

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**VA VE VIA GRUBUNDAKİ ELEMENTLERİN
HOMHED YAPISAL AROMATİKLİK İNDİSİ
PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ**

Elif ÖZKAN

Nisan, 2016
İZMİR

VA VE VIA GRUBUNDAKİ ELEMENTLERİN HOMHED YAPISAL AROMATİKLİK İNDİSİ PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Elif ÖZKAN

Nisan, 2016

İZMİR

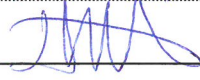
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

ELİF ÖZKAN, tarafından ÖĞR.GÖR.DR. HANDE KARABIYIK yönetiminde hazırlanan “VA VE VIA GRUBUNDAKİ ELEMENTLERİN HOMHED YAPISAL AROMATİKLİK İNDİSİ PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

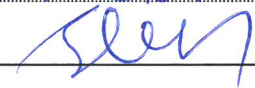


Öğr.Gör.Dr. Hande KARABIYIK


Yönetici

Doç. Dr. İsmail Akıncı


Jüri Üyesi

Doç. Dr. Senem KARAHAN


Jüri Üyesi


Prof. Dr. Ayşe OKUR
Müdür
Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında beni yönlendiren, karşılaştığım zorlukları bilgi ve tecrübesiyle aşmamda yardımcı olan değerli danışman hocam Sayın Öğr. Gör. Dr. Hande KARABIYIK'a gösterdiği ilgi ve içtenlikten dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam sırasında yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Sayın Yard.Doç.Dr. Muhittin AYGÜN, Sayın Doç.Dr. Hasan KARABIYIK ve Sayın Araş.Gör. Resul SEVİNÇEK'e ,

Yakın dostluğu ve manevi desteklerinden dolayı sevgili Merve İzmirli'ye,

Ayrıca bu günlere gelmemi sağlayan, bana her konuda yardımcı olan, eğitim hayatım boyunca beni bir adım ileriye taşımak için emek veren, maddi manevi desteğini esirgemeyen, sevgi ve desteklerini daima arkamda hissettiğim sevgili babama, sevgili anneme ve kardeşlerime, her zaman yanımda olup beni destekleyen sevgili eşime,

Teşekkürlerimi sunarım.

Elif ÖZKAN

VA VE VIA GRUBUNDAKİ ELEMENTLERİN HOMHED YAPISAL AROMATİKLİK İNDİSİ PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ

ÖZ

Bu tez çalışmasında VA (pniktojen) ve VIA (kalkojen) grubundaki elementleri içeren heterohalkalı moleküllerin aromatikliği, geometriye dayalı yapısal aromatiklik indisi π -Elektron Delokalizasyonunun Harmonik Osilatör Modeli (HOMHED) kullanılarak incelenmiştir.

Yalnızca bir kaç elementle sınırlı olan HOMHED hesaplamasında kullanılan parametrizasyon şeması pniktojen ve kalkojen grubu elementleri fosfor, arsenik, selenyum ve tellür içerecek şekilde genişletildi. HOMHED indisi hesaplamasında kullanılan normalizasyon sabitleri pniktojen grubu ve kalkojen grubu içeren dibenzofuran-benzeri ve karbazol-benzeri heterohalkalı moleküler iskeletlerin aromatikliğini belirlemek için elde edildi. Cambridge Kristalografik Veri Merkezi (CCDC) ConQuest yazılımı aracılığı ile elde edilen bağ uzunlukları ve yeni sabitler kullanılarak bileşiklerin ortalama HOMHED değerleri hesaplandı. Pniktojen grubu içeren moleküler iskeletlerdeki iki komşu benzen halkasının aromatikliğindeki farklılıkların kalkojen grubu içeren moleküler iskeletlerdekinden daha belirgin olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, incelenen moleküler iskeletlerdeki beş-üyel ve altı-üyel halkaların aromatikliğinin birbirinden bağımsız ele alınabileceği görülmüştür.

Anahtar kelimeler : Aromatiklik, pniktojen, heterohalkalılar, HOMHED, kalkojen, π -elektron delokalizasyonu

DETERMINATION OF HOMHED STRUCTURAL AROMATICITY INDEX PARAMETERS OF ELEMENTS IN GROUP-15 AND GROUP-16

ABSTRACT

In this thesis, aromaticities of heterocyclic molecules including elements in group-15 and group-16 were investigated using geometry-based structural aromaticity index, Harmonic Oscillator Model for Heterocycles with π -electrons delocalization (HOMHED).

Parameterization scheme used in the calculation of HOMHED index which is restricted to only a few elements was extended so as to cover pnictogen and chalcogen group elements, phosphorus, arsenic, selenium and tellurium. Normalization coefficients used in the calculation of HOMHED index were obtained to determine aromaticities of dibenzofuran-like and carbazole-like heterocyclic molecular skeletons bearing pnictogen and chalcogen groups. Average HOMHED values of compounds using bond lengths retrieved from Cambridge Crystallographic Data Centre via ConQuest software and novel coefficients were calculated. It was observed that differences in aromaticities of two flanking benzenes in the molecular skeletons including pnictogens are more pronounced than those of molecular skeletons including chalcogens. Additionally, it was recognized that aromaticity of five-membered and six-membered rings in the considered skeletons can be independently treated from each other.

