani minimum enerjili stabil moleküler yapı bulunur. Geometri optimizasyon sırasında bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları optimize edilir. Kısaca geometrik

optimizasyon, geometrik parametrelerini değiştirerek moleküler sistemin enerjisini minimum hale getirecek şekilde matematiksel bir prosedürün uygulamasıdır.

### **2.1.3. Frekans (titreşim) hesabı**

Atomların hareketlerinden kaynaklanıp enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevinden frekans (titreşim) hesabıdır.

Tüm moleküllerin titreşimlerinin sayısını önceden belirlemek genellikle mümkündür. Atom sayısı daha fazla olan karmaşık moleküllerde, çeşitli tipte bağlar ve atomlar bulunabilir. Bu moleküllerde çok sayıda titreşim söz konusudur. Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketi genellikle karmaşıktır. Böyle bir molekölün bütün atomlarının aynı frekans ve aynı fazda basit harmonik hareket yaptıkları titreşimlere temel titreşimler veya normal kipler denir.

Farklı atomlara sahip moleküldeki bütün atomların uzayda takım halinde hareketinden dolayı, öteleme hareketini tanımlayabilmek için üç koordinat gerekir. Bu yüzden bu öteleme hareketin serbestlik derecesi üçtür. Molekülün bir bütün olarak dönmesini tanımlamak için ise üç serbestlik derecesi daha gerekir. Geri kalan  $3N-6$  serbestlik derecesi, atomlar arası hareketle ilgilidir. Bu ise molekül içindeki olası titreşim sayısını gösterir (Cotton, 1971).

Bütün atomların tek bir doğrultuda yerleşmiş olan doğrusal bir molekül özel bir durum ifade eder. Burada bağ eksenini etrafında atomun dönmesi mümkün değildir. Dönme hareketini tanımlamak için iki serbestlik derecesi yeterlidir. Bu yüzden doğrusal bir molekül için titreşim sayısı  $3N-5$ 'tir.  $3N-6$  veya  $3N-5$  titreşimlerinin her biri normal mod olarak adlandırılır.

#### **2.1.3.1. Moleküllerde titreşim türleri**

$N$  atomlu bir molekül kapalı bir halka oluşturuyorsa,  $N-1$  bağı oluşacağından  $3N-6$  titreşiminden  $2N-5$  tanesi açu bükölme titreşimi kalan  $N-1$  tanesi de bağ gerilme titreşimidir.  $3N-5$  titreşime sahip olan moleküllerde ise  $2N-4$  tanesi açu bükölme geri



kalan N-1 tanesi de bağ gerime titreşimidir. Çok atomlu moleküllerin titreşimi üçe ayrılır (Gans, 1971; Kutlu, 2007).

### **2.1.3.1.1. Gerilme titreşimi**

V simgesi ile gösterilen bağ gerilme titreşimleri, bağ eksenini doğrultusunda bulunan atom veya molekül gruplarının bağ doğrultusunda yer değiştirmesidir. Yer değiştirme esnasındaki vektörlerin büyüklüğü bağ uzunluğundaki değişimi verir. Moleküldeki bütün bağların aynı anda uzaması veya kısılması gerilme titreşimi ( $V_s$ ), (Şekil 3.4.a), asimmetrik titreşim ise  $V_{as}$  ile gösterilir, bağların bir kısmı uzarken diğer kısım kısılıyorsa asimmetrik titreşim denir (Şekil 3.4.b). Simetrik titreşimin frekansı asimmetrik titreşimin frekansından küçüktür.

### **2.1.3.1.2. Açık Bükülme titreşimleri**

Açık bükülme titreşimi  $\delta$  simgesi ile gösterilir ve iki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketine denir.

Açık bükülmenin şekilleri:

#### **2.1.3.1.2.1. Makaslama**

Bağlar tarafından kesilen iki bağ arasındaki açının periyodik olarak devam etmesidir. Şekil 3.2.d gösterildiği gibi.  $\delta_s$  simgesi ile gösterilir.

#### **2.1.3.1.2.2. Sallanma**

Bir grup atom ile bir bağ arasındaki açının yer değiştirmesi veya iki bağ arasındaki açının yer değiştirmesi hareketidir. Sallanma  $\rho_r$  simgesi ile gösterilir. Bağ açısı ile bağ uzunluğunun değeri değişmez aynı kalır (Şekil 3.2.e).

### 2.1.3.1.2.3. Dalgalanma

Bir düzlem arasındaki açının bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan değişim hareketidir. Dalgalanma  $W$  simgesi ile gösterilir. Şekil 3.2.f gösterildiği gibi.

### 2.1.3.1.2.4. Kıvrırma

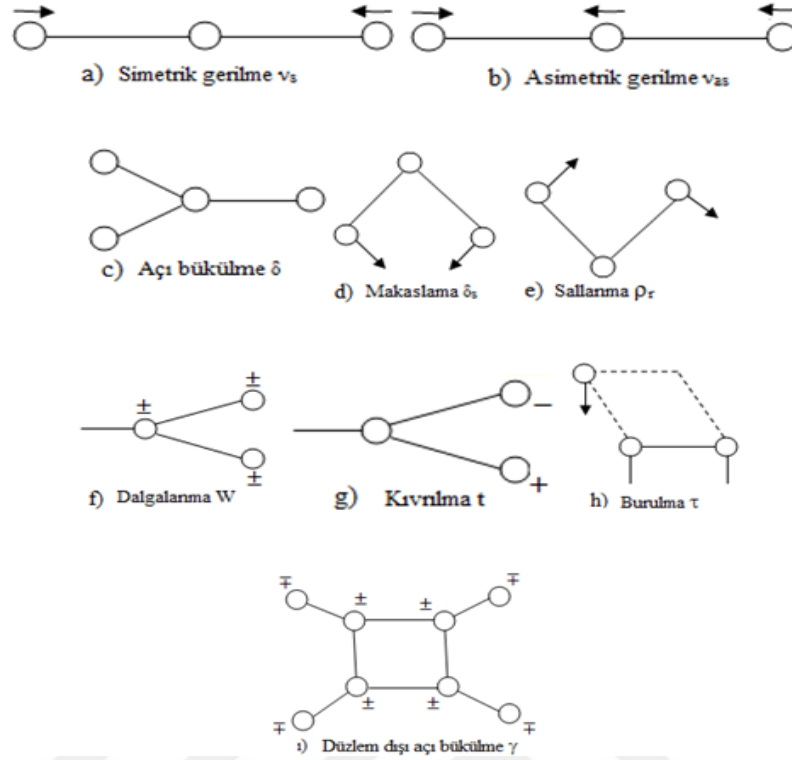
Bağların atomlar tarafında doğrusal ve düzlemsel olmayan ortamda bükülmesidir. Kıvrırma  $t$  simgesi ile gösterilir.

### 2.1.3.1.2.5. Burulma

Bağ veya açığı deforme ederek periyodik değişim hareketidir (Şekil 3.2.h). Burulma  $\tau$  simgesi ile gösterilir.

### 2.1.3.1.3. Düzlem dışı açılı bükülme

Genellikle bir simetri düzlemi olmayan atomların hareketi ile bir düzlemin yok edilmesidir. Şekil 2.4. da görüldüğü gibi. Düzlem dışı açılı bükülme  $\gamma$  simgesi ile gösterilir.



Şekil 2.4. Moleküllerde titreşim türleri.

## 2.2. Aromatikliği Ölçen Yöntemler

Literatürde, aromatikliği kantitatif olarak ölçebilmek amacıyla birçok yöntem geliştirildi (Krygowski ve Cyranski, 1996; Glossman ve ark., 2001; Proft ve Geerlings, 2001; Katritzky, 2001). Bunlar manyetik, enerjetik ve geometrik kriterler olmak üzere üçe ayrılıyor. Manyetik olarak NICS (Nucleus independent chemical shift), geometrik olarak HOMA (Harmonic oscillator model of aromaticity), enerjetik olarak aromatik kararlılık enerji yöntemleri kullanılmaktadır.

### 2.2.1. NICS (çekirdekten bağımsız kimyasal kayma)

NMR spektrumunda değişik kimyasal çevrede bulunan protonların rezonans enerjileri biraz farklıdır; değişik rf ışınması frekansı veya değişik manyetik alan şiddeti uygulanması gerekir (Erdik, 1998). Organik moleküllerde dış manyetik alana zıt yönde protonların etrafındaki elektronlar ikinci bir manyetik alan oluşturarak alan şiddetini

azaltırlar. Çekirdek perdelenmiş olur çünkü çekirdeğin göreceği manyetik alan azalır bunun yanında moleküldeki çekirdeklerde manyetik alandan değişik şekilde etkilenirler. Bir çekirdeğin perdelenmesi daha düşük frekansta rezonansa gelmesine neden olur. NMR spektrumunda frekansı sabit tutarak düşük alan şiddetinden yüksek alan şiddetine doğru veya manyetik alan şiddetini sabit tutarak yüksek frekanstan düşük frekansa taranırken farklı çevredeki çekirdekler için ayrı sinyaller kaydedilmiş olur. Molekülde kaç çeşit çekirdek olduğu, hangi kimyasalın kullanıldığı ve hangi manyetik çevrede oldukları anlaşılmış olur.

