



Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü  
Ortaöğretim Fen ve Matematik Eğitimi Alanları Anabilim Dalı  
Kimya Eğitimi Bilim Dalı

# **KROMEN HALKASINDAKİ HETEROATOM DEĞİŞİKLİĞİNİN HALKANIN AROMATİKLİĞİNE ETKİSİ: NICS MODELLEMESİ**

Mehmet Salih İŞILDAR

Yüksek Lisans Tezi

Van, 2018

KROMEN HALKASINDAKİ HETEROATOM DEĞİŞİKLİĞİNİN HALKANIN  
AROMATİKLİĞİNE ETKİŐİ: NICS MODELLEMESİ

Mehmet Salih IŞILDAR

Danışman

Doç. Dr. Hasan GENÇ

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü  
Ortaöğretim Fen ve Matematik Eğitimi Alanları Anabilim Dalı  
Kimya Eğitimi Bilim Dalı

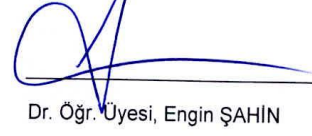
Yüksek Lisans Tezi

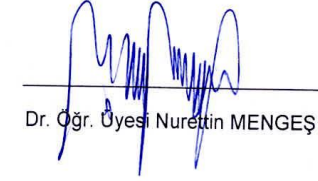
Van, 2018

## KABUL VE ONAY

Mehmet Salih IŞILDAR tarafından hazırlanan "Kromen Halkasındaki Heteroatom Değişikliğinin Halkanın Aromatikliğine Etkisi: NICS Modellemesi" başlıklı bu çalışma, 10.08.2018 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

  
Doç. Dr. Hasan GENÇ

  
Dr. Öğr. Üyesi, Engin ŞAHİN

  
Dr. Öğr. Üyesi Nurettin MENGEŞ

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Fuat TANHAN

Enstitü Müdürü

## BİLDİRİM

Hazırladığım tezin/raporun tamamen kendi çalışmam olduğunu ve her alıntıya kaynak gösterdiğimi taahhüt eder, tezimin/raporumun kâğıt ve elektronik kopyalarının Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü arşivlerinde aşağıda belirttiğim koşullarda saklanmasına izin verdiğimi onaylarım:

- Tezimin/Raporumun tamamı her yerden erişime açılabilir.
- Tezim/Raporum sadece Yüzüncü Yıl Üniversitesi yerleşkesinden erişime açılabilir.
- Tezimin/Raporumun 6 ay süreyle erişime açılmasını istemiyorum. Bu sürenin sonunda uzatma için başvuruda bulunmadığım takdirde, tezimin/raporumun tamamı her yerden erişime açılabilir.

10.08.2018

[İmza]

\_\_\_\_\_  
Mehmet Salih İŞILDAR

## TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim süresince bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım ve bu araştırmanın planlanmasından yazım aşamasına kadar fikir ve görüşleriyle beni destekleyen ve her zaman varlığını yanımda hissettiğim değerli danışman hocam Doç. Dr. Hasan GENÇ'e, çalışmalarına yön vererek bana yol gösteren, birçok konuda yardımcı olan ve manevi desteğini esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Nurettin MENGEŞ' e, gerekli ortamı sağlayan Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eczacılık Fakültesi'ne, çalışmalarım sırasında desteğini ve yardımını esirgemeyen değerli çalışma arkadaşlarım Araş. Gör. Burak KUZU ve Yüksek Lisans Öğrencisi Muhammed Sena ALTIOK' a, tez süresince derslere devam ve laboratuvar çalışmalarımı yapabilmem için gerekli izin ve manevi desteklerini eksik etmeyen çalışmakta olduğum kurumum olan Özel Çınar Koleji İdare ve Öğretmenlerine teşekkür ederim.

Ayrıca duaları ile yanımda olan beni sonuna kadar destekleyen emeklerini üzerimden esirgemeyen sevgili aileme, eşime ve tatlı tebessümüyle bana her zaman moral veren biricik kızım Ayka'ya sonsuz teşekkür ederim.

## ÖZET

IŞILDAR Mehmet Salih, *Kromen Halkasındaki Heteroatom Değişikliğinin Halkanın Aromatikliğine Etkisi: NICS Modellemesi*, Yüksek Lisans Tezi, Van, 2018.

Aromatikliğin tanımı yapılarak NICS modellemesi yardımı ile aromatikliğin nasıl belirlenebileceği anlatıldı. Bu modelleme için Chemdraw ve Gaussian programları kullanıldı. Moleküllerin geometrik optimisasyonu yapıldı ve NICS dataları elde edildi. Daha sonra bu datalar yardımı ile Kromen Halkasına bağlanan hetero atomların aromatikliği nasıl değiştirdiği incelendi. Son olarak da halkaya bağlanan atomların elektronegatifliklerinin aromatikliği nasıl değiştirdiği gözlemlendi. Bu amaçla C, N, O, Si, P ve S atomları kullanılarak 41 adet molekül çizilerek optimizasyonu yapıldı. Sonuçta iki durum gözlemlendi; halka içindeki atomun elektronegatifliği arttıkça aromatiklik azaldı, halkanın dışındaki karbonil gruptaki atomun elektronegatifliği arttıkça aromatiklik arttı. Bu veriler sadece 2. ve 3. periyotlar için yapıldı.

### Anahtar Sözcükler

Kromen, NICS, NICS modellemesi, aromatiklik, elektronegatiflik, hetero atom, Chemdraw, Gaussian, optimizasyon.

## ABSTRACT

IŞILDAR Mehmet Salih, *Kromen Halkasındaki Heteroatom Değişikliğinin Halkanın Aromatikliğine Etkisi: NICS Modellemesi*, Master Thesis, Van, 2018.

Aromaticity was defined and NICS modeling helped to explain how aromaticity can be determined. Chemdraw and Gaussian programs were used for this modeling. Geometric optimization of the molecules was made and NICS data was obtained. Then, with the help of these data, it is examined how the aromaticity of the heteroatoms attached to the benzene ring changed. Finally, it was observed how the electron affinities of the atoms connected to the ring changed the aromaticity with this purpose molecules optimization were done by using C, N, O, Si, P and S atoms. As a result, two conditions were observed; the aromaticity decreased as the atomic electronegativity in the ring decreased, the aromaticity decreased as the electronegativity of the atom in the carbonyl group outside the ring increased. These data were done only 2<sup>th</sup> and 3<sup>rd</sup> periods.

### Key Words

Benzene, NICS, model of NICS, aromaticity, electronegativity, hetero atom, Chemdraw, Gaussian, optimization.

## İÇİNDEKLER

KABUL VE ONAY .....	i
BİLDİRİM.....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
ÖZET .....	iv
ABSTRACT .....	v
İÇİNDEKLER .....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	x
<b>1.BÖLÜM: GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1. Aromatiklik.....	1
1.2. Aromatik ve Aromatik Olmayan Moleküller Arasındaki Temel Farklar .....	1
1.3. Aromatiklerin Özellikleri .....	1
<b>2.BÖLÜM: GEREÇ VE YÖNTEMLER.....</b>	<b>3</b>
2.1. Aromatikliğin Anlaşılması İçin Yapılmış Ve Hala Uygulanagelen Bazı Metotlar .....	3
2.1.1 Hückel Kuralı: $(4n + 2) \pi$ Elektron Kuralı .....	3
2.1.2 $^1\text{H}$ NMR Spektrumu.....	7
2.1.3 $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumu .....	9
2.2. Aromatikliğin Belirlenmesinde Kullanılan Hesapsal Metotlar ...	10
2.3. NICS(Nucleus Independent Chemical Shift - Çekirdekten Bağımsız Kimyasal Kayma) Yöntemi.....	10
2.4. NICS(Çekirdekten Bağımsız kimyasal Kayma) Yönteminin Uygulanışı .....	12



2.5. NICS Datalarını Oluşturmak İçin Kullanılan Programlar, Bilgisayar Ve Özellikleri .....	14
<b>3.BÖLÜM: BULGULAR .....</b>	<b>15</b>
3.1. Elektronegatiflik Ve Peryodik Tablodaki Değişimi.....	15
3.2.Optimizasyonu Yapılan Moleküllerin NICS İntput Dosya Görüntüleri.....	17
3.3. Moleküllerin Chemdraw Çizimleri ve NICS Dataları.....	23
<b>4.BÖLÜM: TARTIŞMA .....</b>	<b>32</b>
<b>5.BÖLÜM: SONUÇ.....</b>	<b>42</b>
<b>KAYNAKÇA .....</b>	<b>44</b>
<b>ÖZ GEÇMİŞ.....</b>	<b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>
<b>EK 1. TEZ ORJİNALLİK RAPORU .....</b>	<b>48</b>

## ŞEKİLLER LİSTESİ

**Şekil 1.** Benzen ve siklooktatetraen yapıları.

**Şekil 2.** Siklooktatetraenin tüp şekli.

**Şekil 3.** Heterohalkalı bileşikler.

**Şekil 4.** Piridin molekülündeki p orbitalleri

**Şekil 5.** Pirel molekülündeki p orbitalleri

**Şekil 6.** Furan ve tiyofen molekülündeki p orbitalleri

**Şekil 7.**  $^1\text{H}$  NMR spektrometresinin manyetik alanına yerleştirilen benzen molekülündeki elektronların halka akımı oluşturması

**Şekil 8.** [18]Anulen

**Şekil 9.** NICS değerlerinin yorumlanması

**Şekil 10.** Benzen Halkasında hesaplanmak istenen NICS değerlerinin verildiği input dosyası görüntüsü

**Şekil 11.** Benzen Halkasında hesaplanmak istenen NICS değerlerinin sahip olduğu yerler

**Şekil 12.** Kromen Halkasında hesaplanmak istenen NICS değerlerinin sahip olduğu yerler

**Şekil 13.** Peryodik tabloda elektronegatifliğin değişimi

**Şekil 14.** Halkaya bağlı heteroatomun aromatikliğe etkisi

**Şekil 15.** Halkadaki karbonil gruba bağlı heteroatomun aromatikliğe etkisi

## ÇİZELGELER LİSTESİ

**Çizelge 1.** Bazı moleküllerin NICS(1) değerleri.



## SİMGELER VE KISALTMALAR

<b>NICS</b>	Çekirdekten bağımsız kimyasal kayma
<b>DFT</b>	Elektron yoğunluğu teorisi
<b>HF</b>	Hartree–Fock Yöntemi
<b>UHF</b>	Spin Sınırsız Hartree-Fock Yöntemi
<b>DMF</b>	N’N’-dimetil formamide
<b>NMR</b>	Nükleer manyetik rezonans
<b>DMSO</b>	Dimetilsülfoksit
<b>TMS</b>	Trimetil silan
<b>TLC</b>	ince tabaka kromatografisi
<b>C</b>	Karbon elementi
<b>N</b>	Azot elementi
<b>O</b>	Oksijen elementi
<b>Si</b>	Silisyum elementi
<b>P</b>	Fosfor elementi
<b>S</b>	Kükürt elementi
<b>ml</b>	Mililitre
<b>mg</b>	Miligram
<b>dk</b>	Dakika
<b>g</b>	Gram
<b>IR</b>	İnfrared spektroskopisi
<b>DNA</b>	Deoksiribonükleik asit
<b>ppm</b>	Milyonda kısım

<b>M</b>	Molar
<b>°C</b>	Santigrat derece
<b>Å</b>	Angstrom
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	Diazot pentooksit
<b>h</b>	Saat
<b>NBO</b>	Natural Bond Orbital
<b>MR</b>	Molar refrakt
<b>π</b>	Pi



# 1. BÖLÜM

## GİRİŞ

### 1.1. Aromatiklik

Gelişen teknoloji ile birlikte donanım ve yazılım alanında oluşan yenilikler ve bu alandaki üstünlükler teorik olarak yapılan hesaplamalar neticesinde kimyasal moleküller hakkında çok önemli bilgiler sunmaktadır. (Lin ve ark., 2008). Aromatiklik, bu sayede bilgisine ulaşılan önemli özelliklerden sadece bir tanesidir. 1825 yılında Michael Faraday tarafından benzenin izole edilmesi ile başlamıştır. (Lin ve ark., 2008). Bu organik yapı spesifik kimyasal özellikleri ve kararlı yapıları sebebiyle aromatikler olarak adlandırılırlar.

### 1.2. Aromatik ve Aromatik Olmayan Moleküller Arasındaki Temel Farklar

1. Kimyasal davranış – Katılmadan ziyade yer değiştirme tepkimeleri vermesi
2. Yapısal özellik – Halkalı yapıdaki bağların uzunluklarının eşit olması
3. Enerji kriteri – Kararlı Yapı
4. Magnetik kriter – Halkada meydana gelen akımdan kaynaklı etkiler

### 1.3. Aromatiklerin Özellikleri

1. Kararlı ve siklo yapıdadırlar
2. genellikle yer değiştirme tepkimesi verirler.
3. Hückel Kuralına uygun davranırlar. Yani  $4n + 2$  sayıda pi elektronuna sahiptir.

4. Diamagnetik halka akımına dayanma yeteneğine sahiptirler (Katritzky ve ark., 2001).
5. Farklı Spektroskopik özellikler gösterirler.
6. Manyetik alanda farklı davranış sergilerler.
7. Bağ uzunlukları daha az değişkenlik gösterir (Balaban ve ark., 2005).
8. Düzlemsel yapıdadır.



## 2. BÖLÜM

### GEREÇ VE YÖNTEMLER

Bir dizi hesaplamalar sonucunda Aromatiklik bilgisine ulaşmak için çok sayıda metot mevcuttur.

Bu konu, yani aromatikliğin kimyada aktif olarak incelenmesi meselesi güncelliğini korumaktadır. Tek halkalı bu bileşiklerde en kolay yöntem yeterli ve uygun sayıdaki pi elektronlarının varlığı olarak ta tanımlanabilen Hückel Kuralıdır. Bu yöntem yeteri kadar güven verse bile daha karmaşık sistemlerde bileşiğin daha dikkatlice incelenmesi ve yorumlanmasını gerektirmektedir. Zira bu yöntem çok halkalı sistemlerde istemediğimiz yanlış sonuçlara ulaşmamıza neden olabilir.

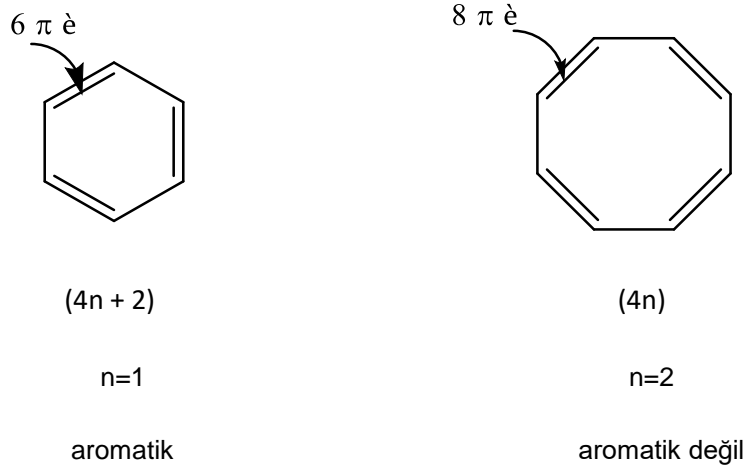
Bu çalışmanın amacı, heterosiklik bileşiklerden biri olan kromen halkasının ve bu halkadaki yer değiştiren grupların neticesinde aromatiklik üzerinde oluşturacağı etkilerin araştırılmasıdır.