Keywords: Aromaticity, pnictogen, heterocycles, HOMHED, chalcogen, π electrons delocalization

İÇİNDEKİLER

Sayfa

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZ.....	iv
ABSTRACT	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
TABLolar LİSTESİ	ix
BÖLÜM BİR–GİRİŞ	1
1.1 Aromatiklik.....	1
1.2 Benzenin Yapısı ve Özellikleri.....	2
BÖLÜM İKİ–AROMATİKLİK ÖLÇÜTLERİ	7
BÖLÜM ÜÇ– GEOMETRİYE DAYANAN AROMATİKLİK İNDİSLERİNİN KRONOLOJİK İNCELENMESİ.....	11
3.1 Julg İndisi: Aj (1967).....	12
3.2 Aromatikliğin Harmonik Osilatör Modeli: HOMA (1993).....	13
3.3 π -Elektron Delokalizasyonunun Harmonik Osilatör Modeli: HOMED (2007).....	14
3.4 Heterohalkalı Elektron Delokalizasyonun Harmonik Osilatör Modeli: HOMHED (2012).....	16
3.5 HOMHED İndisi Parametrizasyonunun Ayrıntıları	18
3.5.1 HOMHED Parametreleri	18
3.5.2 HOMA Türevi Aromatiklik İndislerinin Karşılaştırılması.....	21

**BÖLÜM DÖRT –VA VE VIA GRUBU ELEMENTLERİ İÇİN HOMHED
PARAMETRİZASYONU 25**

4.1 Kristalografik Veri Tabanı Taraması 27

4.2 HOMHED Parametrizasyonu 29

**BÖLÜM BEŞ–KARBAZOL VE DİBENZOFURAN TİPİ MOLEKÜLLERİN
AROMATİKLİKLERİNİN İNCELENMESİ 34**

BÖLÜM ALTI–SONUÇLAR VE TARTIŞMA..... 43

KAYNAKLAR..... 44

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1 Benzenin Kekulé yapıları.....	2
Şekil 1.2 Benzen molekülünün orbital yapısı	3
Şekil 1.3 Benzenin pi-orbitalleri ve rezonans yapısı.....	4
Şekil 1.4 Naftalin ve antrasenin kimyasal çizimleri.....	5
Şekil 4.1 Tez çalışmasında ele alınan moleküler iskelet yapısı	27
Şekil 5.1 Deneysel geometrilere hesaplanmış benzenoid hidrokarbonlar için HOMA değerleri.....	39



TABLULAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1 Doğrusal poliasenlerde moleküler aromatikliğin ölçümü için A seti ve B seti indisleri	8
Tablo 3.1 HOMED işleminde uygulanan referans bağ uzunlukları ^a	16
Tablo 3.2 Tablo 3.1' deki bağ uzunluklarına dayanarak elde edilen halkalardaki çift ve tek sayılı bağların normalizasyon sabiti değerleri	16
Tablo 3.3 HOMHED İndisi için Parametreler	17
Tablo 3.4 HOMHED için önerilen parametreler.....	19
Tablo 3.5 HOMA ve HOMHED hesaplamalarından belirlenen Rd ve Rs bağ uzunluğu aralığı.....	20
Tablo 3.6 Rd, Rs ve R_{opt} ' dan hesaplanan ampirik sabit	21
Tablo 3.7 R_{opt} için rHOMA, HOMED ve HOMHED ve aromatik bileşiklerin bağ uzunlukları.....	23
Tablo 3.8 Beş ve altı üyeli heterohalkalılarda rHOMA ve HOMHED ortalamaları	23
Tablo 4.1 Tez çalışmasında incelenen molekül grupları.....	27
Tablo 4.2 C–VA and C–VIA grubu bağları için HOMHED indisi hesaplamasında kullanılmak için önerilen deneysel normalizasyon sabitleri	31
Tablo 5.1 CSD'den alınan Karbazol-benzeri ve Dibenzofuran-benzeri moleküler iskeletlerin ortalama HOMHED değerleri	36
Tablo 5.2 Herhangi bir grup eklenmemiş merkezi beş-üyeli halkaların ve serbest formlarının HOMHED değerleri	37

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

Geleneksel anlamda aromatiklik “benzen ile temsil edilen bir kimyaya sahiptir” şeklinde ifade edilebilir. Halkalı bir konjuge moleküler yapı (delokalizasyon nedeniyle), farazi lokalize yapıya (örneğin Kekulé yapısı) göre daha büyük kararlılığı olan aromatik bir karaktere sahiptir. Eğer yapı, farazi klasik bir yapıdan daha yüksek enerjili, başka bir deyişle daha az kararlı ise bu moleküler yapı “antiaromatik” olarak tanımlanır. Bu bölümde aromatiklik kavramına kısaca değinilecektir.