Manyetik anizotropi; yüksek elektron yoğunluğu olan ikinci bir manyetik alan oluşturabilen bölgelerdir. Bu bölgelerde manyetik alan güçlü (anizotropik) olup yanındaki protonun kimyasal kayması da bu bağa bağlıdır. Manyetik anizotropi aromatik, olefinik, asetilenik ve karbonil gruplarına bağlı olarak ikili ve üçlü bağlardaki elektronların akımları sonucu ortaya çıkıp bu gruplara bağlı protonların kimyasal kaymaları bu tür perdeleme ile açıklanır.

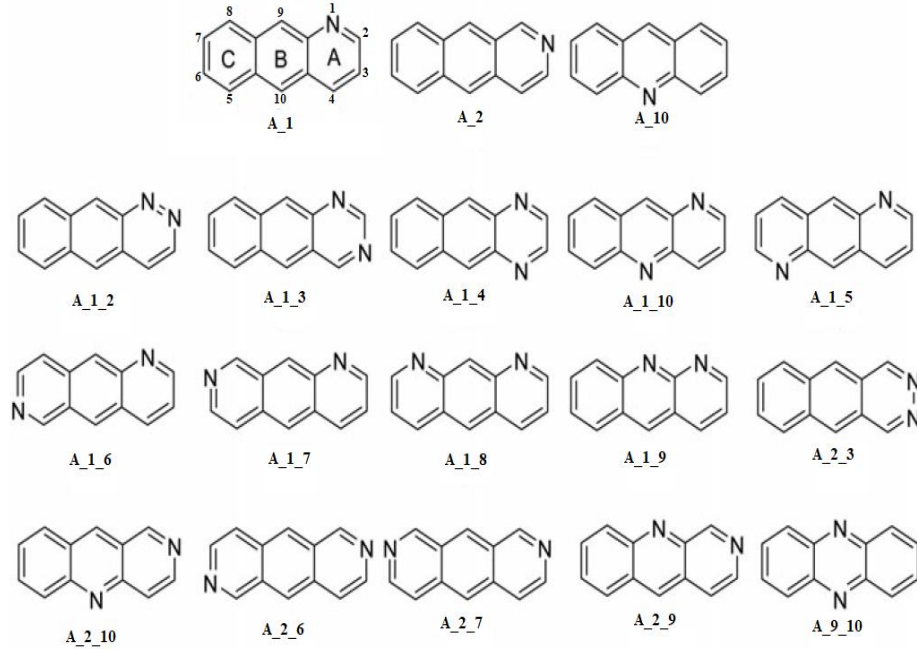
Manyetik anizotropiye örnek verecek olursak aromatik bileşikler akla gelir. Benzen molekülleri saf sıvı halinde veya çözeltide her yönde önlendikleri halde, halka düzleminde uygulanan alan şiddetine dik olanlar, elektron akımının, pi elektron bulutu etrafında kolay olması nedeniyle güçlü bir ikinci manyetik alan oluştururlar. Şekil 1.38

1996 yılında Schleyer ve grubu yeni bir NICS yöntemi önerdiler. NICS i ağır atom koordinatlarının ağır değilmiş gibi varsayarak belirlenen halka merkezlerinde hesapladılar ve bunu mutlak perdeleme olarak tanımladılar. Aromatik sistemler negatif NICS değeri ile, antiaromatik sistemleri ise pozitif değer ile tanımlanır.

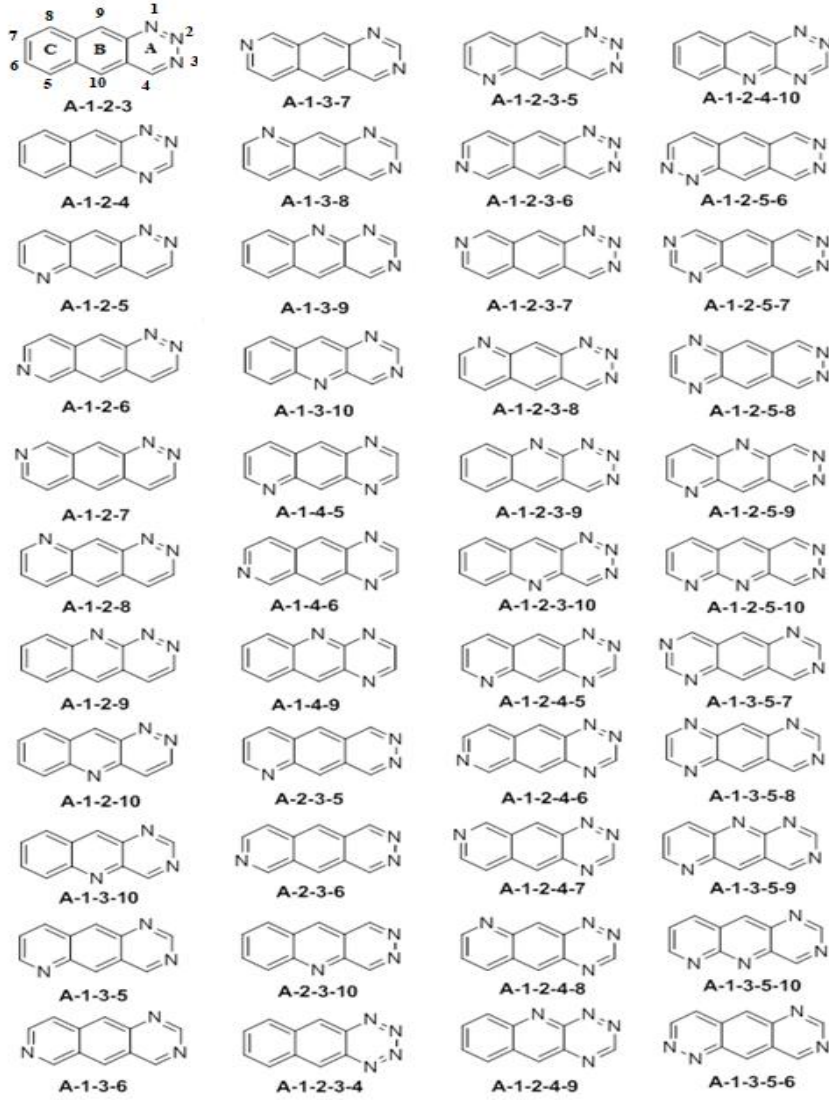
### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1. Mono, Di, Tri ve Tetraazaantrazen Türevleri

Aromatik bir molekül olan antrazen halkalarının üzerinde yapacağımız merkezi heteroatom süstitüsüyonu ile antrazenin aromatikliği değıştirilecektir. Çünkü azot gibi elektronegatif bir atom karbon ile yer değıştirdiğinde halka elektronlarının bir bölümü azot üzerinde lokalize olacaktır ve halka içindeki kesintisiz elektron akımını sekteye uğratacaktır. Bu etkinin bir sonucu olarak da halkanın aromatikliği azalacaktır. Karbon ile yer değıştirdiğimiz azotun pozisyonunun da halkanın aromatikliğine bir etkisi olacaktır. Bu tez çalışmasında tüm mono, di, tri ve tetraazaantrazen türevleri ele alınmış ve azot süstitüsüyonunun kararlılığa ve aromatikliğe etkisi halkadaki azot sayısı ve pozisyonu açısından incelemesi gerçekleştirilmiştir. Çalışılan moleküllerin kimyasal yapıları Şekil 3.1 ve Şekil 3.2 de gösterilmiştir.