#### 2.1. Aromatikliğin Anlaşılması İçin Yapılmış Ve Hala Uygulanagelen Bazı Metotlar

##### 2.1.1 Hückel Kuralı: $(4n + 2) \pi$ Elektron Kuralı

Alman Kimyager olan Erich Hückel 1931 yılında bu kuralı şu şekilde özetlemiştir. Bir bileşiğin aromatik olabilmesi için halka içersinde konjuge olabilecek durumdaki elektronların yani pi elektronlarının  $4n + 2$  sayıda olması gerekir. Bu sayıda ( $n= 0, 1, 2, 3, \dots$  gibi) elektron taşıyan sistemler aromatik iken bunun dışındaki durumlarda aromatikliten bahsedilmez. (Fesenden ve ark., 2001).

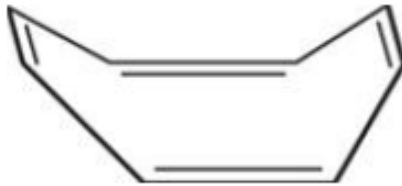




**Şekil 1.** Benzen ve siklooktatetraen yapıları.

Yukarıdaki örnekten de anlaşılacağı üzere benzen de Hückel Kuralı gereği  $4n+2 = 6$  eşitliğinden  $n=1$  tamsayısına ulaşılır ki bu da yapının aromatik olduğunu gösterir. Siklooktatrien de ise bu hesaplama sonucunda elde edilen  $n$  değeri tamsayı çıkmadığından yapı aromatik değildir denir.(şekil 1)

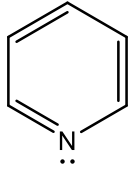
Bununla birlikte siklooktatrien düzlemsel değildir. Fakat düzlemsel bir duruma getirildiğinde yeterli kararlılığa ulaşamadığı için kayık şekline gelir.(şekil 2) (Solomons ve Fryhle, 2002).



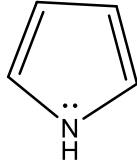
**Şekil 2.** Siklooktatetraenin kayık şekli.

Bu kural Hetero halkalı aromatik bileşikler için de geçerlidir:

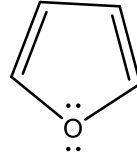
Aromatik halkada karbon atomundan başka elementlerin bulunması da olasıdır. Bu tür bileşiklere heterohalkalı bileşikler denir. Bunlar arasında en yaygın olarak bulunan bir kaç bileşiğin yapısı Şekil 3'de gösterilmiştir. Verilen bu örneklerin tümü de aromatik karakterdedir.



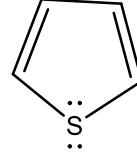
Piridin



Piról



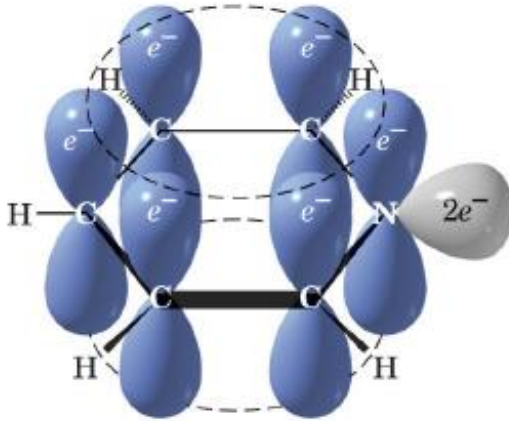
Furan



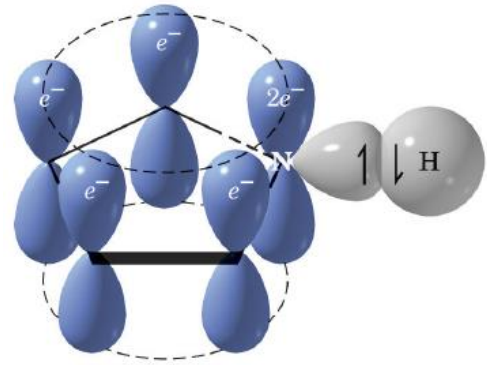
Tiyofen

Şekil 3. Heterohalkalı bileşikler.

Piridin molekülünde eşleşmemiş elektronlar pi sistemine ait bir parça olmadığından Hückel Kuralına aksi bir durum oluşturmaz. Pirol molekülünde ise elektron çifti halkadaki pi sistemine dahil olarak kural gereği halkayı aromatik yapar. (Şekil 4-5)

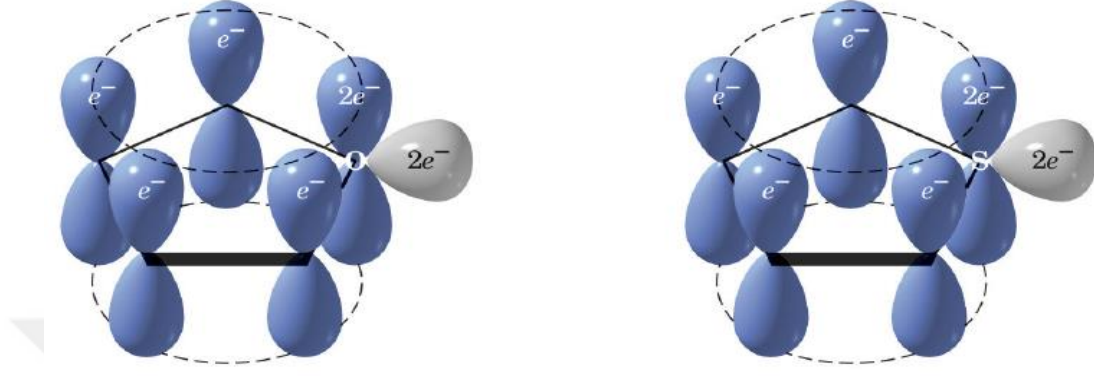


Şekil 4. Piridin molekülündeki p orbitalleri



Şekil 5. Pirol molekülündeki p orbitalleri

Furan molekülünde oksijen atomu, tiyofen molekülünde ise kükürt atomuna ait elektron çiftlerinden birer tanesi halkaya ,tıpkı Piyol molekülünde olduğu gibi, katılarak pi sistemine dahil olur. Böylece yapı Hückel kuralına da uymuş bir şekilde aromatik özellik kazanır.(Şekil 6) (Solomons ve Fryhle, 2002).



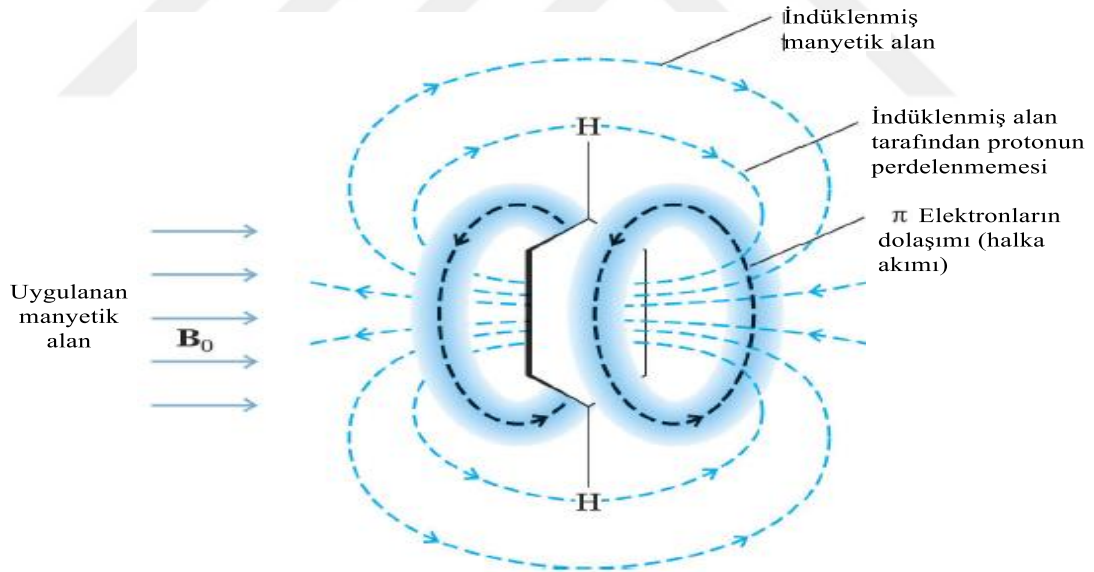
**Şekil 6.** Furan ve tiyofen moleküllerindeki p orbitalleri

### 2.1.2 $^1\text{H}$ NMR Spektrumu

Organik bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan en önemli yöntemlerden biri olan NMR, çekirdeklerden kaynaklanan magnetik özelliklerin bir indisidir. Ve  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$  gibi çekirdekler için kullanılabilir.

NMR bir yapıyı tüm özellikleri ile ortaya koymaz ama bu yapı ile ilgili aydınlatıcı veya yapıyı tahmin etmekte kolaylık sağlar. (Yelekçi, 1991).

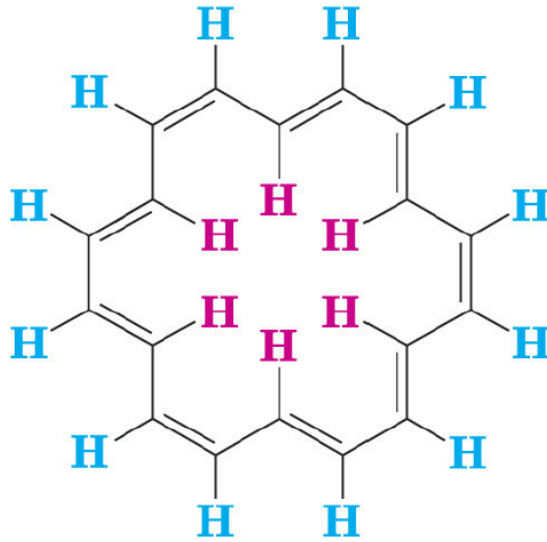
$^1\text{H}$  NMR metodu yardımı ile aromatik özelliklerle alakalı yorum yapılabilir. Bunun için TMS sinyallerinin pik verdiği alanlar göz önüne alınarak yapının aromatikliği tartışılabilir. 5,5-8,0 ppm aralığında oluşan kimyasal kaymalara karşılık gelen pikler yapının benzene ait olduğunu, bunun referanslığı doğrultusunda ise aromatik karakterde olduğu söylenir.



**Şekil 7.**  $^1\text{H}$  NMR spektrometresinin manyetik alanına yerleştirilen benzen molekülündeki elektronların halka akımı oluşturması.

Halkadaki akımdan kaynaklanan dışarıda kalan protonların perdelenmemesi, aromatik halkalardaki pi elektronlarının dağılımını gösteren bir kanıttır.

Ancak, bütün aromatik protonlar düşük alan şiddetinde soğurma yapmazlar. Halka merkezinde ( $\pi$  elektron boşluğunda) 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 7). Buna bir örnekte [18]Anulendir (Şekil 8). [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  $(4n + 2)$   $\pi$  elektronunun olduğunu göz önüne alarak bu sonucun, aromatiklik için bir indis olan  $\pi$  elektronlarının dağılımının kanıtı için oldukça önemli bir yardımcı olduğu söylenebilir. Bu örnek Hückel kuralının tahmin gücünü de gösterir (Solomons ve Fryhle, 2002).



Şekil 8. [18]Anulen.

### 2.1.3 $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumu

$^{13}\text{C}$  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 (Beşergil, 2015). Genel bir ifadeyle aromatik karbon rezonansları 100 ppm ile 150 ppm arasında soğurma gerçekleştirir.

Bu kriterler, aromatikliği anlayabilmek için yeterince iyi bir yöntem gibi görünse de polisiklik veya daha kompleks moleküllerde dikkatle ele alınarak incelenmelidir. Bunun için de kuantum denklemleri ile desteklenmiş ve günümüz güçlü bilgisayar ve bilgisayar programları kullanılarak daha belirgin sonuçlara ulaşabileceğimiz yöntemler uygulanmalıdır.

## 2.2. Aromatikliğin Belirlenmesinde Kullanılan Hesapsal Metotlar

Literatürde aromatikliğin sayısal olarak hesaplanabilmesi için bir çok yöntem geliştirilmiş ve kullanılmıştır. (Krygowski ve Cyranski, 1996; Glossman ve ark. 2001; Katritzky, 2001)

Bunları;

- 1) manyetik kriterler
- 2) enerjetik kriterler
- 3) yapısal kriterler

olarak sınıflandırılabiliriz.

Tez çalışmamız kapsamında manyetik ölçüt olarak bilinen NICS (Nucleus Independent Chemical Shift-Çekirdekten Bağımsız Kimyasal Kayma) yöntemi uygulanmıştır.

## 2.3. NICS(Nucleus Independent Chemical Shift - Çekirdekten Bağımsız Kimyasal Kayma) Yöntemi

Aromatikliği, halkalı yapıda olup pi elektronlarına sahip sistemlerdeki birden fazla özelliğin bir toplamı şeklinde ifade edebiliriz. Genelleme yaparsak, aromatikliği Genel olarak aromatiklik, enerjetik, geometrik ve magnetik ölçütler bakımından değerlendirilir. (Minkin ve ark., 1994; Schleyer ve Jiao, 1996; Glukhovtsev, 1997; Krigowski ve ark., 2000; Schleyer, 2000.).

1996 yılında (Schleyer ve ark., 1996), Schleyer aromatikliğe kolay ve kullanışlı bir yöntem sundu: Çekirdekten bağımsız kimyasal kayma (NICS-Nucleus Independent Chemical Shift), bir halka sistemi içinde seçilen bir noktadaki manyetik perdeleme değerinin negatif karşılığı. Negatif NICS değeri aromatiklik ölçütü olarak kabul edilirken (benzen için -11.1, Naftalin için -11.4) pozitif NICS değerlerini antiaromatik olmayı belirtmekte kullandı. (Siklobütadien

için 28.8), sifıra yakın olarak bulunan NICS değerlerini de aromatik olmayan bileşikler olarak tanımladı.(1,3-siklopentadien için -3.1). bu yöntem aromatikliğin belirlenmesinde önemli bir indis olmasının yanında molekül ile ilgili yapısal ve manyetik özellikleri ile ilgili bilgiler vermesi bakımından da sağlam bir uygulamadır. (Jiao ve Schleyer, 1998; Schleyer ve ark., 2000;Quinonero ve ark., 2002; Patchovskii ve Thiel, 2002)

Bu metotla elde edilen sonuçlar güvenilirlik bakımından iyi olsa da karmaşık moleküllerde bir dizi sapmaların meydana gelmesi kaçınılmazdır. Zira karmaşık moleküllerde denkleme dahil olan parametrelerin artması dolayısıyla hesaplamalar zorlaşacak ve neticesinde sapmalar gözlenecektir. Bundan dolayı mekanik anlamda yapılan hesaplamalarda bazı yakın sonuçlara ulaştıracak metotlar kullanılır.