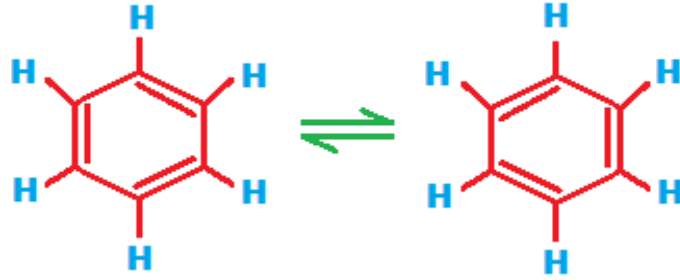
1.1 Aromatiklik

Aromatiklik, modern organik kimyadaki en önemli kavramlardan biridir ve bu nedenle ilgili literatürde en sık rastlanan terimlerin başında gelir. Aromatik kelimesinin anlamı her ne kadar “kokulu” olsa da, bugün kullanılan aromatik kelimesi bileşiklerin farklı özelliklerine vurgu yapmaktadır. Aromatikliğin tarihi 1825 yılında Michael Faraday tarafından benzenin izole edilmesi ile başlamıştır (Fessenden ve Fessenden, 2001).

Aromatiklik halkalı yapılardaki delokalize elektronların bir ölçüsü olup, birçok deneysel ve teorik çalışmada bileşiklerin kimyasal tepkimelere katılma eğilimleri ve yapıları üzerinde belirleyici rol üstlenir (Zborowski, Grybos ve Proniewicz, 2005). Aromatiklik üzerine yapılmış kesin bir tanım olmamakla birlikte, bazı deneysel gözlemlere dayanılarak pek çok aromatik bileşiğin sağladığı ortak ölçütler tespit edilmiş ve aromatiklik kavramı bu özellikler aracılığıyla açıklığa kavuşturulmaya çalışılmıştır. Bunun başlıca nedeni, aromatikliğin doğrudan ölçülebilir bir nicelik olmamasıdır. Doğrudan ölçülemese de çeşitli tarafları nicel olarak açıklığa kavuşturulabilir. Günümüzde dikkate alınan aromatiklik ölçütlerine geçmeden önce organik bileşikler sınıfının en basit “aromatik üyesi” olan benzenin yapısını incelemek yararlı olacaktır.

1.2 Benzenin Yapısı ve Özellikleri

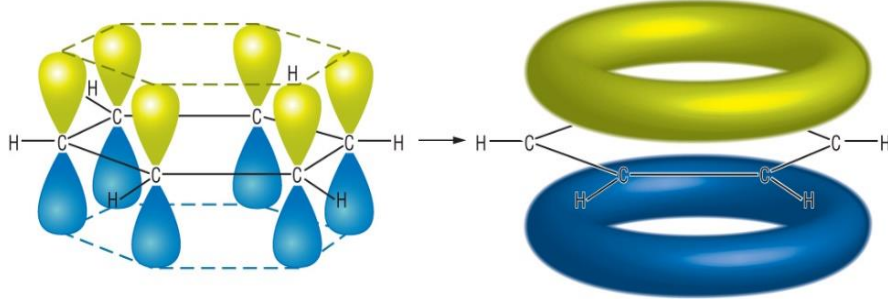
Benzen bileşiği aromatik hidrokarbonlar sınıfının en basit üyesidir. İlk defa 1865 tarihinde August Kekulé tarafından ortaya atılan aromatiklik kavramı, günümüzde organik kimyada ve disiplinler arası birçok çalışmada yer alan en önemli kavramlardan bir tanesi olmuştur (Hart, Hart ve Craine, 1998). Benzen, altı karbon atomunun düzgün bir altıgen halka oluşturarak, karbon atomlarının her birine bir hidrojen atomunun bağlı olduğu bir yapıya sahiptir. Kekulé, her karbon atomuna dördüncü bir değerlik vermek için halka içinde tek ve çift bağların birbirini izleyecek şekilde dizildiğini söylemiştir. Bu görüş kısmen doğrudur (Hart ve diğer., 1998). Şekil 1’de benzen için Kekulé yapıları gösterilmiştir. Burada iki Kekulé yapısı sadece elektronların düzenlenmesi bakımından farklıdır. Tüm atomlar her iki yapıda da aynı konumlarda bulunurlar.



Şekil 1.1 Benzenin Kekulé yapıları

Bu iki yapı dikkate alındığında, bir yapıda tek bağ olarak görülen C–C bağı diğerinde C=C olacak şekilde çift bağ durumundadır. Gerçekte benzen, her iki yapıdan da farklı olarak bir rezonans yapısına sahiptir. Rezonans kavramından önce, bazı temel kavramların hatırlanması yerinde olacaktır. Moleküllerde kovalent bağların σ (sigma) ve π (pi) olmak üzere iki tür olduğu ve bu bağların atomik orbitallerin örtüşmesiyle oluştuğu bilinir. Her iki bağ türünde de bağı oluşturan elektron çifti yalnızca iki atom arasında bulunuyorsa, bu tür bağ elektronları yerel (lokalize) elektronlar olarak tanımlanırlar. Sigma bağı atom çekirdeklerini birleştiren doğru üzerinde bulunur ve s orbitallerinin örtüşmesiyle oluşur. Pi bağı ise p ya da pi

orbitallerinin yan yana örtüşmesi ile gerçekleşir. Şekil 1.2’de benzen molekülünün orbital yapısı gösterilmiştir.