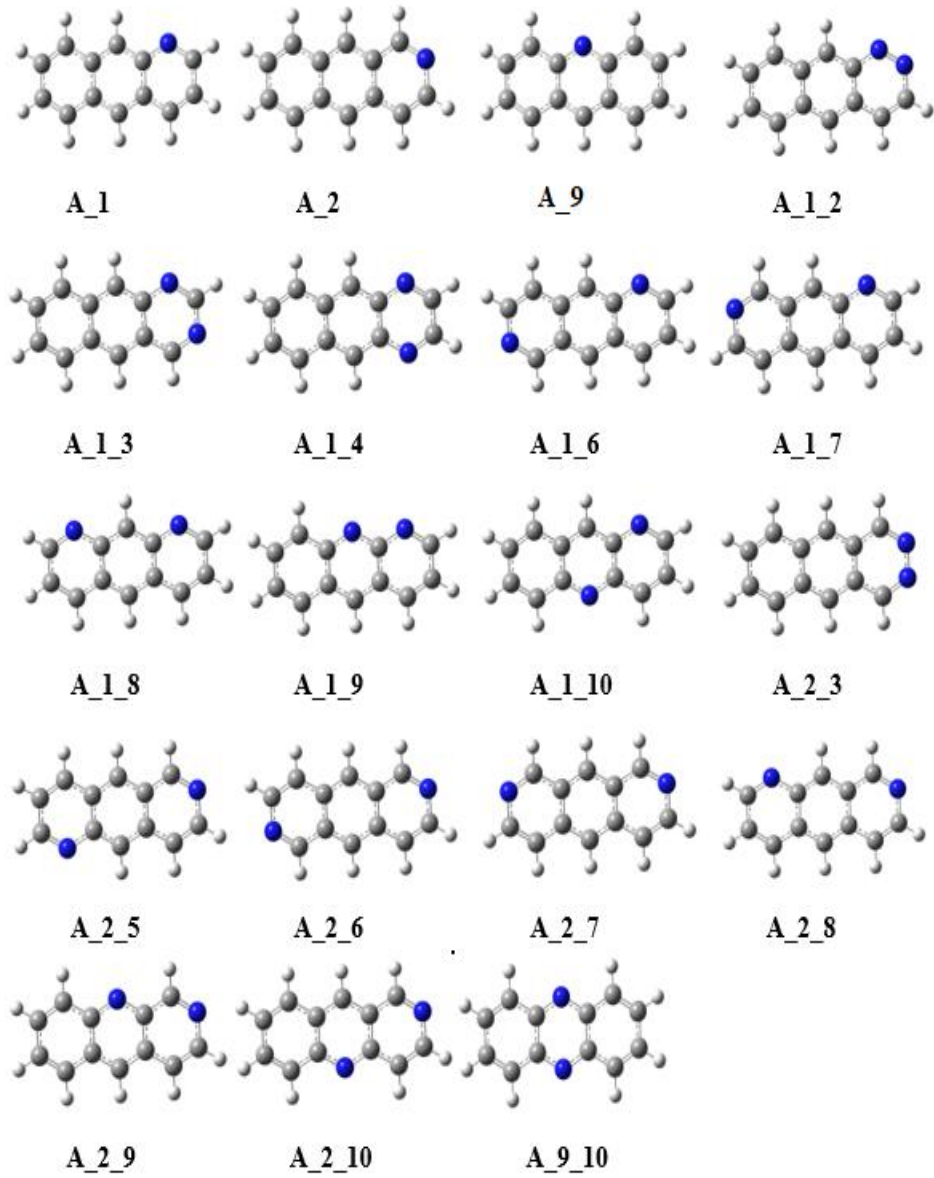


Şekil 3.1. Mono ve diazaantrazen türevler

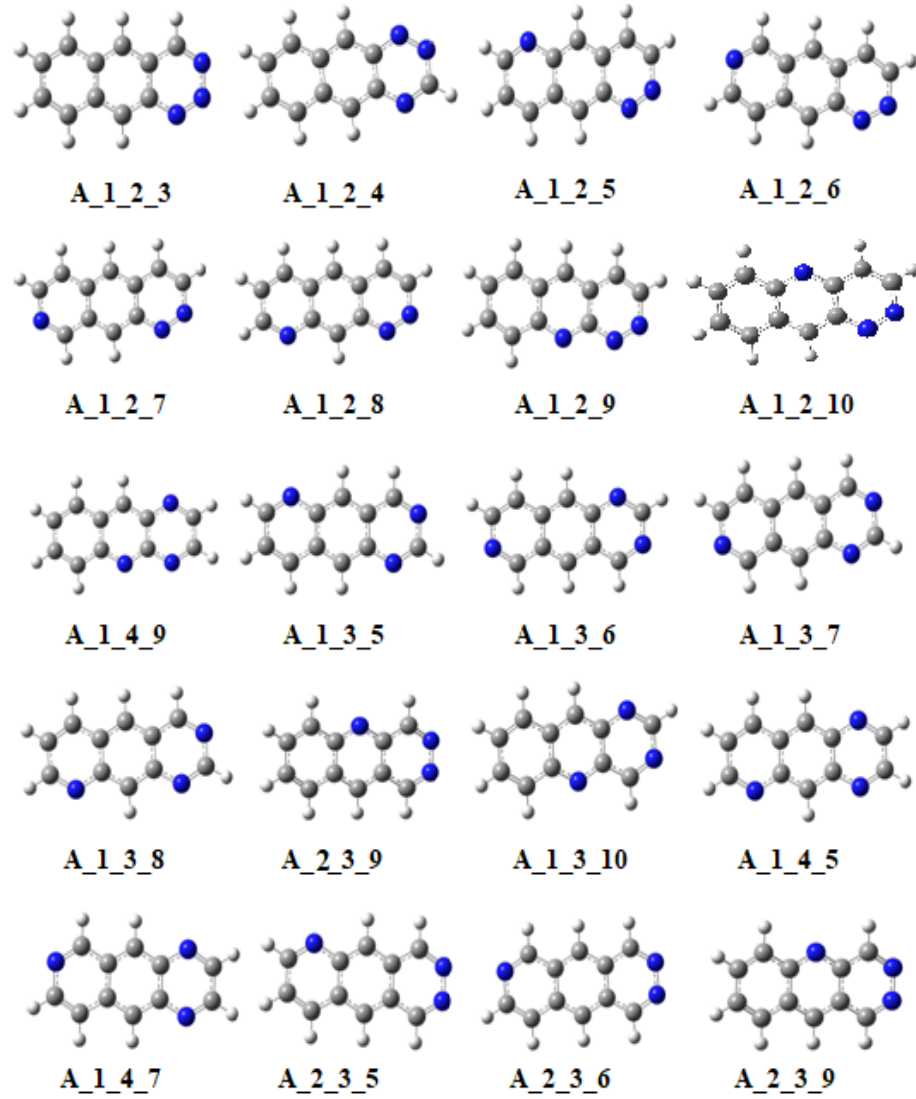


Şekil 3.2. Tri ve tetraazaantrasen türevleri.

Tez çalışmaları, tüm mono, di, tri ve tetraazaantrasen türevlerinin Gaussview programında çizilmesi ve geometri optimizasyonlarının yapılması ile başlamıştır. Geometri optimizasyonunda B3LYP/6-31+G(d,p) yöntemi kullanılmıştır. Çalışmalarım sonucu elde edilen molekül yapıları Şekil 3.3 ve Sekil 3.4'te gösterilmiştir. Geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen yapıların hepsi düzlemseldir ve sonraki aromatiklik hesaplamaları için uygundur.