Bu yöntemler:

1. Hartree–Fock Yöntemi (HF)
2. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory, DFT)
3. Spin Sınırsız Hartree-Fock Yöntemi (Unrestricted Hartree–Fock, UHF)
4. Elektron Korelasyonu ve Konfigürasyon Etkileşim Yöntemi (Configuration Interaction, CI)
5. Sınırlandırılmamış Konfigürasyon Etkileşim Yöntemi

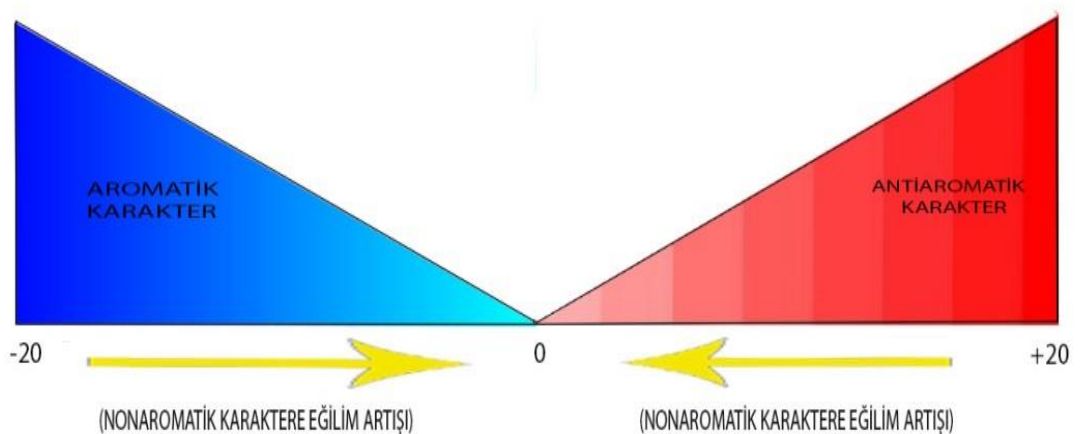


## 2.4. NICS(Çekirdekten Bağımsız kimyasal Kayma) Yönteminin Uygulanışı

Elektron yoğunluğu ilkesine bağlı tüm bu metotlar içerisinde, bizler daha kullanışlı ve ucuz olması itibariyle DFT metodunu kullanacağız.

Bu modelleme için öncelikle incelenmek istenen bütün moleküller için geometrik optimizasyonlar yapılarak NICS hesaplanmasına geçilmiştir. Bu hesaplama ile halkanın merkezinde oluşan, elektronlardan kaynaklı yoğunluk ölçülmek istenmektedir. Oluşan bu elektron yoğunluğunu ve molekülün manyetik düzenini etkilememesi için molekülün halkasının tam ortasına "Hayalet Atom" (Ghost Atom) yani yüksüz atomlar yerleştirilir. Bu yerleştirilen atomlar molekül yapısı üzerinde herhangi bir etkiye sahip değildir. Bu atomların üzerinde oluşan manyetik etkiler Gaussian programı ile hesaplanabilir. Bulunan sonuçlar da sonuç(output) dosyası şeklinde NICS verileri şeklinde görünmektedir. Buna göre negatif NICS değerleri aromatikliği, pozitif değerler antiaromatikliği, sıfıra yakın değerler ise nonaromatikliği ifade edecektir.(şekil 9)

Bütün bunlara rağmen tekrar belirtmelidir ki bu yöntem aromatikliğin ölçülmesinde küçük moleküller için sağlam bir yöntem olsa da kompleks moleküllerde, polisiklik yapılarda sapmalar göstereceğinden daha dikkatlice ele alınmalıdır.



**Şekil 9.** NICS değerlerinin yorumlanması

<u>Moleküller</u>	<u>NICS(1) değerleri (ppm)</u>
Pirol	-11.2
Tiyofen	-11.3
Furan	-10.2
Benzen	-11.1
Piridin	-10.8
Piridinon	-4.2

**Çizelge 1.** Bazı moleküllerin NICS(1) değerleri.

Bu yöntemin kullanılması ve sonuçları esnasında (NICS hesaplamasında) bazı önemli durumlar vardır. 1) NICS, kullanılan temel kümeye “basisset’e” bağlıdır. 2) Bu değerler her zaman kesin bir sonuca ulaştırmaz. Örneğin Çizelge 1’de tiyofen de aromatiklik için belirlenen NICS değeri (-11,3) benzen molekülünden daha negatif çıkmıştır. (-11,1). 3) Bu yöntem birden fazla halkalı sistemlerde daha farklı neticelenebilmektedir.

Hali hazırda teorik kimyacılar için en kullanışlı metot olarak kullanılan NICS yönteminin dışında birçok yöntem olmasına rağmen teorik kimyacılar aromatik ve antiaromatik davranışların açıklanması hususunda bu yöntem müracaat etmektedirler. Buna rağmen çok ender durumlarda olsa da güvenilir bir gösterge değildir ve aromatikliğin doğru olmayan tahminlerine ulaştırabilir (Keleş, 2007; Noorizadeh ve Shakerzadeh, 2011).

Çalışmada incelenmek istenen ana yapıların geometrik optimizasyonları öncelikle moleküler mekanik yöntemi ve bunun akabinde yarı deneysel(semi empirical) PM3 kendi içinde anlamlı moleküler orbital (SCFMO) yöntemi ile molekülün kordinatları düzenlenip akabinde DFT yöntemi ile geometrik optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

## 2.5. NICS Datalarını Oluşturmak İçin Kullanılan Programlar, Bilgisayar Ve Özellikleri

Çalışmalar sırasında molekül geometrilerini çizmek için ChemDraw Professional 15.0 ve moleküler modelleme için ise teorik kimyada en çok kullanılan Gaussian programı kullanılmıştır. Bu program sonucu elde edilen verilerin incelenip analiz edilmesi için ise GaussView5.0 grafiksel arayüz programı kullanılmıştır.

Intel ® Core ™ i5-5200U CPU @ 2.20 GHz 64X64-bit 4 GB RAM a sahip LENOVO YOGA 500 masaüstü bilgisayarı hesaplamalarda kullanılmıştır.



## 3. BÖLÜM

### BULGULAR

#### 3.1. Elektronegatiflik Ve Peryodik Tablodaki Değişimi

Moleküldeki atomların bağ elektronlarını çekme gücünün bir ölçüsü olarak tanımlanan elektronegatiflik, periyodik tablo da bir grupta yukarı doğru ve periyotta ise sağa doğru arttığı gözlenmiştir.

Tez çalışmamızda bu etkinin halkaya etkisini, aynı etki ile halkanın aromatikliğinin artışındaki rolü incelendi.

Bunun için de NICS modellemesinden yararlanıldı.

Bu modelleme için öncelikle incelenmek istenen bütün moleküller için geometrik optimizasyonlar yapılarak NICS hesaplanmasına geçilmiştir. Bu hesaplama ile halkanın merkezinde oluşan, elektronlardan kaynaklı yoğunluk ölçülmek istenmektedir. Oluşan bu elektron yoğunluğunu ve molekülün manyetik düzenini etkilememesi için molekülün halkasının tam ortasına "Hayalet Atom" (Ghost Atom) yani yüksüz atomlar yerleştirilir. Bu yerleştirilen atomlar molekül yapısı üzerinde herhangi bir etkiye sahip değildir. Bu atomların üzerinde oluşan manyetik etkiler Gaussian programı ile hesaplanabilir. Bulunan sonuçlar da sonuç(output) dosyası şeklinde NICS verileri şeklinde görünmektedir.

Tez çalışmalarımız sırasında incelediğimiz farklı periyotlardaki atomlar arasında elektronegatiflik ye bağlı olarak verilerin incelenemeyeceği gözlenmiştir. Bu durumun periyot değişikçe söz konusu olan parametrelerin de (elektron sayısı, yörünge artışı, proton sayısı artışı, elektrona sahip olan orbital çeşidi ve sayısı) artması hasebiyle ölçülen NICS1 değerleri arasındaki uyumsuzluk sadece elektronegatiflik değerleri baz alınarak açıklanamayacağı düşünüldükten her bir periyot bağımsız olarak incelenmiş ve kendi içerisinde

yorumlanmıştır. Söz konusu periyotlarda tez çalışmasında kullanılacak hetero atomlar ise, 1. Periyot için O, N, C ve 2. Periyot için ise S, P ve Si dir.

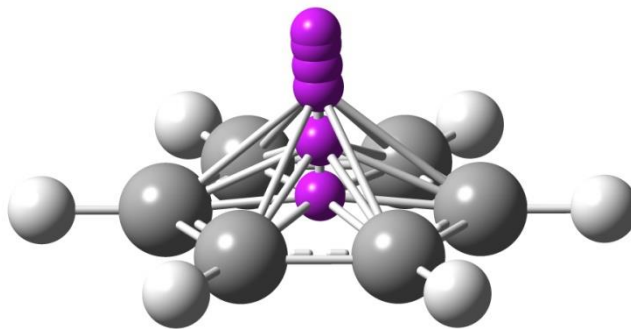
Çift bağlardaki atomlardan halkanın içinde kalan atomun pozitif karakteri ilgili halkanın aromatik olmasını sağlar. Bu nedenle bu atomun pozitif olmasını sağlar. Bu nedenle bu atomun pozitif olmasını sağlayan her etki moleküle aromatiklik, dolayısıyla kararlılık kazandıracaktır. Çift bağın ucundaki atomun elektronegatifliği arttıkça halkanın aromatikliği artmaktadır. Aynı zamanda halkadaki hetero atomda pozitifliğini desteklerse, yani elektron vererek pozitif oluşma ihtimalini arttırırsa yine aromatiklik artıyor.

Aromatikliğini inceleyeceğimiz tek halkalı ve iki halkalı moleküllerin 5 farklı NICS değeri hesaplanmıştır. Bu değerler yeri geldikçe tartışılacaktır. Literatür verilerinden aldığımız bilgiler doğrultusunda tartışma sonuç kısmında moleküllerin aromatikliğini NICS 1 değeri le yapacağız.

Tez çalışmamızda üzerinde çalıştığımız bileşikler ve bu bileşiklerdeki halkalara ait NICS değerleri:

Çalışmamızda bulduğumuz NICS değerleri,

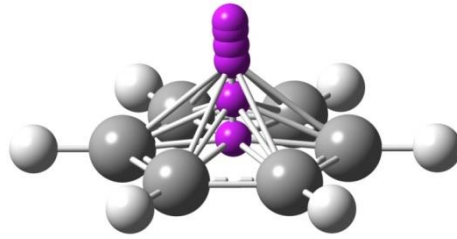
- 1) NICS 0 (Halkanın tam ortasında ve  $0 \text{ \AA}^0$  da yani diğer C atomları ile aynı düzlemde)
- 2) NICS 1 ( Halkanın tam ortasında ve  $0.5 \text{ \AA}^0$  da)
- 3) NICS 1 ( Halkanın tam ortasında ve  $1 \text{ \AA}^0$  da)
- 4) NICS 1.2 (Halkanın tam ortasında ve  $1.2 \text{ \AA}^0$  da)
- 5) NICS 1.4 (Halkanın tam ortasında ve  $1.4 \text{ \AA}^0$  da)
- 6) NICS 1.5 (Halkanın tam ortasında ve  $1.5 \text{ \AA}^0$  da)



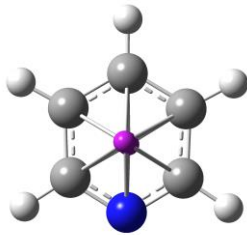
**Şekil 10.** Benzen Halkasında hesaplanmak istenen NICS değerlerinin verildiği input dosyası görüntüsü

### 3.2. Optimizasyonu Yapılan Moleküllerin NICS İntput Dosya Görüntüleri

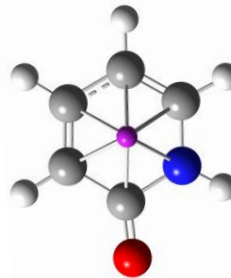
Tez çalışmamızda incelediğimiz kromen türevi moleküllerin Gaussian programı yardımı ile yapılan geometrik optimizasyonu yapılan şekillerin NICS input dosya görüntüleri:



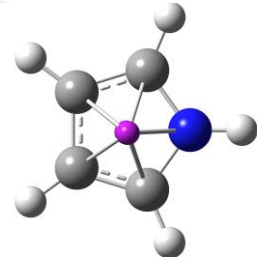
BENZEN



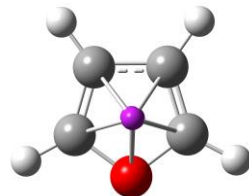
PİRİDİN



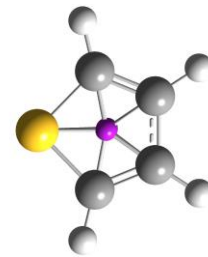
PİRİDİNON



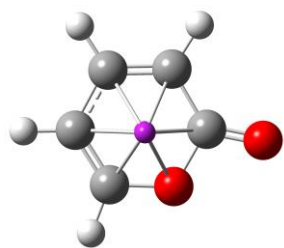
PİROL



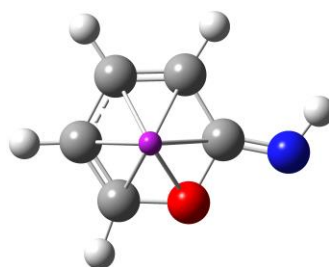
FURAN



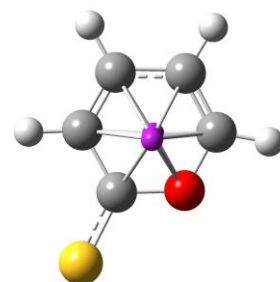
TİYOFEN



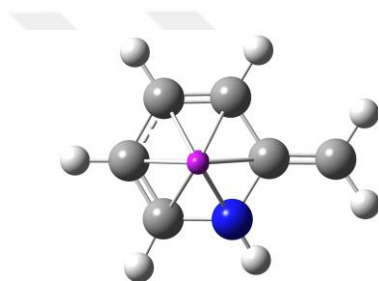
ÇALIŞMA A



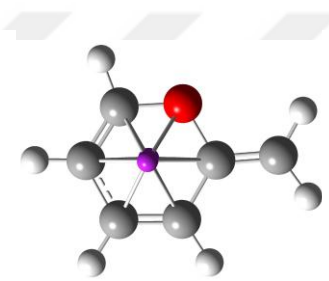
ÇALIŞMA B



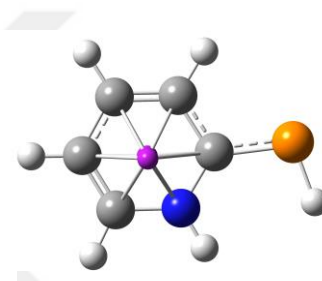
ÇALIŞMA C



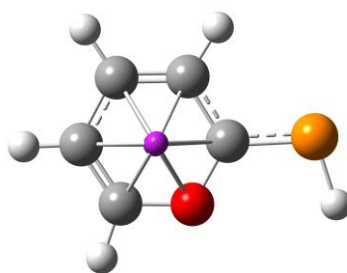
ÇALIŞMA D



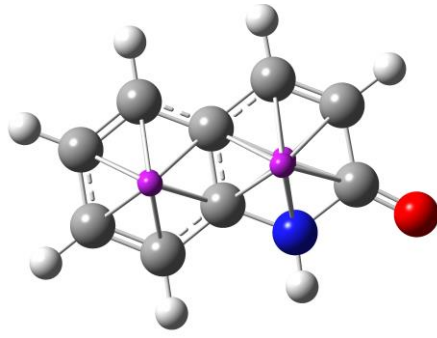
ÇALIŞMA E



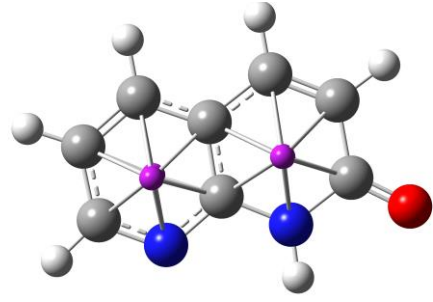
ÇALIŞMA F



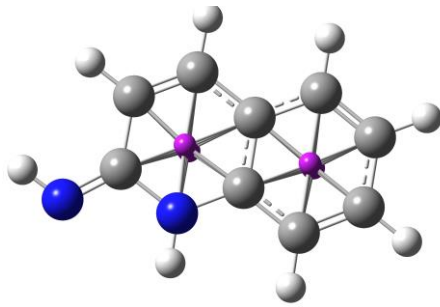
ÇALIŞMA G



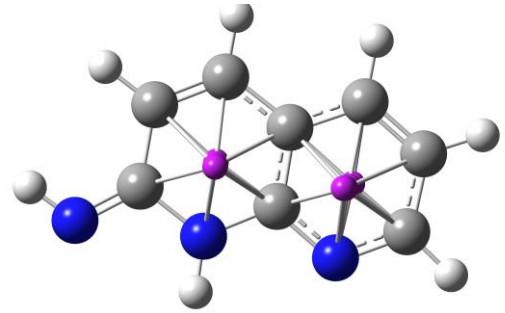
ÇALIŞMA 1A



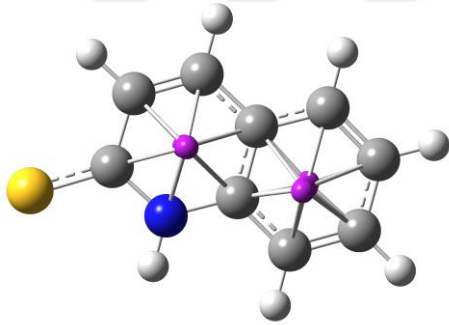
ÇALIŞMA 1B



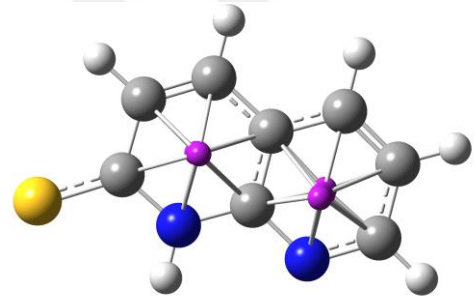
ÇALIŞMA 2A



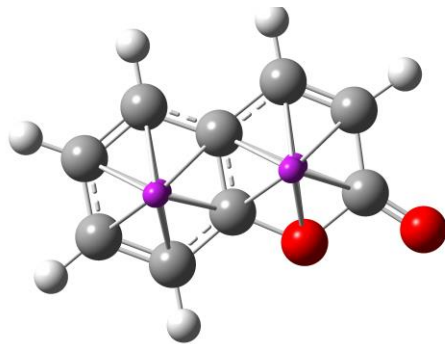
ÇALIŞMA 2B



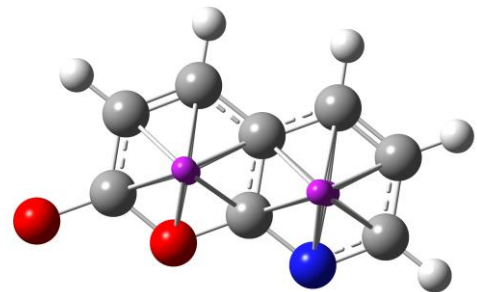
ÇALIŞMA 3A



ÇALIŞMA 3B

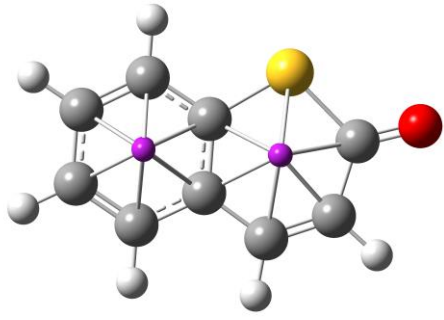


ÇALIŞMA 4A

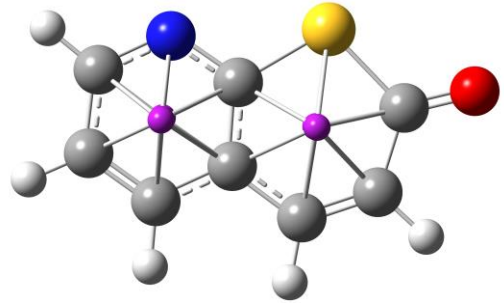


ÇALIŞMA 4B

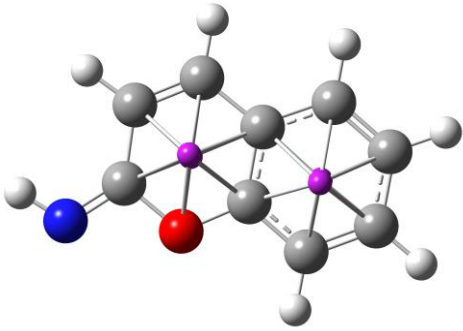




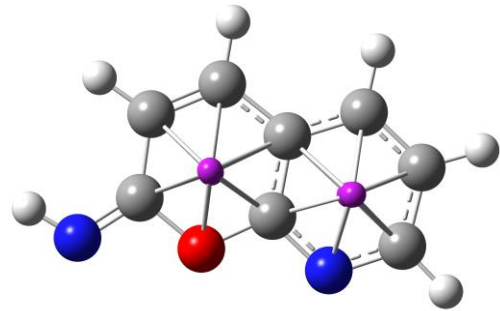
ÇALIŞMA 5A



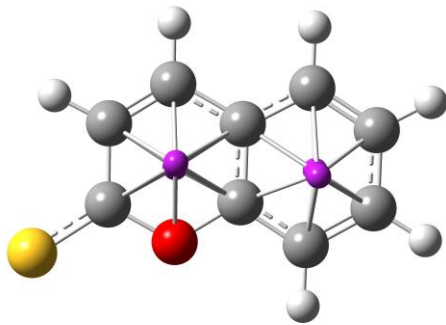
ÇALIŞMA 5B



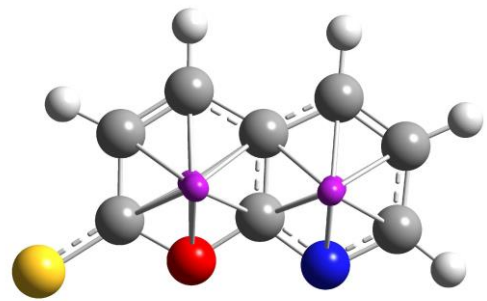
ÇALIŞMA 6A



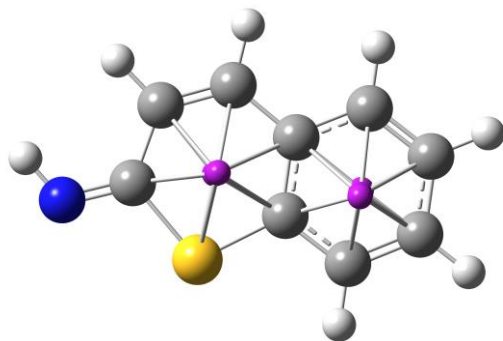
ÇALIŞMA 6B



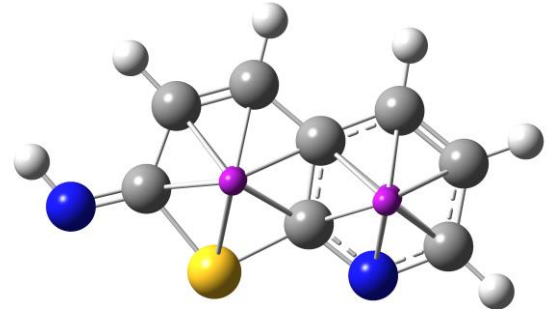
ÇALIŞMA 7A



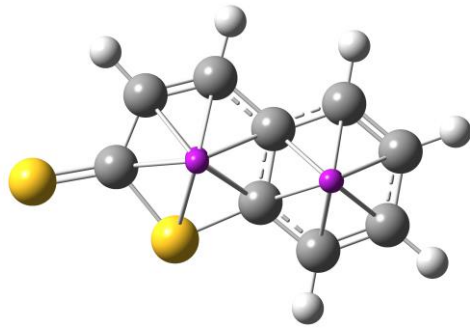
ÇALIŞMA 7B



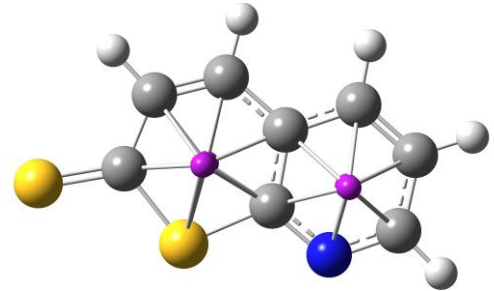
ÇALIŞMA 8A



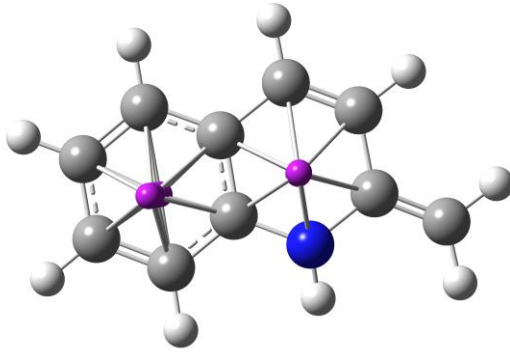
ÇALIŞMA 8B



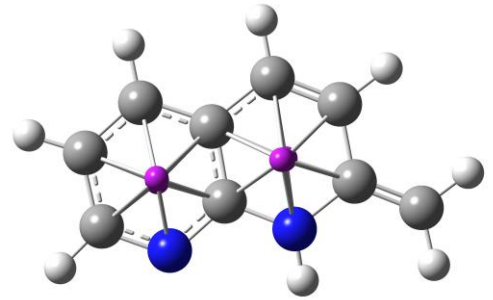
ÇALIŞMA 9A



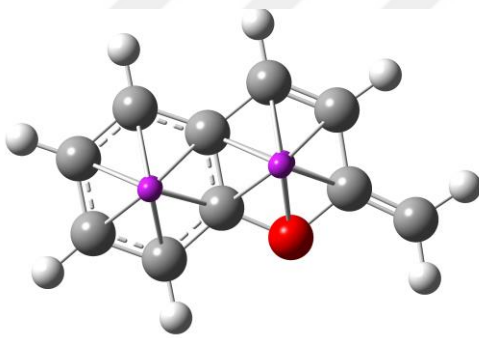
ÇALIŞMA 9B



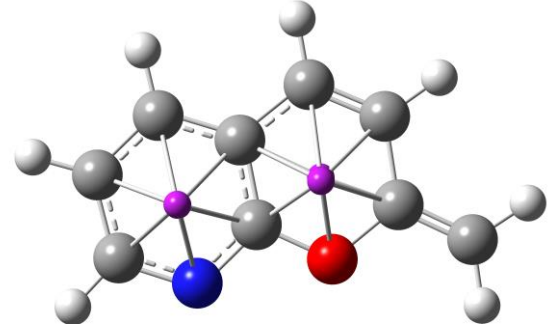
ÇALIŞMA 10A



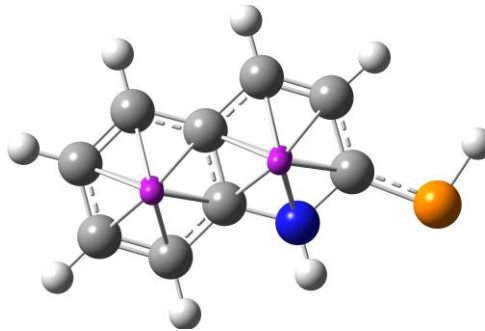
ÇALIŞMA 10B



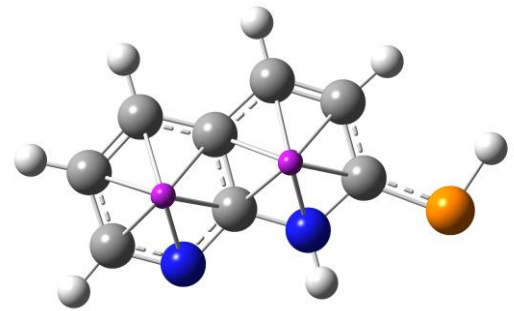
ÇALIŞMA 11A



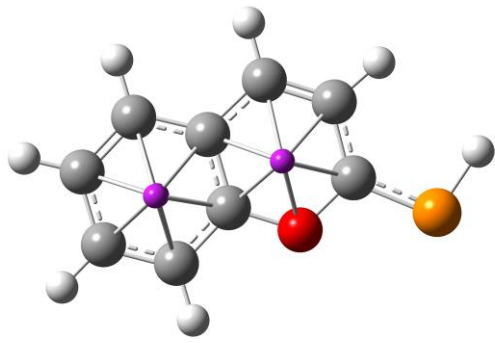
ÇALIŞMA 11B



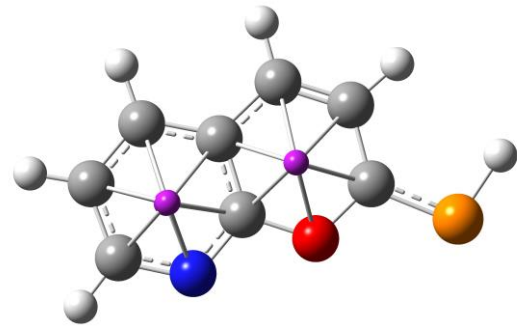
ÇALIŞMA 12A



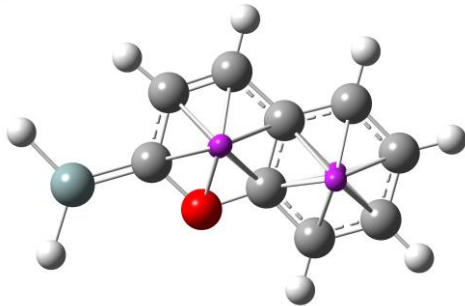
ÇALIŞMA 12B



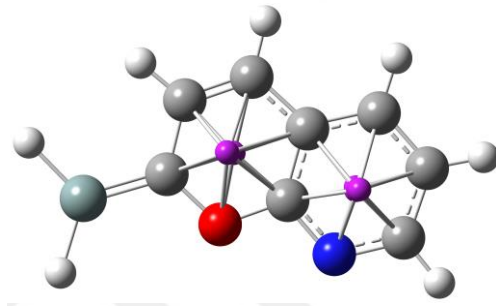
ÇALIŞMA 13A



ÇALIŞMA 13B



ÇALIŞMA 14A

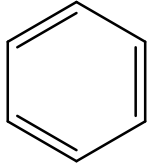


ÇALIŞMA 14B

**NOT:** Optimizasyonu yapılan yukarıdaki molekül şekillerinde kırmızı top: oksijen(O), mavi top: azot(N), turuncu top: fosfor(P), sarı top: sülfür(S), açık yeşil top: silisyum(Si), gri top: karbon(C), küçük beyaz toplar: hidrojen(H) elementlerini sembolize etmektedir.