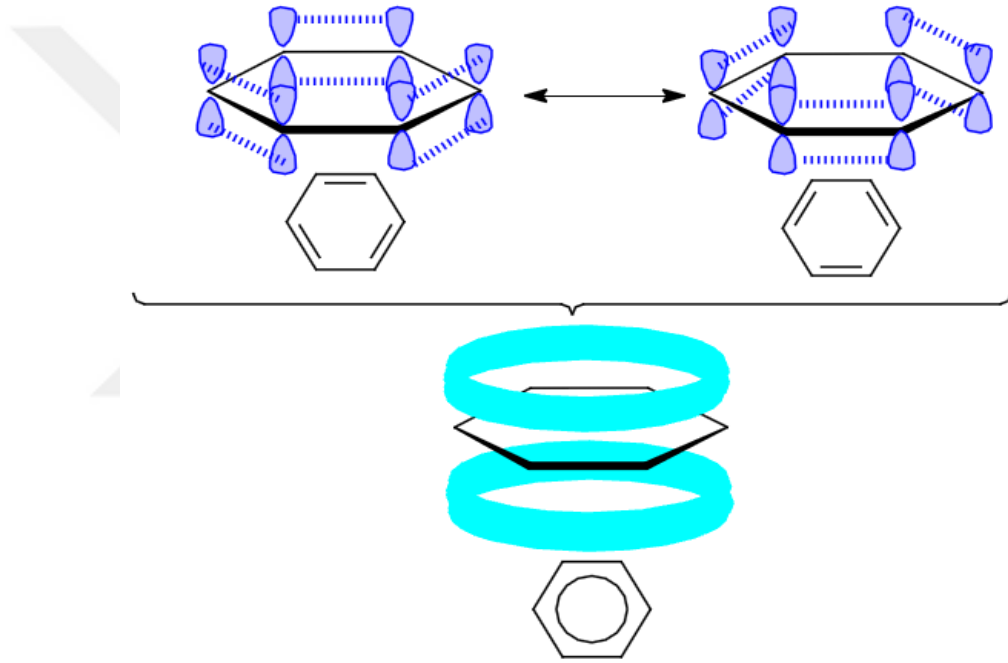


Şekil 1.2 Benzen molekülünün orbital yapısı

Bazı durumlarda pi orbitalleri birkaç atom üzerinde yayılırlar ve bu yayılma özellikle p orbitallerinin birbirine paralel (yan yana) olduğu durumlarda gerçekleşir. Bu tür elektronlar da yerleşmemiş-yayılmış (delokalize) elektronlar olarak bilinirler (Solomons ve Fryhle, 2002). Yayılma özelliği gösteren elektronlar çoğunlukla pi elektronları ile ortaklanmamış elektronlardır. Orbitalerin yayılmaları pi-elektron sistemlerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini önemli ölçüde etkiler.

Yapılan araştırmalar benzenin yapısının gerçekte her iki Kekulé yapısından da farklı olduğunu göstermiştir. Örneğin benzendeki karbon atomları arasındaki tüm bağ uzunlukları neredeyse birbirine eşit ve ne tek bağ (1,54 Å), ne de çift bağ (1,34 Å) özelliğindedir. Karbon atomları arasındaki bağ uzunluğu yaklaşık 1,39 Å'dur (Hart ve diğer., 1998). Bu durum ancak benzendeki pi elektronlarının rezonansı ile açıklanabilir. Elektron delokalizasyonu ya da rezonans, pi elektronlarının pi (ya da p) orbitalleri üzerine yayılması durumudur. Elektron delokalizasyonu benzenin yapısına fazladan bir kararlılık katar. Rezonans enerjisi pi sistemindeki elektronların delokalizasyonu nedeniyle yitirilen enerjidir (kazanılan kararlılıktır). Elektronlar lokalize durumdaki sistemlerle karşılaştırıldığında bu enerji, aromatik sisteme eklenen kararlılığın bir ölçüsüdür (Fessenden ve diğer., 2001). Elektron delokalizasyonu yapının potansiyel enerjisini düşürür ve bu durum onu, katkıda

bulunan yapıların her hangi birinden daha kararlı yapar. En düşük potansiyel enerjili katkıda bulunan yapının ve asıl yapının potansiyel enerjisi arasındaki fark rezonans enerjisi (kararlılık enerjisi) ya da delokalizasyon enerjisi olarak adlandırılır. Benzen Kekulé yapılarından daha düşük bir enerjiye sahip daha kararlı bir yapıdadır. Benzen, Kekulé'nin öngördüğü üç tek ve üç çift bağ içeren halkalı yapıdan (sikloheksatrien) 36 kkal/mol daha az enerjiye sahiptir, başka bir deyişle daha kararlıdır. Benzen her iki Kekulé yapısının rezonans hibritidir. Şekil 1.3'de benzenin her iki Kekulé yapısına ait pi orbitalleri ve bunlardan oluşan rezonans hibrit yapısı gösterilmiştir.