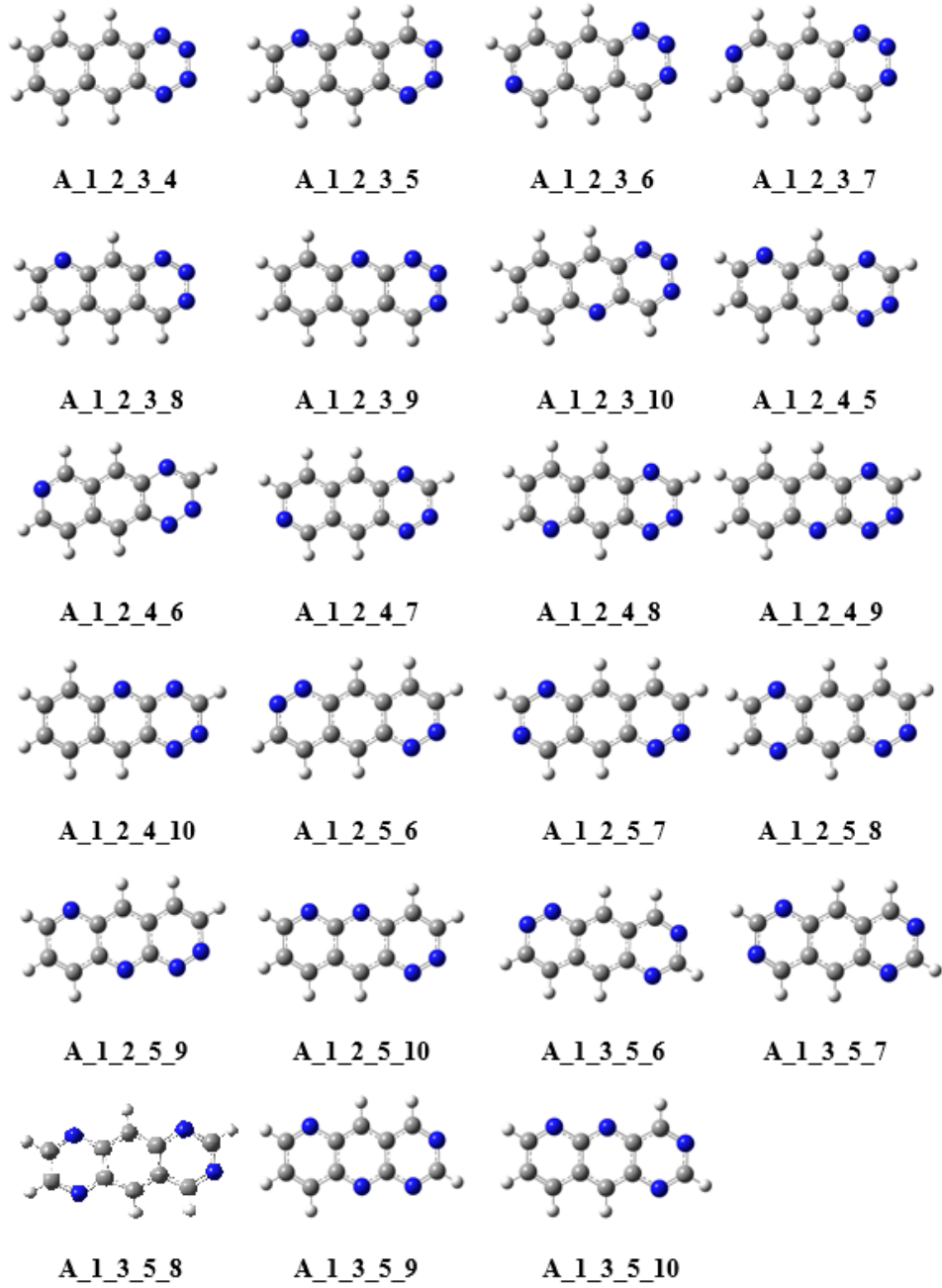


Şekil 3.3. Mono ve diazaantrasen türevlerinin geometri optimize şekilleri.



Şekil 3.4. Triazaantrasen türevlerinin geometri optimize şekilleri.





Şekil 3.5. Tetraazaantrasen türevlerinin geometri optimize şekilleri.

Çizelge 3.1. Monoazaantrasen türevlerinin hesaplanan enerjileri

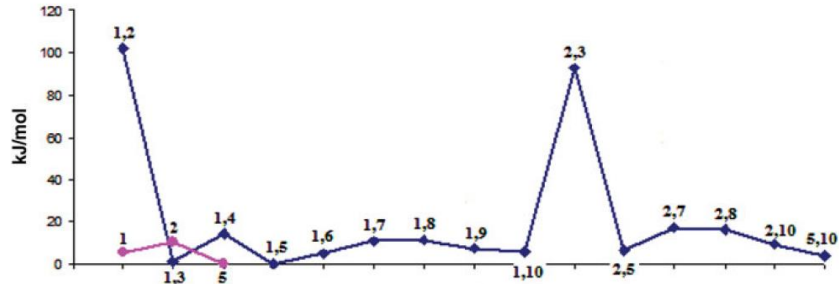
MOLEKÜL	F	Cl	OH	NO2
A_1_2	0.0	0.0	22.1	12.6
A_1_3	30.5	12.7	44.1	10.6
A_1_4	20.3	12.2	30.6	28.8
A_1_5	23.7	17.8	45.8	34.5
A_1_6	23.0	13.3	38.7	20.5
A_1_7	24.6	10.3	41.6	4.2
A_1_8	24.7	10.5	37.4	4.9
A_1_9	24.2	14.9	40.1	24.6
A_1_10	33.7	23.8	13.8	44.5
A_2_1	3.3	8.2	0.0	31.6
A_2_3	13.6	11.2	13.3	15.4
A_2_4	33.1	18.5	45.2	27.6
A_2_5	29.4	23.2	51.7	40.8
A_2_6	28.7	19.3	44.0	27.9
A_2_7	29.4	15.7	45.5	11.7
A_2_8	30.3	16.1	43.1	10.7
A_2_9	28.4	19.2	43.1	28.5
A_2_10	29.9	26.4	49.5	52.8
A_5_1	28.9	7.5	33.2	14.4
A_5_2	18.9	5.7	36.5	0.0
A_5_3	19.9	5.3	29.4	2.8
A_5_4	18.5	13.5	45.7	36.5
A_5_10	14.4	10.7	31.2	39.8

Çizelge 3.2. Diazaantrasen türevlerinin hesaplanan enerjileri

MOLEKÜL	F	Cl	OH	NO2	MOLEKÜL	F	Cl	OH	NO2
A_1_2_3	123.0	113.4	124.9	116.6	A_1_8_9	14.0	14.9	19.1	34.2
A_1_2_4	130.7	113.1	145.4	142.1	A_1_8_10	49.9	35.9	35.7	54.5
A_1_2_5	130.9	118.3	160.0	132.2	A_1_9_2	10.4	6.2	40.9	14.2
A_1_2_6	129.2	115.3	152.6	116.6	A_1_9_3	41.0	18.8	61.2	11.8
A_1_2_7	129.6	111.7	153.5	103.1	A_1_9_4	30.9	18.3	49.3	29.0
A_1_2_8	130.8	112.4	150.9	102.9	A_1_9_5	35.1	23.1	74.8	44.2
A_1_2_9	130.1	116.9	152.9	123.0	A_1_10_2	7.9	4.5	38.0	15.1
A_1_2_10	141.0	127.8	124.4	146.6	A_1_10_3	40.5	18.3	60.6	11.9
A_1_3_2	1.5	5.9	10.7	27.5	A_1_10_4	30.4	16.9	47.9	28.4
A_1_3_4	0.0	1.6	0.0	26.3	A_1_10_5	29.7	20.3	53.4	38.9
A_1_3_5	30.1	19.9	57.9	34.7	A_1_10_6	33.2	17.6	56.1	18.4
A_1_3_6	28.1	14.4	51.0	17.8	A_1_10_7	34.4	15.9	59.0	5.5
A_1_3_7	29.9	11.4	54.7	1.2	A_1_10_8	33.5	15.7	51.5	8.9
A_1_3_8	29.0	11.1	48.9	2.7	A_1_10_9	44.8	25.4	70.2	43.8
A_1_3_9	29.6	16.1	53.3	21.2	A_2_3_4	103.1	99.6	102.5	119.2

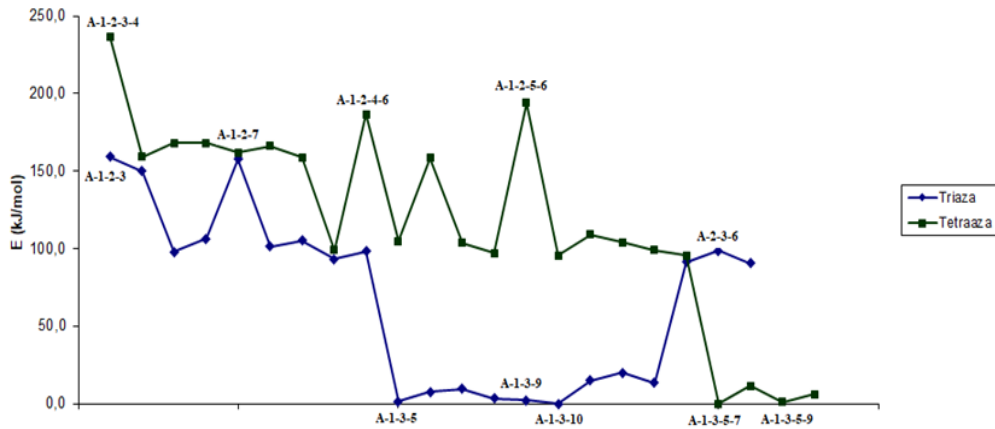
Çizelge 3.2. Diazaantrasen türevlerinin hesaplanan enerjileri (devamı)