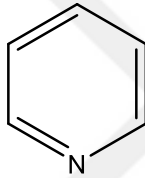
### 3.3. Moleküllerin Chemdraw Çizimleri ve NICS Dataları

Tez kapsamında incelediğimiz moleküllerin Chem Draw çizimleri ve Gaussian programı yardımıyla elde edilen NICS değerleri(ppm):



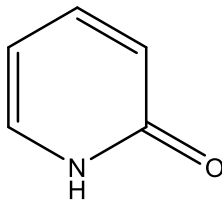
Benzen

NICS	HALKA
NICS (O)	- 9,1361
NICS (1)	-11,1339
NICS (1,5)	-8,2169
NICS (ZZ)	-28,7356



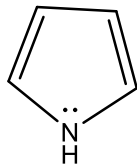
Piridin

NICS	HALKA
NICS (O)	-7,6072
NICS (1)	-10,8823
NICS (1,5)	-8,1145
NICS (ZZ)	-28,4049



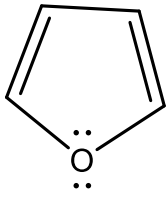
Piridinon

NICS	HALKA
NICS (O)	-2,4739
NICS (1)	-4,2456
NICS (1,5)	-3,2465
NICS (ZZ)	-9,0219



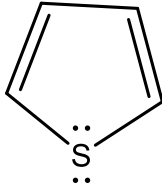
Pirol

NICS	HALKA
NICS (O)	-14,9284
NICS (1)	-11,2272
NICS (1,5)	-7,3714
NICS (ZZ)	-30,4980



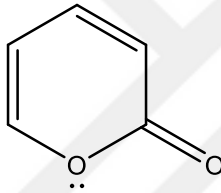
Furan

NICS	HALKA
NICS (O)	-12,9530
NICS (1)	-10,2662
NICS (1,5)	-6,7611
NICS (ZZ)	-26,9557

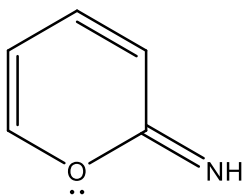


Tiyofen

NICS	HALKA
NICS (O)	-14,0899
NICS (1)	-11,3001
NICS (1,5)	-7,6083
NICS (ZZ)	-28,2203

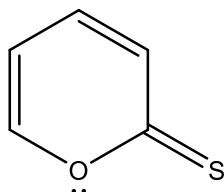
ÇALISMA A  
 $\alpha$  piron

NICS	HALKA
NICS (O)	-0,6747
NICS (1)	-3,0966
NICS (1,5)	-2,5362
NICS (ZZ)	-5,1423



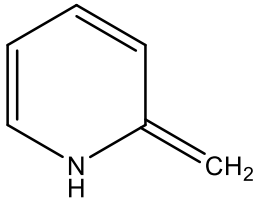
ÇALISMA B

NICS	HALKA
NICS (O)	1,6324
NICS (1)	-0,8916
NICS (1,5)	-1,0509
NICS (ZZ)	1,6875



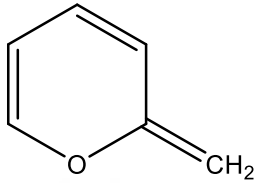
ÇALISMA C

NICS	HALKA
NICS (O)	0,3513
NICS (1)	-3,0792
NICS (1,5)	-2,5695
NICS (ZZ)	-5,0151



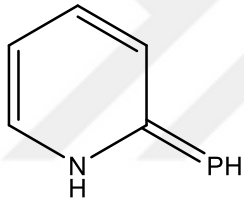
ÇALISMA D

NICS	HALKA
NICS (O)	3,8280
NICS (1)	1,1714
NICS (1,5)	0,5142
NICS (ZZ)	30,4307



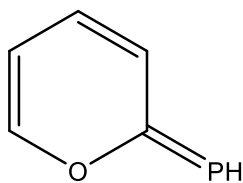
ÇALISMA E

NICS	HALKA
NICS (O)	4,2271
NICS (1)	1,3444
NICS (1,5)	0,4339
NICS (ZZ)	31,7902



ÇALISMA F

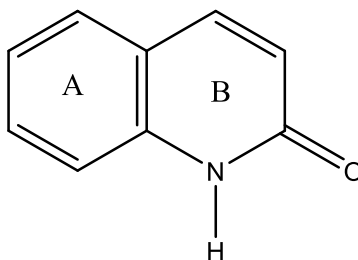
NICS	HALKA
NICS (O)	2,5301
NICS (1)	-0,3809
NICS (1,5)	-0,6991
NICS (ZZ)	25,1278



ÇALISMA G

NICS	HALKA
NICS (O)	3,8003
NICS (1)	0,2619
NICS (1,5)	-0,3424
NICS (ZZ)	28,6089

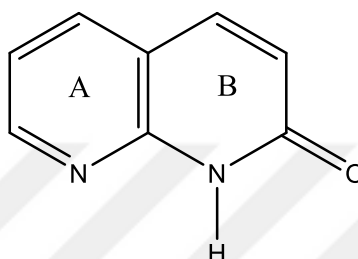
NICS	HALKA (A)
NICS (O)	-9,1419
NICS (1)	-10,6205
NICS (1,5)	-7,7512
NICS (ZZ)	-25,7659



CALISMA 1A

NICS	HALKA (B)
NICS (O)	-1,7131
NICS (1)	-3,7879
NICS (1,5)	-3,0032
NICS (ZZ)	-6,7062

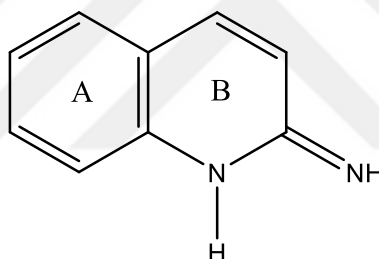
NICS	HALKA (A)
NICS (O)	-7,5752
NICS (1)	-10,2717
NICS (1,5)	-7,7357
NICS (ZZ)	-24,1853



CALISMA 1B

NICS	HALKA (B)
NICS (O)	-2,1137
NICS (1)	-3,8346
NICS (1,5)	-2,9442
NICS (ZZ)	-7,1019

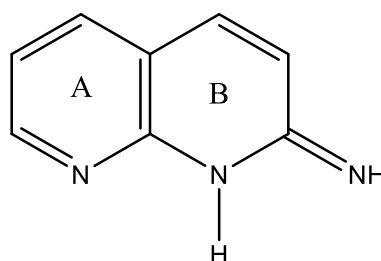
NICS	HALKA (A)
NICS (O)	-8,0626
NICS (1)	-9,7233
NICS (1,5)	-7,0428
NICS (ZZ)	-23,3437



CALISMA 2A

NICS	HALKA (B)
NICS (O)	0,2102
NICS (1)	-1,9053
NICS (1,5)	-1,7236
NICS (ZZ)	-0,4561

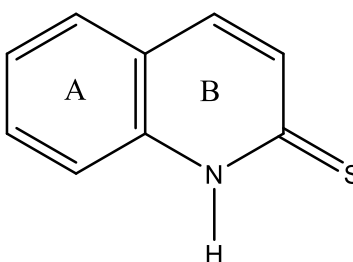
NICS	HALKA (A)
NICS (O)	-6,5078
NICS (1)	-9,1295
NICS (1,5)	-6,4520
NICS (ZZ)	-21,9004



CALISMA 2B

NICS	HALKA (B)
NICS (O)	0,2143
NICS (1)	-1,8731
NICS (1,5)	-1,5723
NICS (ZZ)	-1,3741

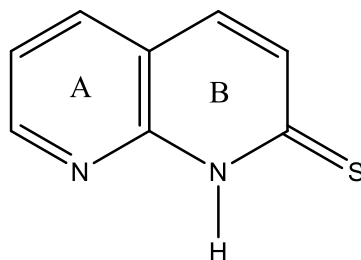
NICS	HALKA (A)
NICS (O)	-8,9677
NICS (1)	-10,6310
NICS (1,5)	-7,4930
NICS (ZZ)	-25,7969



CALISMA 3A

NICS	HALKA (B)
NICS (O)	-1,0110
NICS (1)	-3,8133
NICS (1,5)	-3,4442
NICS (ZZ)	-5,0763

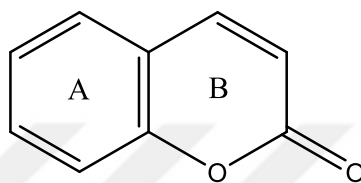
NICS	HALKA (A)
NICS (O)	-7,5924
NICS (1)	-10,3274
NICS (1,5)	-7,3635
NICS (ZZ)	-24,3933



CALISMA 3B

NICS	HALKA (B)
NICS (O)	-0,7630
NICS (1)	-3,6260
NICS (1,5)	-3,2772
NICS (ZZ)	-4,6057

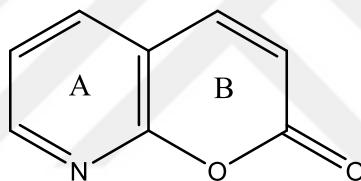
NICS	HALKA (A)
NICS (O)	-9,6755
NICS (1)	-10,8750
NICS (1,5)	-7,6887
NICS (ZZ)	-26,4311



CALISMA 4A

NICS	HALKA (B)
NICS (O)	0,1414
NICS (1)	-2,5941
NICS (1,5)	-2,2520
NICS (ZZ)	-3,4116

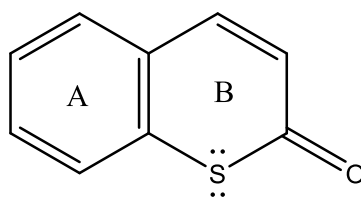
NICS	HALKA (A)
NICS (O)	-8,9371
NICS (1)	-10,3789
NICS (1,5)	-7,3500
NICS (ZZ)	-25,1009



CALISMA 4B

NICS	HALKA (B)
NICS (O)	-1,0536
NICS (1)	-3,5426
NICS (1,5)	-2,9164
NICS (ZZ)	-5,3511

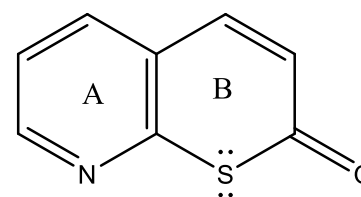
NICS	HALKA (A)
NICS (O)	-8,4609
NICS (1)	-10,4119
NICS (1,5)	-7,4209
NICS (ZZ)	-26,3833



CALISMA 5A

NICS	HALKA (B)
NICS (O)	-2,2780
NICS (1)	-3,7958
NICS (1,5)	-2,8642
NICS (ZZ)	-5,4159

NICS	HALKA (A)
NICS (O)	-7,7105
NICS (1)	-10,2640
NICS (1,5)	-7,2884
NICS (ZZ)	-25,1507

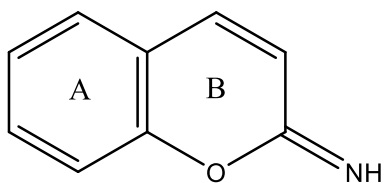


CALISMA 5B

NICS	HALKA (B)
NICS (O)	-1,6916
NICS (1)	-3,2438
NICS (1,5)	-2,5676
NICS (ZZ)	-4,1922



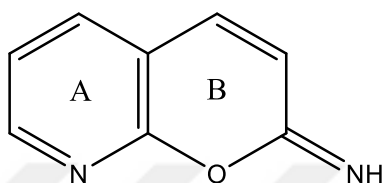
NICS	HALKA (A)
NICS (O)	-8,7980
NICS (1)	-10,1114
NICS (1,5)	-7,2603
NICS (ZZ)	-24,3503



CALISMA 6A

NICS	HALKA (B)
NICS (O)	1,9869
NICS (1)	-0,9669
NICS (1,5)	-1,2076
NICS (ZZ)	3,0206

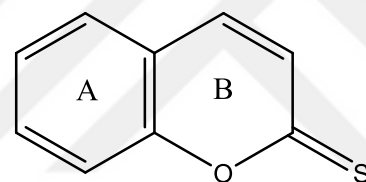
NICS	HALKA (A)
NICS (O)	-7,4019
NICS (1)	-9,3416
NICS (1,5)	-6,5439
NICS (ZZ)	-22,9382



CALISMA 6B

NICS	HALKA (B)
NICS (O)	1,7617
NICS (1)	-0,7865
NICS (1,5)	-1,1345
NICS (ZZ)	3,9136

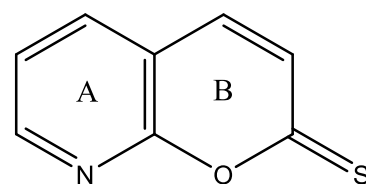
NICS	HALKA (A)
NICS (O)	-9,6535
NICS (1)	-11,3287
NICS (1,5)	-7,8619
NICS (ZZ)	-27,0244