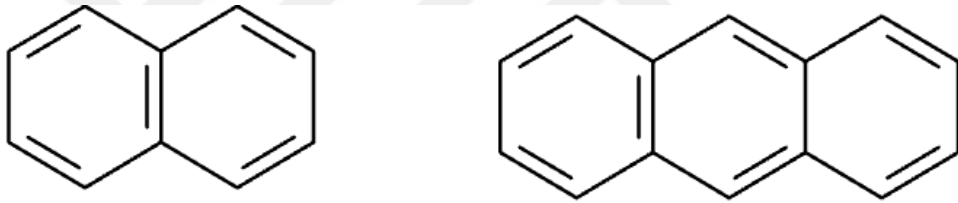


Şekil 1.3 Benzenin pi-orbitalleri ve rezonans yapısı

Sonuç olarak, benzen molekülünde altı karbon atomu sp^2 hibritleşmesi yapar. Halka düzlemseldir ve her bir karbon atomunun pi orbitalleri bu düzleme diktir. Altı atomik pi orbitalinin örtüşmesi pi moleküler orbitalini oluşturur (Fessenden ve diğer., 2001). Benzen halkasındaki karbon atomlarının bağ açılarının 120° olması karbon atomlarının sp^2 hibritleşmesi yaptığını doğrular (Solomons ve diğer., 2002).

Aromatik bileşikler kimyasal davranış bakımından benzene benzeyen ve aromatik özellik taşıyan bileşiklerdir. Aromatiklik doğrudan ölçülebilen bir kavram değildir,

ancak bununla ilgili birçok ölçüt ortaya atılmıştır. Hückel teorisine göre, bir bileşiğin (ya da molekülün) aromatik olarak tanımlanabilmesi için dört ölçüt vardır. Eğer molekül ölçütlerin hepsini sağlıyorsa, aromatik olduğu kabul edilir. İlk ölçüt molekülün halkalı olması iken ikinci ölçüt molekülün düzlemsel yapıda olmasıdır. Üçüncü ölçüt konjuge pi-elektron sistemine sahip olmasıdır. Son ölçüt ise molekülün toplam $4n+2$ tane pi elektronuna sahip olmasıdır. Benzen tüm bu ölçütleri sağlarken, örneğin benzenle aynı kapalı formüle sahip sikloheksan bileşiği birinci ölçüt dışındaki ölçütleri sağlamaz. Hückel ölçütlerinin daha iyi anlaşılması için birkaç örnek üzerinde durmak yararlı olacaktır. Şekil 1.4’de soldan sağa sırasıyla naftalin, antrasen bileşiklerinin kimyasal çizimleri verilmiştir. Naftalin bileşiği, halkalı ve düzlemsel, pi elektronları konjuge olup, 10 tane pi elektronuna sahiptir. Antrasen bileşiği halkalı ve düzlemsel, pi elektronları konjuge olup, 14 tane pi elektronuna sahiptir. Her iki bileşik de aromatiktir.



Şekil 1.4 Naftalin ve antrasenin kimyasal çizimleri

Halkalı sistemlerin aromatikliğini tahmin etmede Hückel’in aromatiklik kuralı başarılı iken kompleks bileşiklerin (özellikle heteroatom içeren bileşiklerin) aromatikliğini belirlemede bazı zorluklar yaşanmaktadır. Bu nedenle bir molekülün aromatikliğini belirlemede bir çok kriter göz önüne alınabilir. Bunlar molekülün geometrik (Krygowski, 1993), manyetik (Mitchell, 2001; Mills ve diğer., 2007; Stranger, 2006), enerjik (Cyranski, 2005) ve elektronik (Poater, Duran, Sola ve Silvi, 2005) kriterleridir.

Aromatiklik moleküllerin en önemli kolektif özelliklerinden biridir. Moleküler geometri ise her türlü moleküler özelliğin yorumlanması için temel bir öneme sahip olması nedeniyle aromatiklik kavramı ile yakın ilişki içindedir. Aromatikliğin moleküler geometriye dayanan yönleri bu tez çalışmasının asıl konusunu oluşturmaktadır.

Aromatik bileşiklerin genel davranışlarından yola çıkılarak, halkalı ve π -konjuge bileşiklerde genel özellikler tanımlanabilir. Bu bileşiklerde (Krygowski, Szatyłowicz, Stasyuk, Dominikowska ve Palusiak, 2014) ;

- i) Halkasız doymamış benzerleri ile karşılaştırıldığında daha küçük bir bağ uzunluğu değişimi vardır.
- ii) Halkasız doymamış benzerleri ile karşılaştırıldığında artan bir kararlılık gözlenir.
- iii) Kimyasal reaksiyonlarda π -elektron yapısını korumaya eğilim vardır.
- iv) Bir dış manyetik alandan kaynaklanan diatropik halka akımı etkisi gözlenir.

Tetrahedron dergisindeki 520 çalışmaya göre (Krygowski, Cyranski, Czarnocki, Häfeling ve Katritzky, 2000) eğer π -elektron halkalı sistemi bu kriterlerin dördünü de sağlıyorsa, sistem tamamen aromatik kabul edilir. Eğer bu özelliklerin bir kısmını sağlıyorsa, sistem kısmen aromatik kabul edilir. Bununla birlikte aromatikliğin yukarıdaki tanımı ile ilgili bu söz konusu ölçütler evrensel olarak tutarlı bir şekilde uygulanamaz. Bir çok durumda referans için uygun bir nokta bulmak problemidir. Örneğin, aromatik kararlılık enerji değerleri (Aromatic Stabilization Energy) asıl reaksiyonlardaki referans sistemlerine önemli ölçüde bağlıdır. Bir manyetik özellik olan çekirdek-bağımsız kimyasal kaymalar (NICS-Nucleus-independent chemical shifts) ise molekülün boyutuna bağlıdır ve halkalar için ayrı ayrı hesaplanabilir.