MOLEKÜL	F	Cl	OH	NO2	MOLEKÜL	F	Cl	OH	NO2
A_1_3_10	39.4	23.7	29.4	42.1	A_2_3_5	122.3	112.5	150.4	128.7
A_1_4_2	22.6	15.0	49.2	27.2	A_2_3_6	120.5	107.1	142.9	112.1
A_1_4_5	52.1	36.5	44.5	54.0	A_2_3_7	121.4	103.6	145.0	95.7
A_1_4_6	41.8	28.0	66.0	31.9	A_2_5_1	8.5	7.6	12.6	25.1
A_1_4_7	42.2	23.7	67.5	13.4	A_2_5_3	17.7	11.8	25.2	14.3
A_1_5_2	4.2	0.0	33.8	7.8	A_2_5_4	48.3	24.4	69.9	39.1
A_1_5_3	33.1	11.7	50.7	8.5	A_2_5_6	44.7	25.0	69.4	38.2
A_1_5_4	34.2	15.8	53.3	39.2	A_2_5_7	33.4	16.2	57.5	10.8
A_1_5_6	37.5	17.6	62.7	29.7	A_2_5_8	35.5	17.0	56.5	7.2
A_1_5_7	27.4	9.5	52.5	2.0	A_2_5_9	33.8	18.8	55.7	21.9
A_1_5_8	28.5	10.0	49.6	0.0	A_2_5_10	31.0	23.2	52.4	44.9
A_1_5_9	28.3	13.2	51.4	16.7	A_2_7_1	20.0	20.7	24.3	39.5
A_1_5_10	33.1	11.7	50.7	8.5	A_2_7_3	30.3	23.6	37.8	23.6
A_1_6_2	8.0	3.7	38.2	11.1	A_2_7_4	49.7	31.0	69.0	36.3
A_1_6_3	38.5	16.4	58.1	10.0	A_2_7_5	47.3	37.3	74.2	53.0
A_1_6_4	29.5	17.1	48.1	30.0	A_2_8_1	18.4	19.2	22.3	38.4
A_1_6_5	42.3	26.1	29.8	43.1	A_2_8_3	28.0	21.8	34.7	23.0
A_1_7_2	13.8	10.0	42.9	19.4	A_2_8_4	48.6	29.7	68.4	34.4
A_1_7_3	45.2	23.1	64.7	16.8	A_2_8_5	45.5	32.9	73.7	45.5
A_1_7_4	34.8	22.5	52.2	35.2	A_2_8_10	46.4	38.9	72.0	62.9
A_1_7_5	39.7	29.9	66.3	44.7	A_2_10_1	21.7	17.1	27.2	38.5
A_1_7_6	12.3	12.7	17.3	30.2	A_2_10_3	21.8	15.1	29.0	14.8
A_1_7_8	22.7	16.0	30.7	15.8	A_2_10_4	41.7	21.4	61.2	24.5
A_1_7_9	43.3	24.7	63.9	30.4	A_2_10_5	33.9	23.7	57.6	42.8
A_1_7_10	49.1	32.7	36.9	24.2	A_2_10_6	37.4	22.2	59.8	24.6
A_1_8_2	15.2	11.0	45.0	19.2	A_2_10_7	37.7	19.8	61.5	11.4
A_1_8_3	44.7	23.1	63.7	18.3	A_2_10_8	37.6	19.8	55.6	43.0
A_1_8_4	35.5	23.1	53.4	35.1	A_2_10_9	47.5	28.2	71.5	42.1
A_1_8_5	39.6	27.3	67.7	39.1	A_5_10_1	42.3	21.5	66.2	34.4
A_1_8_6	42.7	23.6	63.1	26.9	A_5_10_2	31.9	14.1	56.3	7.1
A_1_8_7	23.0	16.2	30.8	15.5					



Şekil 3.6. Mono ve diazaantrasen türevlerinin yapı enerji grafiği.

Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2 de hesaplanan enerji çizelgeleri verilmiştir. Bu Çizelgelerden en kararlı yapının tespit edilip diğerlerinin en kararlı yapıya olan bağlı enerji farkları dikkate alınarak mono ve diazaantrasen türevlerinin yapı enerji grafiği çizilmiştir (Şekil 3.6). Mono ve diazaantrasen türevlerindeki azot atomunun konumuna göre enerji değerleri değişkenlik göstermiştir. Buna göre monoazaantrasen türevleri için en kararlı yapı 5, diazaantrasen türevleri için ise 1.3 ve 1.5 moleküllerinin en düşük enerjiye sahip oldukları görülmüştür. Monoazaantrasen türevlerinde 5 yapısının en kararlı bulunmasının sebebinin, molekülün simetrisinin bozulmasındaki etkisinin en az olduğu düşünülmektedir. Azot atomu aromatik konjugasyona engel değildir ancak karbon atomuna göre daha elektronegatif olduğu için halka içerisinde elektron dolaşımının tam anlamıyla gerçekleşmesini engeller bundan dolayı yapının kararlılığı azalır. Hesaplanan enerji değerlerinde 1.2 ve 2.3 dışındaki tüm enerji değerleri birbirine yakın olduğu görülmüştür. Ancak azot atomlarının komşu olarak konumlandığı yapılarda (1.2 ve 2.3) iki elektronegatif atomun üzerinde biriken negatif elektron yoğunluğu halka içi itmeye yol açmakta ve kararsızlığın artmasına sebep olmaktadır. Ayrıca halka için elektron delokalizasyonu azotların komşu olduğu durumlarda diğer yapılara nazaran çok daha fazla engellenmektedir.

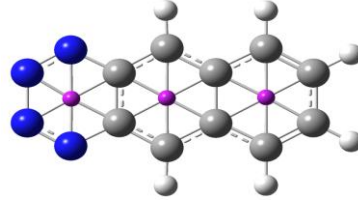


Şekil 3.7. Tri ve tetraazaantrasen türevlerinin yapı enerji grafiği.

Çizelge 3.3. Tri ve tetraazaantrasen türevlerinin hesaplanan enerjileri

MOLEKÜL	TOPLAM ENERJİ	BAGIL ENERJİ	MOLEKÜL	TOPLAM ENERJİ	BAGIL ENERJİ
A_1_2_3	-587.6135671	159.3	A_1_2_3_4	-603.6185451	236.6
A_1_2_4	-587.6172525	150	A_1_2_3_5	-603.6492033	159.2
A_1_2_5	-587.6378970	97.8	A_1_2_3_6	-603.6457389	167.9
A_1_2_6	-587.6345870	106.2	A_1_2_3_7	-603.6457630	167.9
A_1_2_7	-587.6141898	157.7	A_1_2_3_8	-603.6481847	161.7
A_1_2_8	-587.6365825	101.2	A_1_2_3_9	-603.6464899	166.0
A_1_2_9	-587.6349982	105.2	A_1_2_3_10	-603.6492945	158.9
A_1_2_10	-587.6397171	93.2	A_1_2_4_5	-603.6731205	98.8
A_1_3_4	-587.6378006	98.1	A_1_2_4_6	-603.6383514	186.6
A_1_3_5	-587.6760826	1.4	A_1_2_4_7	-603.6707355	104.8
A_1_3_6	-587.6735872	7.7	A_1_2_4_8	-603.6494935	158.4
A_1_3_7	-587.6728889	9.5	A_1_2_4_9	-603.6712574	103.5
A_1_3_8	-587.6753048	3.4	A_1_2_4_10	-603.6738421	96.9
A_1_3_9	-587.6757886	2.1	A_1_2_5_6	-603.6354070	194.0
A_1_3_10	-587.6766381	0.0	A_1_2_5_7	-603.6744140	95.5
A_1_4_5	-587.6707481	14.9	A_1_2_5_8	-603.6691281	108.8
A_1_4_6	-587.6687525	19.9	A_1_2_5_9	-603.6711181	103.8
A_1_4_9	-587.6713482	13.4	A_1_2_5_10	-603.6730714	98.9
A_2_3_5	-587.6405147	91.2	A_1_3_5_6	-603.6744140	95.5
A_2_3_6	-587.6376303	98.5	A_1_3_5_7	-603.7122271	0.0
A_2_3_9	-587.6408745	90.3	A_1_3_5_8	-603.7076979	11.4
			A_1_3_5_9	-603.7117743	1.1
			A_1_3_5_10	-603.7098677	6.0

Tri ve tetraazaantrasen türevleri için toplam enerji ve bağıl enerji verileri Çizelge 3.3 ve Şekil 3.7’de verilmiştir. Çizelge 3.3’e bakıldığında en düşük enerjiye sahip yapıların; triazaantrasen için A\_1\_3\_10 ve tetraazaantrasen için ise A\_1\_3\_5\_7 olduğu görülmektedir. Grafik hesaplanan enerji değerlerine göre çizilmiştir. Azot atomlarının komşu olduğu durumlarda (A\_1\_2\_3, A\_2\_3\_6 ve A\_1\_2\_7) moleküller kararsızdır. Aynı gözlem tetraazaantrasen içinde geçerlidir. A\_1\_2\_3\_4, A\_1\_2\_4\_6 ve A\_1\_2\_5\_6 molekülleri tetraazaantrasen türevleri içinde en kararsız (en yüksek enerjili) yapılar olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.8. A\_1\_2\_3\_4 için NICS input dosyası görüntüsü.

Tüm yapılar için enerji hesaplamaları ve geometri optimizasyonu yapıldıktan sonra NICS hesaplamalarına geçilmiştir.