CALISMA 7A

NICS	HALKA (B)
NICS (O)	0,8633
NICS (1)	-2,5564
NICS (1,5)	-2,5113
NICS (ZZ)	-2,0870

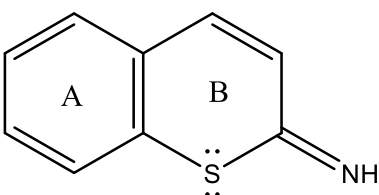
NICS	HALKA (A)
NICS (O)	-8,2704
NICS (1)	-10,5586
NICS (1,5)	-7,5194
NICS (ZZ)	-25,0950



CALISMA 7B

NICS	HALKA (B)
NICS (O)	0,9551
NICS (1)	-2,4604
NICS (1,5)	-2,3147
NICS (ZZ)	-2,5723

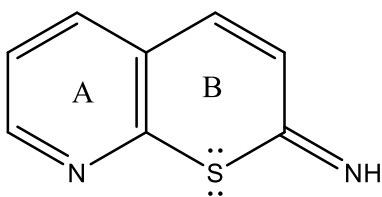
NICS	HALKA (A)
NICS (O)	-7,8177
NICS (1)	-9,9908
NICS (1,5)	-7,2343
NICS (ZZ)	-24,3700



CALISMA 8A

NICS	HALKA (B)
NICS (O)	-0,9629
NICS (1)	-1,8074
NICS (1,5)	-1,5609
NICS (ZZ)	1,1908

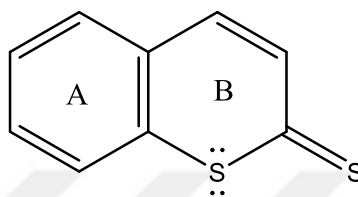
NICS	HALKA (A)
NICS (O)	-6,4415
NICS (1)	-9,5679
NICS (1,5)	-7,0212
NICS (ZZ)	-23,1240



CALISMA 8B

NICS	HALKA (B)
NICS (O)	-0,6396
NICS (1)	-1,8724
NICS (1,5)	-1,5235
NICS (ZZ)	1,0284

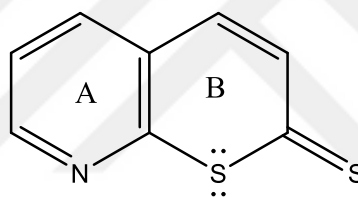
NICS	HALKA (A)
NICS (O)	-8,0587
NICS (1)	-10,2215
NICS (1,5)	-7,4981
NICS (ZZ)	-25,3057



CALISMA 9A

NICS	HALKA (B)
NICS (O)	-0,6166
NICS (1)	-2,9820
NICS (1,5)	-2,5541
NICS (ZZ)	-3,2841

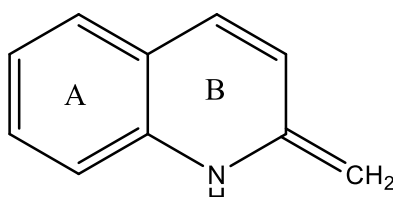
NICS	HALKA (A)
NICS (O)	-6,9217
NICS (1)	-10,0141
NICS (1,5)	-7,3201
NICS (ZZ)	-24,2426



CALISMA 9B

NICS	HALKA (B)
NICS (O)	-0,7543
NICS (1)	-3,0177
NICS (1,5)	-2,4879
NICS (ZZ)	-3,5379

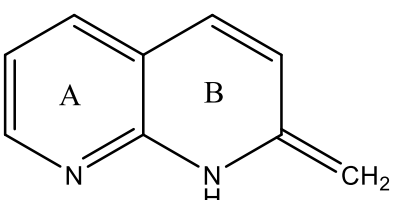
NICS	HALKA (A)
NICS (O)	-7,8666
NICS (1)	-9,2132
NICS (1,5)	-6,5905
NICS (ZZ)	-21,7846



CALISMA 10A

NICS	HALKA (B)
NICS (O)	2,5186
NICS (1)	0,3545
NICS (1,5)	-0,0811
NICS (ZZ)	7,3794

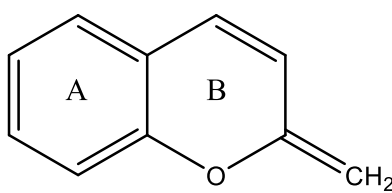
NICS	HALKA (A)
NICS (O)	-5,8854
NICS (1)	-8,3595
NICS (1,5)	-6,1339
NICS (ZZ)	-19,4074



CALISMA 10B

NICS	HALKA (B)
NICS (O)	2,9829
NICS (1)	0,5025
NICS (1,5)	-0,0080
NICS (ZZ)	7,5808

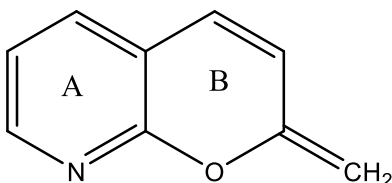
NICS	HALKA (A)
NICS (O)	-9,2777
NICS (1)	-9,8606
NICS (1,5)	-6,6350
NICS (ZZ)	-22,8632



CALISMA 11A

NICS	HALKA (B)
NICS (O)	3,5756
NICS (1)	0,9161
NICS (1,5)	0,2529
NICS (ZZ)	8,4577

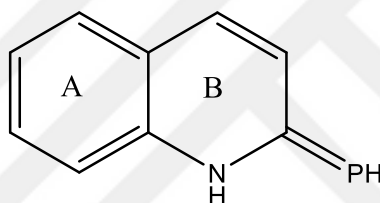
NICS	HALKA (A)
NICS (O)	-6,8686
NICS (1)	-9,1039
NICS (1,5)	-6,6226
NICS (ZZ)	-21,1771



CALISMA 11B

NICS	HALKA (B)
NICS (O)	3,8984
NICS (1)	0,8279
NICS (1,5)	0,0198
NICS (ZZ)	7,9420

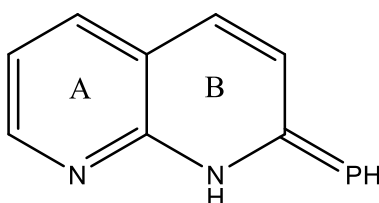
NICS	HALKA (A)
NICS (O)	-7,7353
NICS (1)	-9,4767
NICS (1,5)	-6,8359
NICS (ZZ)	-22,1881



CALISMA 12A

NICS	HALKA (B)
NICS (O)	1,7145
NICS (1)	-0,9814
NICS (1,5)	-1,1312
NICS (ZZ)	2,0324

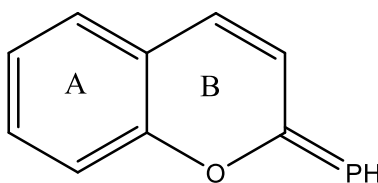
NICS	HALKA (A)
NICS (O)	-6,0039
NICS (1)	-8,8292
NICS (1,5)	-6,4162
NICS (ZZ)	-20,1337



CALISMA 12B

NICS	HALKA (B)
NICS (O)	2,2082
NICS (1)	-0,6851
NICS (1,5)	-0,8631
NICS (ZZ)	2,8885

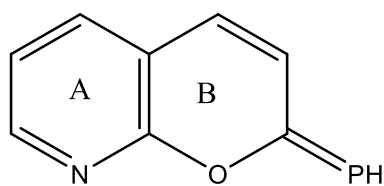
NICS	HALKA (A)
NICS (O)	-8,7784
NICS (1)	-10,0922
NICS (1,5)	-7,1318
NICS (ZZ)	-23,7217



CALISMA 13A

NICS	HALKA (B)
NICS (O)	3,3158
NICS (1)	-0,1024
NICS (1,5)	-0,6789
NICS (ZZ)	5,0363

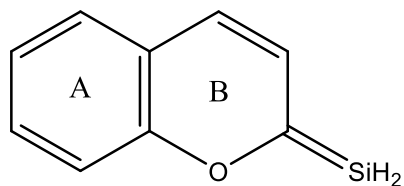
NICS	HALKA (A)
NICS (O)	-6,9574
NICS (1)	-9,6427
NICS (1,5)	-6,9057
NICS (ZZ)	-22,1979



CALISMA 13B

NICS	HALKA (B)
NICS (O)	3,7676
NICS (1)	0,2030
NICS (1,5)	-0,4635
NICS (ZZ)	5,9927

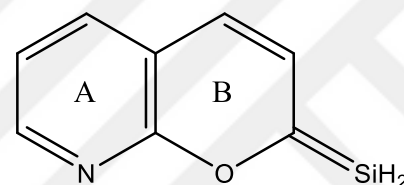
NICS	HALKA (A)
NICS (O)	-7,7243
NICS (1)	-9,4505
NICS (1,5)	-6,9369
NICS (ZZ)	-20,9418



CALISMA 14A

NICS	HALKA (A)
NICS (O)	5,9205
NICS (1)	2,5117
NICS (1,5)	1,0490
NICS (ZZ)	12,6846

NICS	HALKA (A)
NICS (O)	-5,9376
NICS (1)	-8,1417
NICS (1,5)	-5,7012
NICS (ZZ)	-19,1016



CALISMA 14B

NICS	HALKA (A)
NICS (O)	6,4171
NICS (1)	2,5663
NICS (1,5)	1,3185
NICS (ZZ)	12,7833

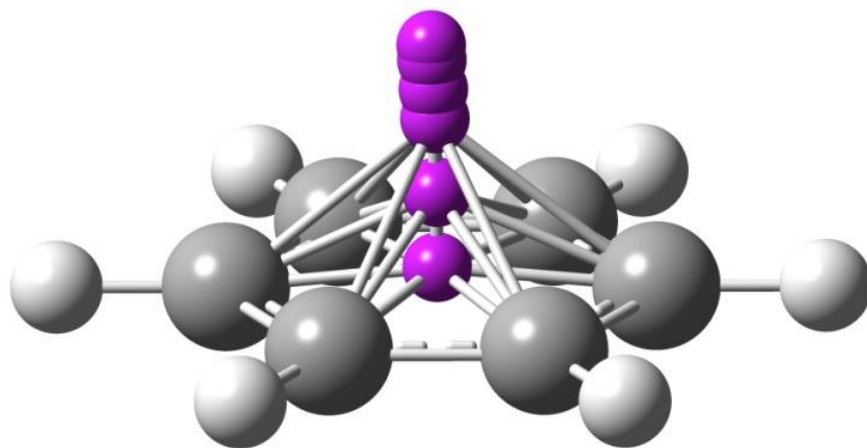
## 4. BÖLÜM

### TARTIŞMA

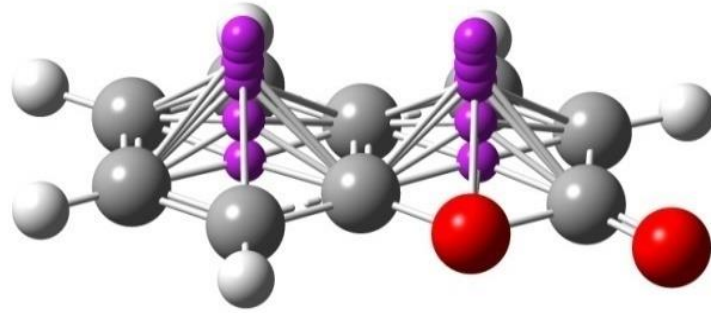
Aromatikliğini inceleyeceğimiz tek halkalı ve iki halkalı moleküllerin 5 farklı NICS değeri hesaplanmıştır. Bu değerler yeri geldikçe tartışılacaktır. Literatür verilerinden alınan bilgiler doğrultusunda tartışma sonuç kısmında moleküllerin aromatikliği NICS1 değeri ile yapılacaktır.

Tez çalışması üzerinde çalışılan bileşikler ve bu bileşiklerdeki halkalara ait NICS değerleri ve anlamları;

- 1) NICS 0 (Halkanın tam ortasında ve  $0 \text{ \AA}$  da yani diğer C atomları ile aynı düzlemde)
- 2) NICS 1 ( Halkanın tam ortasında ve  $0.5 \text{ \AA}$  da)
- 3) NICS 1 ( Halkanın tam ortasında ve  $1 \text{ \AA}$  da)
- 4) NICS 1.2 (Halkanın tam ortasında ve  $1.2 \text{ \AA}$  da)
- 5) NICS 1.4 (Halkanın tam ortasında ve  $1.4 \text{ \AA}$  da)
- 6) NICS 1.5 (Halkanın tam ortasında ve  $1.5 \text{ \AA}$  da)

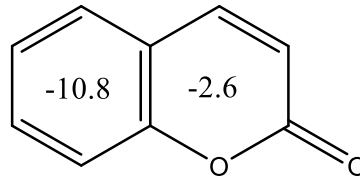


**Şekil 11.** Benzen Halkasında hesaplanmak istenen NICS değerlerinin sahip olduğu yerler



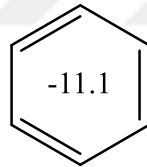
**Şekil 12.** Kromen Halkasında hesaplanmak istenen NICS değerlerinin sahip olduğu yerler

Bu tez kapsamında iki halkadan oluşan kromen molekülünün  $\alpha$  piron kısmında bulunan iki hetero atomun (oksijen atomlarının) farklı hetero atom olacak olan azot, sülfür, fosfor, silisyum ve karbon atomu ile değiştirilmesi sonucu yapıdaki aromatikliğin nasıl değiştiği incelenecek ve yorumlanacaktır. Buna göre; öncelikle kromen halkasının(ÇALIŞMA 4A) kendisine ait NICS1 değerlerini inceleyelim,

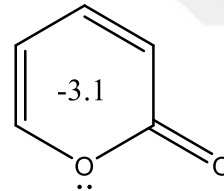


ÇALIŞMA 4A

Kromen halkasının benzen kısmının aromatikliği teorik olarak -10.8 olarak belirlenmiştir. Diğer halkası olan  $\alpha$  pironun aromatikliği -2.6 olarak belirlenmiştir. Bu değerleri daha net anlamak için benzen halkasını ve  $\alpha$  piron halkasının bağımsız olarak aromatikliklerine bakalım:



BENZEN



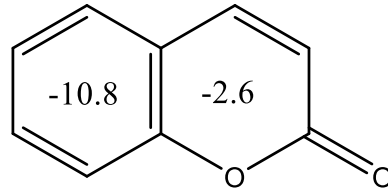
$\alpha$  piron

Benzenin teorik aromatikliği NICS1 -10.8 değeri ile tanımlanmaktadır.  $\alpha$ -pironun teorik aromatikliği NICS1 -3.1 ile tanımlanmaktadır. Bu değerler göre yukarıda önceden açıkladığımız kromen halkasındaki benzen ve  $\alpha$ -piron halkalarının aromatikliklerinin bağımsız halkalardaki aromatikliklere yakın olduğu, kromen halkasındaki benzenin aromatikliğinin 0.3 ppm lik bir azalma gösterdiğini piron halkasının aromatikliğinin de 0.5 ppm lik bir azalma gösterdiği gözlenmektedir.