Geometriye dayanan indisler, örneğin HOMA ve Bird I_5 ya da I_6 seçilmiş referansa bağlıdır. Çeşitli aromatiklik indislerinin ya da diğer moleküler özelliklerin birbirleriyle ne derece ilişkili olduğuna dair ilgili literatürde bir çok çalışma vardır. Bu çalışmalar önemli bir sonuca vurgu yapar; aromatiklik çok yönlü bir olgudur ve aromatiklik indisleri bu özelliği farklı açılardan ele alır (Krygowski ve diğer., 2014).

BÖLÜM İKİ

AROMATİKLİK ÖLÇÜTLERİ

Aromatikliği tanımlamak için birçok indis tanıtılmıştır. Bunlar, en çok bilenen aromatikliğin harmonik osilatör modeli (HOMA) indisi (Krygowski ve Cyranski, 2001; Kruszewski, Krygowski ve Bull, 1972) dahil olmak üzere reaktivlik ve yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT)-tabanlı indisler (de Proft ve Geerlings, 2001; Geerlings, de Proft ve Langenaeker, 2003), aromatikliğin özel manyetik özelliklerine dayanan indisler (Milkin ve diğer. 1994; Schleyer, Maerker, Dransfeld, Jiao ve van Eikema Hommes, 1996), elektronik delokalizasyon indisleri (Poater, Duran, Solà ve Silvi, 2005) ve benzeri yapısal indislerdir. Aromatiklik kavramı enerji indislerine, ağırlıklı olarak da rezonans enerjilerine yansır (Cyranski, 2005). Tüm bu indislerin ayrıntılı bir tartışması tez çalışması kapsamının dışındadır ancak bilinmelidir ki bütün indisler aynı sonuçları vermez (Bultinck, Rafat, Ponec, Gheluwe, Carbó-Dorca ve Popelier, 2006).

Farklı kaynaklardan alınan aromatiklik ölçümleri bir dizi molekül içerisinde uyumsuz sonuçlar verebilir. Bu durum aromatikliğin çok boyutlu doğasına atfedilmiştir (Jug ve Koster, 1991; Katritzky, Karelson, Sild, Krygowski ve Jug, 1998; Katritzky, Barczynski, Musumarra, Pisano ve Szafran, 1989). Aromatiklik, farklı tanımlayıcıları arasındaki uyumsuzluğa rağmen çok sık incelenen bir kavramdır (Krygowski, Cyranski, Czarnocki, Häfeliinger ve Katritzky, 2000). Farklı indislerin tamamen zıt sonuçlar vermesi, doğrusal çokhalkalı aromatik hidrokarbonlarda (poliasen) benzenoid halkalarının lokal aromatikliği için gözlenir. Bazı indislerin sayısal değerlerine göre bu moleküllerde benzenoid halkalarının aromatik karakteri en dıştaki halkadan içteki halkaya doğru artar, bazıları için bu eğilim tamamen tersinedir. Tablo 2.1’de bu indislerin iki seti gösterilmiştir. A setindeki indisler benzenoid halkasında dışarıdan içeriye doğru giderken aromatikliğin artışı öngörürken, B setindeki indislerde bu eğilim tam tersinedir. Böyle bir karşıtlık dikkate değer bir durumdur ve aromatiklik indislerinin çeşitli türleri arasında varolan uyumsuzlukların olası kaynağı başlı başına bir araştırma konusudur (Bultinck ve diğer., 2006).

Tablo 2.1 Doğrusal poliasenlerde moleküler aromatikliğin ölçümü için A seti ve B seti indisleri

A Seti	B Seti
HOMA	PPP halka akımı
NICS	akım devreleri
PDI	Polansky indisi
ATI	MSQ – NOEL
FHDD	SCI
FLU	

HOMA indisi yapısal, başka bir deyişle molekülün geometrik yapısına bağlı bir indistir ve en dıştan içerdeki halkalara doğru moleküler aromatikliğin bir artış gösterdiğini ileri sürer (Cyranski, Stepień ve Krygowski, 2000). Bu aynı zamanda nükleer bağımsız kimyasal kaymalar (NICS) için de geçerlidir (Schleyer, Manoharan, Jiao ve Stahl, 2001). Aynı indisler görünürde aynı sonuçlar vermesine rağmen şu bakımdan aralarında önemli bir fark vardır: HOMA indisine göre doğrusal poliasen grubunda en aromatik benzenoid halkası benzendir. Daha büyük poliasenlerdeki hiç bir benzenoid halkası daha aromatik değildir. Benzenoid hidrokarbonların çeşitli türleri, karbon iskeletinin halka enerjilerinin modellenmesi ve deneysel geometrileri kullanılarak geometrik açıdan da çalışılmıştır. Sonucun B setine ait indislerin sonuçlarıyla uyumlu olduğu bulunmuştur (Krygowski, Ciesielski, Bird ve Kotschy, 1995). NICS'e göre benzenoid halkaları kesinlikle benzenin kendisinden daha aromatik çıkabilir. Bununla birlikte bazı çalışmalar gerçekte NICS' in lokal aromatikliğin ölçülmesi için kullanılamaz olduğunu ortaya koymuştur (Lazzeretti, 2004; Stanger, 2006). B setinde Aihara ve arkadaşlarının (Aihara ve Hideaki, 2005) çalışması, zıt eğilimin bağ rezonans enerjileri ve geometri-bağımsız elektron akımları bir kriter olarak kullanıldığı zaman gözlemlendiğini göstermiştir. Bu sonuç halka akımları kullanılarak yapılan çalışmanın sonuçlarıyla da uyumludur (Anusooya, Chakrabarti, Patti ve Ramasesha, 1998).