Belirli sayıda  $\pi$  elektronunun halkada serbestçe dolaşması, o halkanın daha kararlı olmasını sağlar. Halka merkezindeki elektron yoğunluğunu ölçerek NICS hesaplamaları yapılır. Ölçüm yaparken ana yapıyı ve elektronik düzeni bozmadan yapabilmek için halka merkezine hayalet atom yerleştirilir. Hayalet atomun molekülün elektronik yapısına hiçbir etkisi yoktur. Ancak bu atomlar üzerindeki manyetik etki, hesaplama programı sayesinde ölçülür. Bu ölçüm output dosyasında bize NICS datası olarak yansır

Çizelge 3.4. Mono ve diazaantrasen NICS değerleri

MOLEKÜL	A	B	C
ANTRASEN	9.0	12.7	
A_1	7.4	12.7	9.0
A_2	7.5	12.7	8.9
A_5	11.2	8.8	
A_1_2	6.3	12.9	8.7
A_1_3	6.0	12.8	9.0
A_1_4	5.7	12.7	9.0
A_1_5	7.2	11.2	8.8
A_1_6	7.4	12.7	
A_1_7	7.6	12.7	7.3
A_1_8	7.3	12.7	7.6
A_1_9	7.4	12.7	
A_1_10	7.4	11.4	8.8
A_2_3	4.7	12.8	9.3
A_2_5	7.4	11.1	8.6
A_2_7	7.6	12.9	7.6
A_2_8	7.4	12.7	
A_2_10	7.2	11.5	8.6
A_5_10	8.6	9.8	

Çizelge 3.5. Tri ve tetraazaantrasen NICS değerleri

MOLEKÜL	NICS			MOLEKÜL	NICS		
	A	B	C		A	B	C
A_1_2_3	-3.66	-11.83	-7.85	A_1_2_3_4	-2.29	-12.61	-7.94
A_1_2_4	-1.49	-8.29	-7.54	A_1_2_3_5	-3.87	-12.04	-6.51
A_1_2_5	-6.02	-11.73	-5.74	A_1_2_3_6	-3.74	-11.85	-6.77
A_1_2_6	-5.74	-11.72	-6.30	A_1_2_3_7	-3.67	-11.78	-6.79
A_1_2_7	-5.81	-11.57	-6.20	A_1_2_3_8	-3.78	-11.98	-6.68
A_1_2_8	-5.84	-11.69	-6.22	A_1_2_3_9	-3.88	-11.06	-7.60
A_1_2_9	-5.91	-11.05	-7.06	A_1_2_3_10	-3.99	-10.88	-7.69
A_1_2_10	-7.27	-10.45	-6.10	A_1_2_4_5	-6.02	-12.35	-4.58
A_1_3_4	-4.50	-12.12	-7.37	A_1_2_4_6	-4.06	-12.75	-6.75
A_1_3_5	-5.58	-11.65	-6.36	A_1_2_4_7	-6.31	-12.04	-4.46
A_1_3_6	-5.31	-11.36	-6.41	A_1_2_4_8	-3.48	-14.30	-5.63
A_1_3_7	-5.58	-11.60	-6.54	A_1_2_4_9	-4.61	-11.62	-7.06
A_1_3_8	-5.57	-11.62	-6.35	A_1_2_4_10	-7.05	-11.02	-4.87
A_1_3_9	-5.67	-10.37	-7.38	A_1_2_5_6	-5.53	-12.26	-5.50
A_1_3_10	-5.55	-10.70	-7.49	A_1_2_5_7	-5.15	-11.80	-5.75
A_1_4_5	-6.40	-11.78	-4.94	A_1_2_5_8	-5.87	-12.05	-4.75
A_1_4_6	-5.03	-11.64	-6.58	A_1_2_5_9	-5.93	-11.14	-5.89
A_1_4_9	-5.19	-10.86	-7.52	A_1_2_5_10	-6.17	-10.74	-6.03
A_2_3_5	-6.63	-11.63	-4.45	A_1_3_5_6	-5.15	-11.80	-5.75
A_2_3_6	-4.41	-11.55	-6.74	A_1_3_5_7	-5.61	-11.85	-5.62
A_2_3_9	-4.32	-10.45	-7.77	A_1_3_5_8	-5.50	-11.89	-5.11
				A_1_3_5_9	-5.84	-10.52	-6.29
				A_1_3_5_10	-6.53	-11.02	-5.58

Çizelge 3.6. Monoazaantrasene elektron çekici gruplar bağlandığında hesaplanan NICS değerleri

MOLEKÜL	F	Cl	OH	NO <sub>2</sub>	MOLEKÜL	F	Cl	OH	NO <sub>2</sub>
1_2A	8.2	8	7.7	9	2_4B	12.9	12.9	12.7	12.4
1_2B	12.4	12.6	12.1	12.1	2_4C	8.9	8.9	8.9	8.9
1_2C	9.	9.1	8.9	8.9	2_5A	7.7	7.8	7.9	10.2
1_3A	8.9	8.1	8.9	8.1	2_5B	14.1	12.9	13.3	12
1_3B	12.6	12.7	12.4	11.9	2_5C	9.2	9.3	8.9	7.9
1_3C	9	9	8.8	8.8	2_6A	7.4	7.5	7.5	7.5
1_4A	8.9	8	8.1	8.6	2_6B	12.8	12.9	12.6	12.5
1_4B	12.7	12.7	12.4	12.3	2_6C	10.3	9.3	9.5	9.3
1_4C	8.9	9	8.9	8.9	2_7A	7.5	7.6	7.3	7.6
1_5A	7.6	7.9	7.5	7.6	2_7B	12.5	12.6	12.2	12.2
1_5B	13.9	12.8	13	13.2	2_7C	10.3	9.6	10.1	9.5
1_5C	9.1	9.2	8.9	9	2_8A	7.5	7.5	7.6	7.4
1_6A	7.3	7.3	7.3	7.3	2_8B	12.6	12.7	12.4	12.1
1_6B	12.7	12.8	12.5	12.5	2_8C	10.4	9.5	9.6	9.5
1_6C	10.3	9.3	9.7	9.4	2_9A	7.4	7.4	7.4	7.5
1_7A	7.4	7.4	7.3	7.2	2_9B	12.8	12.9	12.5	12.6
1_7B	12.5	12.6	12.3	12	2_9C	10.2	9.3	9.4	9.3
1_7C	10.4	9.4	10.3	9.4	2_10A	7.8	8	7.6	7.9
1_8A	7.3	7.4	7.3	7.4	2_10B	13.9	12.9	12.9	14
1_8B	12.5	12.6	12.3	12	2_10C	9.2	9.1	9.1	9
1_8C	10.5	9.7	9.6	9.7	5_1A	10	9.2	9.4	9.1
1_9A	7.3	18.5	7.3	9.5	5_1B	11.5	11.5	11	11.2
1_9B	12.7	12.8	12.5	12.5	5_1C	8.6	8.6	8.7	8.6
1_9C	10.3	9.5	9.5	9.5	5_2A	10.4	9.3	9.9	9.3
1_10A	7.7	7.7	7.5	7.6	5_2B	10.9	11.2	11	10.6
1_10B	13.7	12.7	12.6	13.9	5_2C	8.7	8.7	8.6	8.5
1_10C	9.3	9.3	9.1	9.2	5_3A	10.1	9.1	9.4	9.7
2_1A	8.4	8.4	7.3	9.1	5_3B	11.2	11.2	10.5	10.9
2_1B	12.6	12.8	12.2	12.6	5_3C	8.8	8.5	8.7	8.5
2_1C	9	8.9	9	8.8	5_4A	10.1	9.3	9.4	10.1
2_3A	9.6	8.9	9	8.8	5_4B	11.3	11.4	11.3	11.3
2_3B	12.4	11.8	11.9	12.3	5_4C	8.6	8.7	8.6	8.5
2_3C	8.6	7.7	8.4	8.9	5_10A	9	9	8.9	8.7
2_4A	8.9	8.1	8.4	7.9	5_10B	12.4	11.5	11.2	12.6



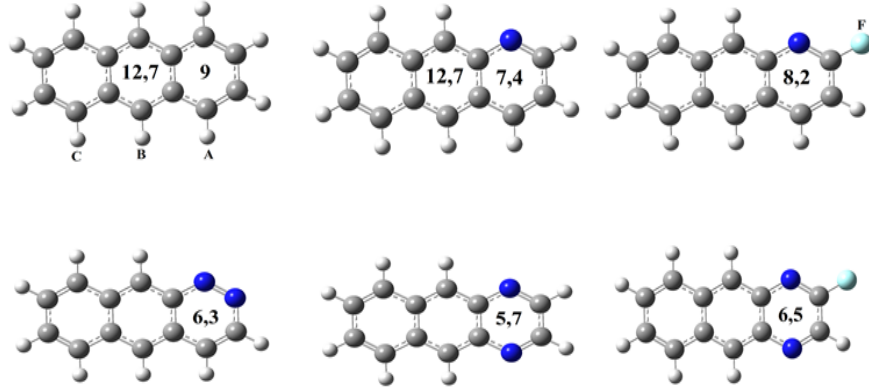
Çizelge 3.7. Diazaantrasene elektron çekici gruplar bağlandığında hesaplanan NICS değerleri