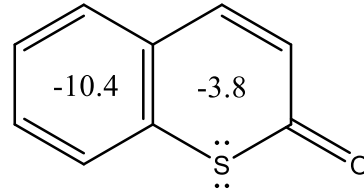
Bu verilere göre serbest olarak ya da tek halkalı olarak incelenen benzen ve  $\alpha$ -piron halkalarında bir birleşmeden sonra meydana gelen yeni sistemde(kromen) aromatikliğin keskin bir şekilde değişmediği gözlenmektedir.

Kromen halkasını inceledikten sonra tezimizin konusu olan hetero atomların değiştirilerek aromatikliğin ne ölçüde değiştiğini inceleyelim:

İlk değerlendirmemizi  $\alpha$ -pirondaki benzen halkasına komşu olan oksijen(O) atomunu kükürt(S) atomu ile değiştirerek yapalım:



CALISMA 4A



CALISMA 5A

Kükürt atomunun halkaya eklenmesi ile ÇALIŞMA 4A ya göre ÇALIŞMA 5A halkasında aromatikliğin -2.6 dan -3.8 e yükseldiği gözlenmektedir. Bu değerler benzen halkasının aromatikliğine göre her ne kadar düşük olsa da yine de bir aromatikliği ifade etmektedir.

Kükürt atomunun oksijen ile yer değiştirilmesi sonucu artan aromatikliği şu şekilde ifade edebiliriz;

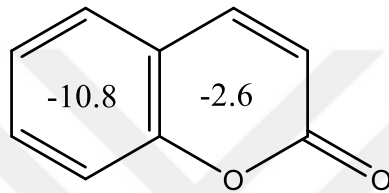
$\alpha$ -piron iskeletinde aromatikliği sağlayan oksijen atomu üzerindeki ortaklaşmamış bir elektron çifti, komşu benzen halkasındaki bir  $\pi$  bağı, halkanın kendine ait karbonil grubuna komşu olan bir  $\pi$  bağı ve karbonil grubunun karbon atomundaki  $sp^2$  hibritleşmesinden kaynaklı ortaya çıkan  $\pi$  bağıdır.

$\alpha$ -piron halkasında yukarıda verilen ifadeyle, halka etrafında 6  $\pi$  elektronu dolaşmaktadır yani delokalize olmaktadır. 6 elektron halkadaki her bir atomun üzerinde bir  $\pi$  orbitali olmasından dolayı halka etrafında kolaylıkla delokalize olabilmektedir. Bu halkanın aromatikliğinin komşu benzen halkasından daha düşük çıkmasını şöyle ifade edebiliriz;

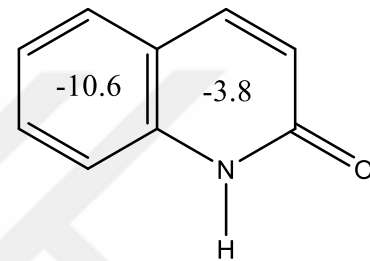
Halka içindeki hetero atom üzerindeki elektronlar hetero atomun elektronegativitesinden dolayı halkaya kolaylıkla verilemez. Diğer taraftan benzen komşuluğundan dolayı ortak kullanılan  $\pi$  bağındaki elektronlar benzen halkası tarafından da delokalize edilmektedir. Son olarak halkaya bir  $\pi$  bağı sağlayarak delokalizasyonu tamamlayan karbonil grubu karbonunun halkaya kısmen de olsa elektron sağlamasıdır.



Kükürt atomunun aromatikliği artırma etkisine geri dönersek, Kükürt atomu oksijen atomundan daha az elektronegatiflik değerine sahiptir. Bu sebeple de halkanın aromatikliğini arttırmak için oksijen atomundan daha fazla elektron takviyesi yapar. Bu durum halkadaki delokalize olan elektron yoğunluğunu artırır. Sonuçta da aromatiklikte artış gözlenir.



CALISMA 4A



CALISMA 1A

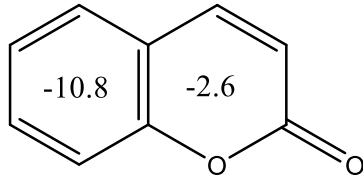
ÇALIŞMA 4A molekülünde, halka içerisindeki benzene komşu heteroatom olan oksijen(O) atomunun azot(N) atomu ile değiştirildiğinde meydana gelecek aromatiklik değişimini inceleyelim:

Hesapladığımız NICS1 değerlerine göre ÇALIŞMA 1A halkasındaki benzen halkasının aromatikliği -10.6, piridinon halkasındaki aromatiklik -3.8 olarak belirlenmiştir.

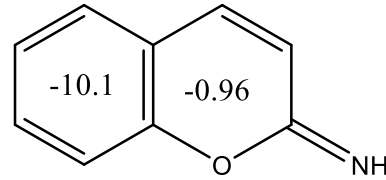
Kromen halkasına göre hetero atom içeren halkada aromatikliğin arttığı gözlenmiştir. Bunun nedeni daha önce de ifade ettiğimiz gibi oksijen atomundan daha az elektronegatif olan bir atomun bağlanmasından dolayı olabileceğidir. Diğer taraftan ÇALIŞMA 1A molekülündeki benzen halkasının aromatikliğinin kromene(ÇALIŞMA 4A) göre 0.2 ppm daha az olduğu gözlenmiştir. Bu durumda heteroatom içeren halkanın aromatikliğinin artması komşu benzen halkasında aromatikliği azalttığı ifadesi kullanılabilir. Bunun teorik olarak açıklaması yapılabilir;

ÇALIŞMA 1A'daki heteroatom değişiminden dolayı halkadaki elektron yoğunluğunun artması benzende az da olsa elektron yoğunluğunun azalmasına neden olmuştur. Çünkü halkaların birleşmesinden dolayı ortaklaşa kullandıkları bir  $\pi$  bağı bulunmaktadır. ÇALIŞMA 1A'daki piridinon halkasının elektron

yoğunluğunun artması, ortak  $\pi$  bağına göre daha fazla delokalize edecektir. Bu durumda benzen halkasında bir aromatiklik değerlerinde düşme gözlenmesi mümkündür.



CALISMA 4A



CALISMA 6A

Yukarıda yaptığımız hesaplamalarda kromen halkasında bulunan heteroatomlardan aromatik halkaya komsu olan atomun değiştirilmesi ile aromatikliğin azalıp arttığı incelenmiştir. Bu incelenme sonucunda oksijen, azot, kükürt, fosfor ve silisyum atomları kullanılmıştır. Tezimizin araştırma konusu olan kromen halkasındaki değişiklikten dolayı aromatik halkaya komsu olan oksijen atomu sabit tutularak piron halkasındaki karbonil grubundaki heteroatomun değişikliğinin aromatikliğe etkisi incelenecektir.

Buna göre;

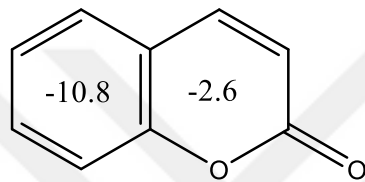
Kromen halkasının karbonil grubundaki oksijen atomu (-NH) grubu ile değiştirilmiştir. Bu değişiklik neticesinde ÇALIŞMA 6A molekülü elde edilmiştir. Bu molekül gerekli teorik hesaplamalar sonucunda NICS değerleri elde edilmiştir. Elde edilen NICS1 değerlerine göre ÇALIŞMA 6A molekülünde benzen halkasında temel alınan moleküle göre (ÇALIŞMA 4A), aromatikliğin azaldığı gözlenmektedir. Benzen halkasının dışında ÇALIŞMA 6A molekülündeki diğer halkada da aromatikliğin ciddi bir şekilde düştüğü görülmektedir. Buradaki aromatiklik düşüşünü şu şekilde izah edebiliriz:

Piron halkası hâlihazırda aromatikliği sağlayacak  $6\pi$  elektronuna sahiptir. Bu  $6\pi$  elektronu her atomdaki  $\pi$  orbitallerinden dolayı halka içerisinde delokalize olmaktadır. Halka içerisinde delokalize olan  $6\pi$  elektron yoğunluğunun azalması veya artması ile ortaya çıkacak değişiklik aromatikliği artan veya azalan yönde etkileyecektir. Literatürden bilindiği üzere bir halkada diğer aromatiklik şartları sağlanması halinde  $(4n + 2)\pi$  elektronuna sahip bir sistem aromatik olarak nitelendirilmektedir. Aromatiklik şartları sağlanan ve  $(4n)\pi$  elektronuna sahip bir sistem antiaromatiktir.

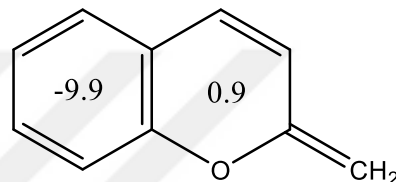
Bu bilgiler ışığında ÇALIŞMA 4A molekülünde karbonil grubundaki oksijen atomu yerine ÇALIŞMA 6A da (-NH) grubu getirilerek ÇALIŞMA 4A molekülüne göre elektronegativitesi daha az olan bir atom yerleştirilmiştir. Bundan dolayı karbonil grubundaki delokalizasyona katkı sağlayan  $\pi$

orbitallerine oksijen atomuna göre daha fazla elektron yoğunluğu sağlanmıştır. Bu orbitaldeki elektron yoğunluğunun artması halkanın elektron yoğunluğunun artmasına sebep olmaktadır.

Bu artış molekülde antiaromatikliğe-nonaromatikliğe sebebiyet verebileceği için NICS1 değeri sayısal olarak sıfır(0) a yaklaşan bir değer olarak gözlenmiştir. Bu molekül için sonuç olarak piron halkasındaki NICS1 değeri -2.6 ppm den -0.96 ppm e düşüş göstermiştir.



CALISMA 4A



CALISMA 11A

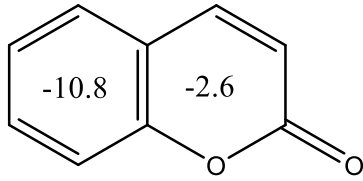
ÇALIŞMA 4A molekülünde karbonil grubundaki oksijen(O) atomu yerine daha az elektronegatiflik değerine sahip olan karbon(C) atomu konularak her iki halkada oluşan aromatiklik değerlerini inceledik.

Buna göre;

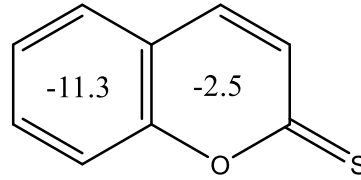
Yapılan bu değişiklik ile elektronegatiflik değeri az olan karbon atomunun, halka üzerinde elektron yoğunluğunu artırıcı yönde etki yaptığı gözlenmiştir. Karbon atomunun karbonil grubundaki delokalizasyona katkı sağlayan  $\pi$  orbitallerine oksijen atomuna göre daha fazla elektron yoğunluğu sağlanmıştır. Bu orbitaldeki elektron yoğunluğunun artması  $(4n + 2)\pi$  elektron yoğunluğunda bir artışa sebep olmaktadır. Bu artış molekülde antiaromatikliğe sebebiyet verebileceği için NICS1 değeri sayısal olarak sıfır(0) a yaklaşan bir değer olarak gözlemlenmiştir. Bu molekül için NICS1 değeri tezimizi doğrulayacak şekilde -2,6 ppm den +0.9 ppm e düşmüştür.

Öte yandan karbon atomunun sağladığı elektron yoğunluğu, piron halkası üzerinde de bir elektron yoğunluğu artışına neden olmuştur. Elektron yoğunluğundan kaynaklanan bu artış sebebi ile piron halkası antiaromatik değer kazanmıştır. Bundan dolayı komşusu olan benzen halkasında elektron yoğunluğunun azalmasına sebep olduğu düşünülmektedir. Bu da benzen halkasının aromatiklik değerinin azalmasını gerektirmektedir. Ölçülen değer göz

önüne alındığında benzen halkasının aromatikliğinin bu etki ile azaldığı gözlemlenmiştir. Benzen halkasındaki NICS1 değeri -10.8 ppm den -9.9 ppm şeklinde düşüş göstererek tezimizi doğrulamıştır.



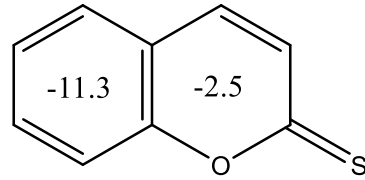
CALISMA 4A



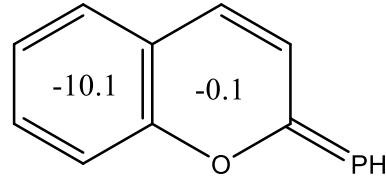
CALISMA 7A

ÇALIŞMA 4A molekülündeki  $\alpha$ -piron halkasındaki karbonil grubuna bağlı oksijen(O) atomu yerine elektronegatiflik değeri daha az olan sülfür(S) atomu bağlayarak halka içindeki elektron yoğunluğundan kaynaklı aromatik karakter üzerindeki değişimi inceledik;

Elde ettiğimiz değerlere göre sülfür atomu  $\alpha$ -piron halkasında var iken aromatiklik değeri NICS1 -2.5 olarak hesaplanmıştır. Elektronegativite farkına bakıldığında ÇALIŞMA 7A molekülünde  $\alpha$ -piron halkasındaki aromatikliğin düşmesi beklenirdi fakat konunun başında da ifade ettiğimiz gibi periyotlar arası geçişte elektronegativite farkını kullanarak NICS değerlerini yorumlamanın doğru olmayacağı anlaşıldı. Bu nedenle de 2. Periyottaki atom değişimi ile 3. Periyottaki atom değişiminin kendi aralarında kıyas yapılması daha doğru olacaktır. 2. Periyotta C,N,O ya doğru elektronegativite artıyor buna bağlı olarak da aromatikliğin arttığı görülüyor. 2. Periyoda göre bu durum elektronegativite farkı ile açıklanabilir.



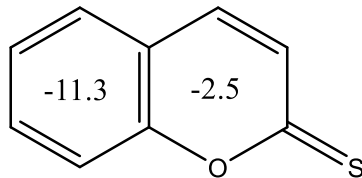
CALISMA 7A



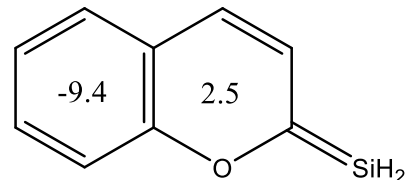
CALISMA 13A

7A molekülündeki  $\alpha$ -piron halkasındaki karbonil grubuna bağlı sülfür(S) atomu yerine elektronegatiflik değeri daha az olan fosfor(P) atomu bağlayarak halka içindeki elektron yoğunluğundan kaynaklı aromatik karakter üzerindeki değişimi inceledik;

Elde ettiğimiz değerlere göre fosfor atomu  $\alpha$ -piron halkasında var iken aromatiklik değeri NICS1 -0.1 olarak hesaplanmıştır. Bu değer sülfür atomunun elektronegativitesine kıyasla doğru bir sonuçtur.