1967'de önerilen Polansky indisi (Polansky ve Derflinger, 1967) bütünüyle elektron yoğunluğu ve özelliklerine dayalı indislerin ilk örneklerindedir (Bultinck ve diğer., 2006). Bu indis benzene benzerlikten yola çıkılarak moleküler

aromatikliğin ölçümüne dayanır. Polansky indisi en dıştaki benzenoid halkasından içteki halkalara doğru gidildikçe aromatikliğin azaldığını gösterir. Ancak bu indis günümüzde geçerliliğini yitirdiği düşünülen Hückel moleküler orbital teorisine dayanır. Bultinck ve arkadaşları (Bultinck, Ponec, Gallegos, Fias, Van Damme ve Carbó-Dorca, 2005; Bultinck, Ponec ve Carbó-Dorca, 2007) bu indisi moleküler kuantum benzerlik teorisini kullanarak (MSQ), Cioslowski'nin NOEL indisini (Cioslowski ve Fleischmann, 1991; Cioslowski ve Fleischmann, 1993) uygulayarak moleküler aromatiklik için genelleştirdi ve modern yöntemlerle de aynı sonuca ulaşılabilineceğini gösterdi. NOEL indisinin özü bir moleküldeki benzenoid halkasının elektron yoğunluğunun benzenin kendisinin elektron yoğunluğuyla karşılaştırılmasıdır. Bultinck ve arkadaşları da benzenoid halkasındaki altı atom üzerindeki elektron yoğunluğunun delokalizasyonunu doğrudan ölçen altı-merkezli delokalizasyon indisi (SCI) olarak adlandırılan indisi tanıttı (Bultinck, Ponec ve Van Damme, 2005). SCI indisleri Mulliken-benzeri yaklaşım kullanılarak çok etkin bir şekilde hesaplanabildi ve Polansky (Polansky ve diğer., 1967) ile MSQ-NOEL indislerinin sonuçlarıyla neredeyse mükemmel bir korelasyon içinde olduğu bulundu (Bultinck ve diğer., 2005). Tüm bu indisler bir doğrusal poliasende aromatikliğin en dıştan en içteki benzenoid halkalarına doğru azaldığını göstermek için yalnızca elektron yoğunluğunu kullanır.

A seti de elektron yoğunluğu ya da özelliklerine dayanan çeşitli indisler içerir. Bunlardan biri Matta ve arkadaşları tarafından tanıtılan Fermi boşluk yoğunluk delokalizasyon (FHDD) indisidir (Matta ve Hernández-Trujillo, 2003). FHDD delokalizasyon indislerinin değişimini hesaplayarak delokalizasyonu ve böylece aromatikliği ölçer. Matta ve arkadaşlarının çalışmasında sunulan değerler en dıştaki halkadan içerdeki halkalara giderken lokal aromatiklikte bir artış olduğunu gösterir. Son olarak, Matito ve arkadaşlarının FLU (Matito, Duran ve Sola, 2005) indisi de referans olarak benzeni kullanmaya dayanır. FLU indisi benzeninkilerle halka içindeki bağ mertebeleri arasındaki sapmayı hesaplar.

Aromatikliğin ters eğilimi esasen Para Delokalizasyon İndisi (PDI) (Fradera, Austen ve Bader, 1999) değerleriyle temsil edilir. PDI, Moleküller içindeki Atomlar

(AIM) (Bader, 1990; Bader, 1991; Popelier, 2000) teorisine göre halkada birbirleriyle *para* konumunda bulunan her bir karbon atom çifti arasındaki delokalizasyon indisinin ortalaması olarak tanımlanır. Bu indis Poater ve arkadaşlarının çalışmasında poliasen serilerinin ilk dört üyesi için rapor edilmiş ve hesaplanan değerler gerçekten de hem antrasen hem de tetrasen için en dıştaki halkadan en içteki halkalara gidildikçe aromatikliğin arttığını göstermiştir (Bultinck ve diğer., 2006). Bu eğilimin geçerliliği NICS ve HOMA indislerine dayalı olanlarla PDI eğilimlerinin uygunluğuna bakılarak doğrulanır (Portella, Poater, Bofill, Alemany ve Solà, 2005). Ancak NICS indisleri lokal aromatiklik tanımlayıcıları olarak eleştirilir. Yakın geçmişte Stanger tarafından çokhalkalı sistemlerde lokal aromatikliğin ölçümünde NICS(0), NICS(1) gibi alternatif NICS indislerinin hiç birinin kullanışlı olmadığı vurgulanmıştır (Stanger, 2006).