MOLEKÜL	F	Cl	OH	NO <sub>2</sub>	MOLEKÜL	F	Cl	OH	NO <sub>2</sub>
1_2_3A	8.3	7.4	7.9	7.5	1_3_7A	6.1	5.9	6	5.8
1_2_3B	12.5	12.7	12	12.4	1_3_7B	12.6	12.7	12.4	12.1
1_2_3C	8.4	8.6	8	8.7	1_3_7C	10.6	9.5	10.2	9.8
1_2_4A	7.7	6.8	7	7.8	1_3_8A	5.9	5.9	5.8	6
1_2_4B	12.9	13	12.8	12.8	1_3_8B	12.5	12.6	12.2	12.3
1_2_4C	8.7	8.7	8.6	8.7	1_3_8C	10.3	9.5	9.5	9.6
1_2_5A	6.3	6.8	6.3	6.4	1_3_9A	6	5.9	6	5.9
1_2_5B	14.3	13	13.5	13	1_3_9B	12.9	12.9	12.7	12.6
1_2_5C	8.9	9	8.7	8.7	1_3_9C	10.3	9.4	9.7	9.4
1_2_6A	6.2	6.2	6.2	7.5	1_3_1A	6.2	6.3	6.1	6.1
1_2_6B	13	13.1	12.8	12.4	1_3_1B	14	12.8	13	14
1_2_6C	10	9.4	9.3	8.7	1_3_10C	9.4	9.3	9.1	9.2
1_2_7A	6.3	6.3	6	6.2	1_4_2A	6.5	6.1	6	7.3
1_2_7B	12.7	12.8	12.3	12.4	1_4_2B	12.5	12.6	12.2	12
1_2_7C	10.1	9.1	9.8	9.4	1_4_2C	9.2	9.1	9	8.9
1_2_8A	6.2	6.2	6.2	6.3	1_4_5A	5.8	6.2	5.7	5.8
1_2_8B	12.8	12.8	12.6	12.3	1_4_5B	13.8	12.7	12.7	13.9
1_2_8C	10.2	9.2	9.3	9.2	1_4_5C	9.2	9.3	9.1	9.2
1_2_9A	6.2	6.3	6.1	6.2	1_4_6A	5.5	5.6	5.5	5.5
1_2_9B	13	13.1	12.7	12.8	1_4_6B	12.8	12.9	12.6	12.6
1_2_9C	10.1	9.1	9.2	9.1	1_4_6C	10.4	9.4	9.6	9.4
1_2_1A	6.5	6.6	6.3	6.6	1_4_7A	5.6	5.6	5.4	5.5
1_2_1B	13.9	13	12.4	14.2	1_4_7B	12.6	12.6	12.3	12.1
1_2_1C	9	9.5	8.8	8.8	1_4_7C	10.5	9.5	10.3	9.6
1_3_2A	7.4	6.8	6.1	7.3	1_5_2A	8	7.8	7.2	8.8
1_3_2B	12.4	12.6	11.9	12.4	1_5_2B	11.1	11.2	10.8	10.6
1_3_2C	8.8	9	8.7	9	1_5_2C	8.8	9.8	8.7	8.5
1_3_4A	7	6.6	5.8	7.9	1_5_3A	8.9	8	7.9	8.1
1_3_4B	12.5	12.8	12.2	12.5	1_5_3B	10.9	11.1	10.6	10.7
1_3_4C	9	8.9	8.9	8.8	1_5_3C	8.7	8.7	8.8	8.5
1_3_5A	6.2	6.7	6	6.3	1_5_4A	8.4	7.6	7.6	8.8
1_3_5B	14	12.9	12.9	13.5	1_5_4B	11.3	11.3	11.2	11.2
1_3_5C	9.1	9.1	8.9	8.9	1_5_4C	8.6	8.6	8.7	8.6
1_3_6A	5.9	6	5.8	5.9	1_5_6A	7.1	7.2	9.4	9.7
1_3_6B	12.8	12.9	12.6	12.7	1_5_6B	11.3	11.4	11.2	11.2
1_3_6C	10.3	9.3	9.5	9.4	1_5_6C	9.9	9.1	7.1	7.1
1_5_7A	7.3	7.2	7.1	7	1_7_6A	8.5	8.1	7.3	9.1
1_5_7B	10.9	11	10.5	10.8	1_7_6B	12.5	12.8	12.2	12.6
1_5_7C	10.3	9.4	9.9	9.5	1_7_6C	7.3	7.3	7.3	7.1

Çizelge 3.7. Diazaantrasene elektron çekici gruplar bağlandığında hesaplanan NICS değerleri (devamı)

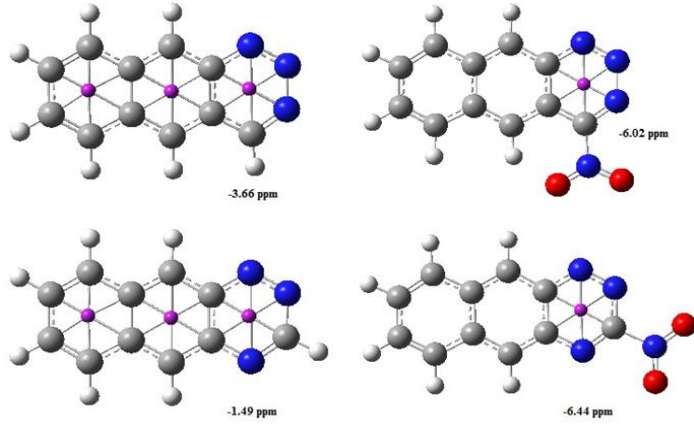
MOLEKÜL	F	Cl	OH	NO <sub>2</sub>	MOLEKÜL	F	Cl	OH	NO <sub>2</sub>
1_5_8A	7.1	7.1	7.3	7	1_7_8A	9.8	8.8	9	8.8
1_5_8B	11.1	11.2	11	10.6	1_7_8B	12.3	12.5	11.8	12.4
1_5_8C	10	9.2	9.3	9.3	1_7_8C	6.9	7.1	6.6	7.3
1_5_9A	7.1	7.2	7.3	7.1	1_7_9A	8.9	7.9	8.3	7.9
1_5_9B	11.3	11.4	11	11.1	1_7_9B	12.9	12.9	12.7	12.4
1_5_9C	10	9.1	9.3	9.1	1_7_9C	7.2	7.3	7.2	7.2
1_5_10A	7.6	7.6	7.6	7.4	1_7_10A	7.6	7.6	7.4	7.5
1_5_10B	12.1	11.2	10.6	12.6	1_7_10B	13.9	12.7	12.9	13.9
1_5_10C	9.1	8.9	8.9	8.8	1_7_10C	7.8	7.8	7.6	7.6
1_6_2A	8.2	7.9	7.8	9.1	1_8_2A	8.3	7.8	7.6	8.8
1_6_2B	12.4	12.6	12.1	12.1	1_8_2B	12.5	12.7	12.3	12.2
1_6_2C	7.6	7.5	7.4	7.3	1_8_2C	7.7	7.7	7.5	7.4

Moleküle bağlanacak bir heteroatom aromatikliği azaltacaktır. Bunun nedeni karbon ve diğer atomların elektronegatifliklerinin farklı olmasıdır. Halkaya katılacak ikinci bir heteroatom aromatikliği daha da azaltacaktır. Çizelge 3.4'e bakıldığında antrasen A halkasının NICS değeri -9.0 ppm olarak verilmiştir. Halkaya bir azot atomu yerleştirildiğinde aromatikliğin azaldığını gözlemlenir. Çizelge 3.4'e baktığımızda A\_1 molekülünde aromatiklik -7.4 ppm'e düşmüştür. Kaybedilen aromatikliği tekrar kazanabilmek için flor gibi elektron çekici bir atom kullanılabilir diye düşünülmüştür. Halkadaki azotlar üzerinde birikmiş elektronları, elektron çekici flor atomu kendi üzerine çekecek bu esnada flor tarafından çekilen elektronlar halka elektron dolaşımına katılacaktır ve sonuç olarak halkadaki elektron yoğunluğu artacak ve dolaylı olarak da aromatiklik artacaktır. Çizelge 3.6'da 1\_2S\_A molekülüne baktığımızda, elektron çekici flor bağlandığında kaybedilen aromatikliğin kazanıldığı görülmüştür. Azot süstitüsyonuyla 9.0 ppm'den 7.4 ppm'e düşen NICS değeri, flor katılımıyla tekrar 8.2 ppm'e kadar yükseltilebilmiştir. Aynı şekilde iki azot atomu eklediğinde halka aromatikliğindeki değişim Şekil 3.9'da görülebilir. İki azot süstitüsyonu aromatikliği bir azot süstitüsyonuna göre daha fazla düşürmüştür. Flor ekleme modifikasyonu ile ise kaybedilen aromatiklik kısmen geri kazanılmıştır.



Şekil 3.9. Mono ve Diazaantrasene flor bağlanması.

Halkaya üç ve dört azot yerleştirilmediğinde aromatiklik daha da azalmıştır (Çizelge 3.5). Çizelge 3.5'te triazaantrasenin A halkasına bakıldığında A\_1\_2\_4 molekülü için NICS değerinin 1.49 ppm ve A\_1\_2\_3 molekülü için ise 3.66 ppm olduğunu görülmektedir. Ancak antrasenin NICS değeri 12.7 ppm'dir, Aromatiklik halkadaki azot atomlarından dolayı önemli ölçüde azalmıştır.