CALISMA 7A



CALISMA 14A

7A molekülünde karbonil grubundaki sülfür(S) atomu yerine daha az elektronegatiflik değerine sahip olan silisyum(Si) atomu konularak her iki halkada oluşan aromatiklik değerlerini inceledik.

Dolayısıyla;

Yapılan bu değişiklik ile elektronegatiflik değeri az olan silisyum atomunun, halka üzerinde elektron yoğunluğunu artırıcı yönde etki yaptığı gözlenmiştir. Silisyum atomunun karbonil grubundaki delokalizasyona katkı sağlayan  $\pi$  orbitallerine sülfür atomuna göre daha fazla elektron yoğunluğu sağlanmıştır. Bu orbitaldeki elektron yoğunluğunun artması halka içersindeki elektron yoğunluğunda ciddi bir artışa sebep olmaktadır. Bu artış molekülde

antiaromatikliğe sebebiyet verebileceği için NICS1 değeri sayısal olarak pozitif yönde artan bir değer olarak gözlemlenmiştir. Bu molekül için NICS1 değeri tezimizi doğrulayacak şekilde -2,6 ppm yerine +2.5 ppm olarak ölçülmüştür.

Ayrıca silisyum atomunun sağladığı elektron yoğunluğu, piron halkası üzerinde bir elektron yoğunluğu artışına neden olmuştur. Elektron yoğunluğundan kaynaklanan bu artış sebebi ile piron halkası antiaromatik değer kazanmıştır. Bundan dolayı komşusu olan benzen halkasında elektron yoğunluğunun azalmasına sebep olduğu düşünülmektedir. Bu da benzen halkasının aromatiklik değerinin azalması gerektirmektedir. Ölçülen değer göz önüne alındığında benzen halkasının aromatikliğinin bu etki ile azaldığı gözlemlenmiştir. Benzen halkasındaki NICS1 değerleri -10.8 ppm den -9.4 ppm şeklinde düşüş göstererek tezimizi doğrulamıştır.

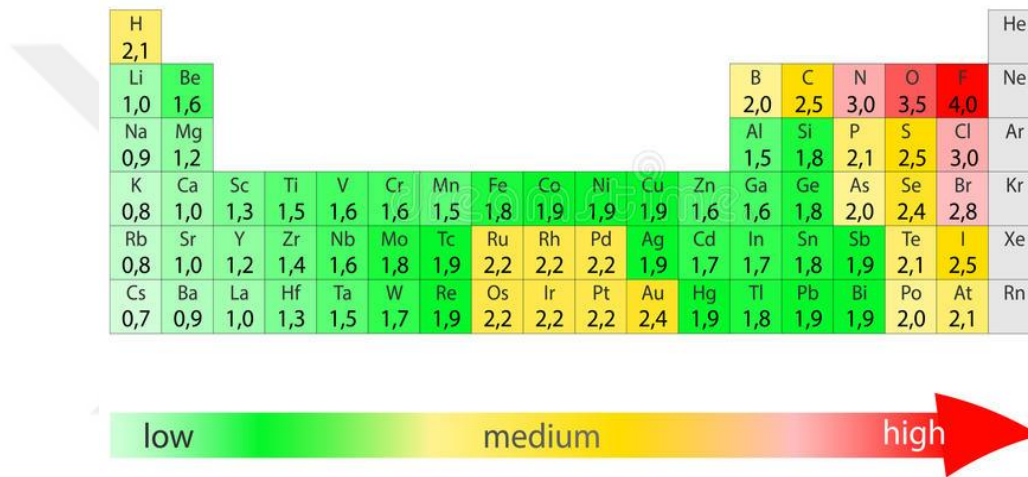


## 5. BÖLÜM

### SONUÇ

Bilindiği üzere periyodik tablo üzerindeki elementlerin elektronegatiflik değerleri aynı grupta yukarı doğru, aynı periyotta ise sağa doğru gidildikçe artar. Bu durum şekil 13'de belirtilmektedir.

## ELECTRONEGATIVITY



Şekil 13. Periyodik tabloda elektronegatifliğin değişimi

Tezimizde, elektronegatifliğin aromatik halka üzerindeki etkilerini, NICS modellemesi yardımıyla 2. ve 3. Periyottaki seçili elementleri(C, N, O ve Si, P, S) aromatik halkaya ve aromatik halkaya bağlı karbonil gruba bağlayarak inceledik.

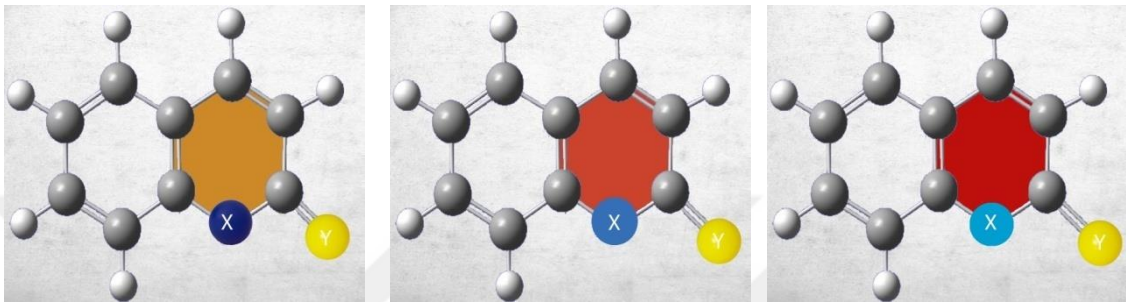
Elde edilen sonuçları genel anlamda ifade etmeye çalıştığımız şekil 14 ve şekil 15'e bakarken;

Halka içersindeki aromatikliği kırmızının tonları olarak ifade ettiğimizde, rengin açılmasını aromatikliğin azalması olarak yorumlayabiliriz.

Hetero atomun elektronegatifliğini mavinin tonları olarak ifade ettiğimizde, rengin açılmasını elektronegatifliğin diğer elementlere göre düşük olduğu şeklinde yorumlayabiliriz.

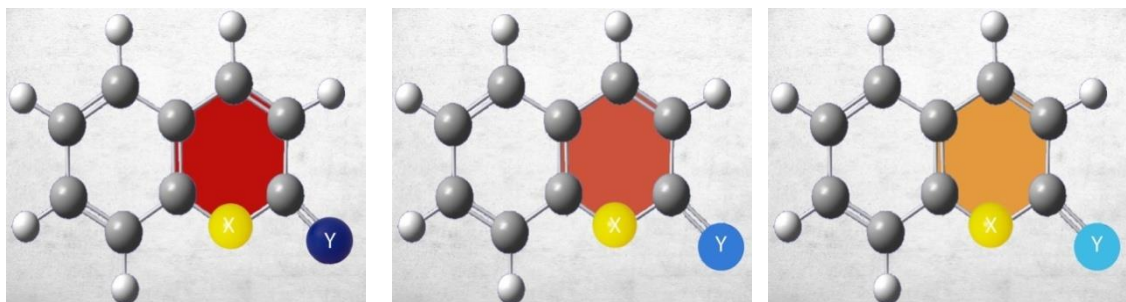
Bu incelemeler sonucunda, aşağıdaki şekillerde de belirtildiği gibi, aromatiklik değerlerindeki değişiklikler şu şekilde ortaya çıkmıştır.

1) Aromatik halkaya bağlanan hetero atomun elektronegatifliği arttıkça halka içersindeki elektron yük yoğunluğunun azaldığı görülmektedir. Bu durum ise halka aromatikliğini azaltacak yönde etki etmiştir. (Şekil 14)



Şekil 14. Halkaya bağlı heteroatomun aromatikliğe etkisi

2) Aromatik halkadaki karbonil gruba bağlı atomun elektronegatiflik değeri azaldıkça halkaya bağlı karbonil grubu üzerindeki elektron yük yoğunluğu artacaktır ki bu da halkanın aromatikliğini azaltacak yönde etki etmiştir. (Şekil 15)



Şekil 15. Halkadaki karbonil gruba bağlı heteroatomun aromatikliğe etkisi



## KAYNAKÇA

- Balaban, A. T., Schleyer, P. R., Rzepa, H. S., Crocker, Armit and Robinson. (2005). Begat the six aromatic electrons. *Chem. Rev.*, 105: 3436-3447.
- Beşergil, B., (2015). Proton NMR. [http://www.bayar.edu.tr/besergil/5\\_nmr\\_tanimlar.pdf](http://www.bayar.edu.tr/besergil/5_nmr_tanimlar.pdf), Erişim tarihi: 03.09.2017.
- Boldyrev, A. I., Wang, L. S., (2005). All-metal aromaticity and antiaromaticity. *Chem Rev.*, 105: 3716–3757.
- Cyranski, M. K., Krygowski, T.M., Wisiorowski, M., van Eikema Hommes, N. J. R., Schleyer, P. v. R., (1996). Global and local in porphyrins: An analysis based on molecular geometries and nucleus-independent chemical shifts. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37: 1/2.
- Elvidge, J. A., Jackman, L. M., (1961). Studies of aromaticity by nuclear magnetic resonance spectroscopy. Part I. 2-Pyridones and related systems. *Journal of the Chemical Society*, DOI: 10.1039/JR9610000859: 859-866.
- Erdik, E., (1998). Organik kimyada spektroskopik yöntemler, *Denel Organik Kimya*, 205-507. Ankara: Gazi Kitabevi.
- Fessenden, R. J., Fessenden, J. S., Marshall, W. L., (2001). Aromatiklik ve benzen; elektrofilik aromatik yer değiştirme, *Organic Chemistry* (Editor: Tahsin Uyar), 485. Ankara: Güneş Kitapevi, ISBN 975-8531-01-8.
- Fleming, j., (1976). Frontier orbitals and organic chemical reactions. *Wiley*, 249.
- Glossman-Mitnik, D., (2001). Mol. Struc, *Theochem*, 549: 285-288.
- Glukhovtsev, M. N., (1997). Aromaticity today: energetic and structural criteria. *J. Chem. Educ.*, 74: 132.

- Hart, H., Craine, L. E., Hart, D. J., Hadad, C. M., (2011). Aromatik bileşikler, *Organic Chemistry* (Editor: T. Uyar., R. İnam) 122-123. Ankara: Palme Yayıncılık.
- Jiao, H., Schleyer, P. R., (1998). Aromaticity of pericyclic reaction transition structures: magnetic evidence . *J. Phys. Org. Chem.*, 111: 655.
- Katritzky, A. R., Jug, K., Oniciu, D.C., (2001). Quantitative measures of aromaticity for mono-, bi-, and hexaatomic 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). *Fulven türevlerinin aromatikliğinin NICS yöntemi ile araştırılması*. Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul: Basılmamış yüksek lisans tezi.
- Kiran, B., Nguyen, M. T., (2002). Density functional studies on N-fused porophrin, electronic and metal binding properties. *Journal of Organometallic Chemistry*, 643-644: 265-271.
- 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). 1,3,4-tiadiazol-2-tion ve oksijenli türevlerinin aromatikliklerinin araştırılmasında dft hesaplamaları ve temel bileşen analizi . *Tetrahedron*, 52/30: 10225-10264.
- Lardin, H. A., Squires, R. R., Wenthold, P.G. (2001). Determination of the electron affinities of  $\alpha$ -and  $\beta$ -naphthyl radicals using the kinetic method with full entropy analysis . *J. Mass Spectrom.*, 36: 607.
- Lin, H., Wu, D., Liu, Jia D., (2008). Theoretical study on molecular structures, intramolecular proton transfer reaction, and solvent effects of 1-phenyl-3-

methyl-4-(6-hydro-4-amino-5-sulfo-2,3-pyrazine)-pyrazole-5-one. *Journal of Molecular Structure(Theochem)*, 850: 32-37.

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

Patchkovskii, V., Thiel, W., (2002). Nucleus-independent chemical shifts from semiempirical calculations . *J. Mol. Model.*, 6: 67.

Schleyer, P. R., Kiran, B., Simion, D. V., Sorensen, T. S., (2000). Does Cr(CO)<sub>3</sub> Complexation Reduce the Aromaticity of Benzene? . *J. Am. Chem. Soc.*, 122: 510.

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)*. 84, 620-651. İstanbul: Literatür Yayıncılık

Subramanian, G., Schleyer, P. v. R., Jiao, H., (1996). Are the most stable heterobicycles the most aromatic?, *Angew. Chem. Int. Engl.*, 35: 22.

Tunç, F., (2013). *Aromatik ve antiaromatik bileşikler arasındaki farklar*. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta: Basılmamış yüksek lisans tezi.

Yelekçi, K., (1991). Nükleer magnetik rezonans spektroskopisi, 2. *Modern Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi ve Uygulamaları*, 516.

Quinonero, D., Garau C., Frontera A., Ballester P., Costa, A., Deya, P. M., (2002). Quantification of aromaticity in oxocarbons: the problem of the fictitious “nonaromatic” reference system . *Chem. Eur. J.*, 8: 433.

## ÖZ GEÇMİŞ

1980 yılında, Van/Merkez'de doğdu. İlköğretimini Şehit İbrahim Karaođlan Ođlu İlköğretim okulunda bitirdi. Daha sonra Van Atatürk Lisesi'nde orta öğretimini tamamlayarak ve 2000 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü okudu. 2005 yılından itibaren MEB bünyesinde ücretli öğretmenlik ve özel öğretim kurumlarında öğretmenlik yaptı. Daha sonra 2015 yılında Yüzüncü Yıl Üniversitesi/Eğitim Bilimleri Enstitüsü/Fen Bilgisi Eğitimi Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. 2018 yılında yüksek lisans eğitimini tamamladı.

Evli ve bir kız çocuđu sahibi.



YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
Eğitim Bilimler Enstitüsü

LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
Eğitim Bilimler Enstitüsü

13.08/2018

Tez Başlığı / Konusu

Kromen Halkarındaki Heteroatom Değişikliğinin, Halkenin  
Aromatizliğine Etkisi: NICS Modellenmesi

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam ...61... sayfalık kısmına ilişkin, 13.08/2018 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından turnitlin intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 7 (yedi) 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 kelimededen 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 İnceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içemediğini; 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.

13.08/2018  
Mehmet Salih İSILPAR  
Adı, Soyadı, İmza

Adı Soyadı : Mehmet Salih İSILPAR  
Öğrenci No : 159401030  
Anabilim Dalı : Ortaöğretim Fen ve Matematik Eğitimi  
Programı : Kimya Eğitimi  
Statüsü : Y. Lisans  Doktora

DANISMAN  
Doç. Dr. HANİ GENS  
13.08/2018