Şekil 3.10. Triazaantrasene  $NO_2$  bağlanması.

Kaybedilen aromatikliği tekrar kazanabilmek için nitro gibi kuvvetli elektron çekici bir grup kullanılmıştır. Halkadaki azotlar üzerinde birikmiş elektronları elektron çekici olan nitro grubu kendi üzerine çekecek ve bu elektronlar halka elektron dolaşımına katılacaktır. Bu sayede aromatiklik artacaktır. Şekil 3.10'da triazaantrasen türevlerinden A\_1\_2\_3 ve A\_1\_2\_4 molekülleri ele alınmıştır. Yapılara nitro grubu

bağlanmış ve sonrasında NICS değerleri hesaplanmıştır. A\_1\_2\_3 molekülü için -3.66 ppm ve A\_1\_2\_4 için -1.49 ppm olan NICS değeri nitro grubu bağladıktan sonra A\_1\_2\_3 molekülü için -6.02 ppm'e ve A\_1\_2\_4 için ise -6.44 ppm seviyelerine çıkmış aromatiklikte beklenen seviyede artış göstermiştir. Sonuçlara baktığımızda elektron çekici nitro grubu azotlara ne kadar yakınsa halkaya kazandıracığı elektron miktarı o kadar artmıştır çıkarımı yapılabilir.



### 3. SONUÇ

Bir molekülün aromatikliğinin bilinmesi bize o molekül hakkında birçok bilgi vermektedir. Örneğin; molekülün hangi tepkimelerde kullanılacağı gibi. Bundan dolayı yapının aromatikliğini bilmek çok önemlidir. Bir molekülün aromatikliğini belirlemek için yaygın olarak kullanılan iki yöntem vardır. Bunlar NICS (Çekirdekten bağımsız kimyasal kayma) ve HOMA (bağ uzunluğu ile aromatiklik hesaplama yöntemi)dir. Tezimizde; bize uygulanması kolay olan ve en doğru sonucu veren NICS yöntemi kullanılmıştır.

Antrasen aromatik bir moleküldür ve halkaları üzerinde yapacağımız azot süstitüsü ile halkanın aromatikliği değişecektir. Azot karbondan daha elektronegatif olduğu için halka üzerindeki elektronları üzerine çeker ve halkanın aromatikliği azalır. Süstitüsyona uğrayan azot atomlarının konumlarında değiştikçe aromatiklikte değişme olacaktır. Bundan dolayı tüm mono, di, tri ve tetraazaantrasen türevleri incelenerek tez çalışmamız gerçekleştirilmiştir.

Kaybedilen aromatikliği geri kazanımının mümkün olup olmadığını anlamak amacıyla halkadaki hidrojenler elektron çekici atom ya da gruplar ile yer değiştirilmiştir. Bu sayede azot atomları üzerinde lokalize olmuş elektronları tekrar halka elektron dolaşımına katılmaları hedeflenmiştir. Yapılan bilgisayarlı teorik hesaplamalar sonucunda azot süstitüsüyle kaybedilen aromatikliğin elektron çekici gruplar sayesinde geri kazanılabildiği tespit edilmiştir.



## KAYNAKLAR

- Bachrach, S. M., 2007. *Computational Organic Chemistry*. John Wiley & Sons.Inc., USA. 322.
- Balcı, M., 2005. *Basic <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR Spectroscopy*. ISBN: 9780444518118, Elsevier.
- Carey, F. A., Sundberg R. J., 2007. *Advanced Organic Chemistry*. Springer, USA. 1199.
- Cotton, F. A., 1971. **Chemical Applications of Group Theory**. Wiley, London, 228.
- Erdik, E., 1998. Organik kimyada spektroskopik yöntemler, *Denel Organik Kimya*. Gazi Kitabevi, Ankara. 205-507.
- Fessenden, R. J., Fessenden, J. S., Marshall, W. L., 2001. Aromatiklik ve benzen; elektrofilik aromatik yer değiştirme, 11. *Organic Chemistry*(Editor: Tahsin Uyar). 1. Güneş Kitabevi, ISBN 975-8531-01-8, Ankara. 485.
- Gans, P., 1971. *Vibrating Molecules*. Chapman and Hall, London. 236.
- Ghiasi, R., 2005. Properties and aromaticity. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **718**: 225.
- Goldstein, D. L., 1985. *States of Matter*. Dover, New York.
- Gümüş, S., 2009. *Investigation of Novel Topological Indices and Their Applications in Organic Chemistry*. ODTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Hart, H., Craine, L. E., Hart, D. J., Hadad, C. M., 2011. Aromatik bileşikler, *Organic Chemistry* (Editor: T. Uyar., R. İnam). 12. Palme Yayıncılık, 602, Ankara. 122-123.
- HyperChem, 1996. *HyperChem Computational Chemistry*. Hypercube Inc., Canada. 366.
- Karabulut, S., 2011. *Bazı Düz Zincirli İmitlerin Sentezi, İmitlerin ve 1,3-Dikarbonil Bileşiklerinin Tautomer Oranlarının Deneysel ve Hesapsal Olarak İncelenmesi*. B.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Katritzky, A. R., Jug, K., Oniciu, D.C., 2001. Quantitative measures of aromaticity for mono-, bi-, and hexatomic heteroaromatic ring systems and their interrelationships. *Chem. Rev.*, **101**: 1421-1449.
- Kekulé, F. A., 1865. Sur la constitution des substances aromatiques. *Bulletin de la Societe Chimique de Paris, Vol.*, **3** :98–110.
- Keleş, R., 2007. *FulvenTürevlerinin Aromatikliğinin NICS Yöntemi ile Arastırılması*. Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien S. C., Curl, R. F., Smalley R. E., 1985: C60: Buckminsterfullerene. *Nature*. **318** :162–163
- Krgowski, T. M., Cyranski, M. K., Czarnocki, Z., Häfelinger, G. and Katritzky, A. R., 2000. Aromaticity: a theoretical concept of immense practical importance. *Tetrahedron*, **56 (13)**: 1783-1796.
- Krygowski, T. M., Cyranski M., 1996. *Tetrahedron*, **52/30**: 10225-10264.
- Kutlu, N., 2007. *4-Amino-1H-Benzo [4,5] İmidazo[1,2a] Primidin-2-One Bileşiğinin Koordinasyon Modları ve Titreşim Frekanslarının Gaussian 03 ile İncelenmesi* (yüksek lisans tezi, basılmamış). S.D.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- McMurry, J. E., 1992. *Organic Chemistry*. 3th Edition, Cengage Learning, Canada. 1253.

- Schleyer, P.; Jiao, H., 1996. What is aromaticity? *Pure Applied Chemistry*, **68**: 209-218.
- Solomons, T. W. G., Fryhle, C. B., 2002. Aromatik Bileşikler, 14. *Organic Chemistry* (Editor: G. Okay., Y. Yıldırım). 7. Literatür Yayıncılık, 84, İstanbul. 620-651.
- Turhan İrmak, Z. Ş., 2015. *Click Tepkimesi Mekanizmasının Teorik Olarak İncelenmesi* (doktora tezi, basılmamış). YYÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Usta, H..2003. Moleküler Orbital Teorisi. <http://www.kimyasanal.com/konugoster.php?yazi=3p4587y5e4>. Erişim tarihi: 16.11.2016.
- Yelekçi, K., 1991. Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi, 2. *Modern Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi ve Uygulamaları*. Marmara Üniversitesi, 516, Türkiye. 13.





## ÖZGEÇMİŞ

Mayıs 1988 yılında Kahramanmaraş'ta doğdu. İlk ve ortaokulu Kahramanmaraş Dumlupınar İlköğretim Okulu'nda, liseyi Kahramanmaraş İbrahim Çalık Lisesi'nde okudu. 2006 yılında Fatih Üniversitesi Kimya Bölümü'nde başladığı lisans öğrenimini 2011 yılında tamamladı. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Organik Kimya Bilim dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı. Emniyet Genel Müdürlüğü'nde polis memuru olarak görev yapmaktadır. Evli ve bir çocuk babasıdır.



**YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU**

**Tarih: 20/06/2018**

Tez Konusu:

**MONO VE DİAZAANTRASEN TÜREVLERİNİN AROMATİKLİĞİNİN İNCELENMESİ**

Yukarıda konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 84 sayfalık kısmına ilişkin, 20/06/2018 tarihinde tez danışmanım tarafından TURNITIN intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 8 (sekiz) dir.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit match size to 7 words)

Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.



20/06/2018  
Ahmet KÖLE

Adı Soyadı: Ahmet KÖLE

Öğrenci No: 169102174

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Organik Kimya

Statüsü: Y.Lisans x Doktora

**DANIŞMAN ONAYI**  
UYGUNDUR



Prof. Dr. Selçuk GÜMÜŞ

**ENSTİTÜ ONAYI**  
UYGUNDUR



(Unvan, Ad Soyad, İmza)