BÖLÜM ÜÇ

GEOMETRİYE DAYANAN AROMATİKLİK İNDİSLERİNİN KRONOLOJİK İNCELENMESİ

Bu tez çalışmasında kullanılan HOMHED indisi geometriye dayalı bir indis olduğu için bu bölümde geometriye dayalı aromatiklik indisleri tanıtılacak ve onların tarihsel gelişimleri anlatılacaktır.

Halkalı bileşikler aromatik, aromatik olmayan ve antiaromatik olmak üzere üçe ayrılır. Aynı zamanda aromatikliği bazı bileşiklerin diğer bileşiklerden daha aromatik olduğu şeklinde nicel bir kavram olarak da ifade edebiliriz. Aromatikliği nicel olarak betimleyen yöntemler dört ayrı gruba ayrılmaktadır (Katritzky, Jug ve Oniciu, 2001):

- 1) Aromatik bileşiklerin enerjilerinin (oluşum enerjisi) deneysel ölçümü ve bu ölçümlerin, konjugasyon bulundurmeyen halkaların farazî modellerinden tahmin edilen oluşum enerjileriyle karşılaştırılması
- 2) Aromatik bileşiklerin geometrilerinin aromatik olmayan benzerlerinin ölçülen veya tahmin edilen geometrileriyle karşılaştırılması
- 3) Aromatik bileşiklerin manyetik özelliklerinin aromatik olmayan benzerleriyle karşılaştırılması
- 4) Bütün bu deneysel yaklaşımlara benzeyen kuantum kimyasal hesaplamalar

Otuz yıldan daha uzun bir süre önce homo- ve heteroaromatik sistemlerde π -elektron delokalizasyonunu nicel olarak açıklamak için geometriye dayanan Aromatikliğin Harmonik Osilatör Modeli (HOMA) indisi tanımlanmıştır. 1993'te HOMA indisi Jug ve Koester tarafından rezonans koordinatları kavramı dikkate alınarak yeniden formüle edildi. Yeniden formüle edilen HOMA (rHOMA) indisi çeşitli halkalı ve halkasız konjuge sistemlere uygulanmıştır. Bununla birlikte bu uygulama heteroatom içeren bileşiklerde bazı beklenmedik sonuçlara yol açmıştır. Örneğin, HOMA değerleri furan ve türevleri için sıfıra yakın hatta negatiftir, oysa ki pirol, benzen, benzenoid gibi hidrokarbonlar ve onların azot türevleri için bire yakındır. Heteroaromatik sistemlerde genel fizikokimya ve kimyasal bilgilere göre

HOMA değerleri bire yakın değildir. Bütün bu farklılıklar HOMA indislerini yeniden incelemeye teşvik etmiştir.

rHOMA indisinin uyumsuzlukları, Elektron Delokalizasyon Harmonik Osilatör Modeli (HOMED) indisini önermek için Raczyńska ve arkadaşlarına yol gösterdi. Referans moleküllerin yanı sıra CC, CN ya da CO bağları içeren farklı π -elektron delokalize halkasız ya da halkalı bileşiklerin yanı sıra tanımlarında dikkate alınan tüm bileşikler için bağ uzunluklarının tahmininde kuantum-kimyasal yöntemleri seçmişlerdir.

Ayrıca yakın geçmişte bazı π -elektron heteroatomik sistemlerde elektron delokalizasyonunu tahmin etmek için Frizzo ve arkadaşları tarafından (Frizzo ve Martins, 2012) rHOMA indisi uygulanmış ve 1993'te yeniden formüle edilen HOMA indisinin sorunları konusunda Raczyńska ve arkadaşları (Raczyńska, Hallman ve Kolczynska, 2010) ile hemfikir oldukları görülmüştür. Frizzo ve arkadaşları çoğunlukla heterohalkalı π -elektron sistemleri üzerine odaklanmış ve böylece HOMA indisi hesaplamaları için yeni bir parametrizasyon önerilmiştir. Ancak farklı π -elektron veya n-elektron delokalize halkalı bileşiklerin yanı sıra referans bileşikler için bağ uzunluklarının tahmininde kuantum-kimyasal yöntemler yerine, bir dizi kritere dayanan deneysel veriler seçilmiştir. Orijinal HOMA (oHOMA) ve rHOMA'yı ayırt etmek için Raczyńska ve arkadaşları tarafından HOMED önerilmiştir (Raczyńska ve diğer., 2010). Frizzo ve arkadaşları ise çalışmalarında kısaltması HOMHED olan Heterohalkalı π -elektron ya da n-elektron Delokalizasyonu için Harmonik Osilatör Modeli tanıtmıştır. Bu değişikliğin gerekliliğini açıklamak için HOMA'nın arkasındaki orijinal fikre dönülmüş rHOMA ve HOMED indisleri için önerilen başlıca değişiklikler yeniden gözden geçirilmiştir (Frizzo ve diğer., 2010).

3.1 Julg İndisi: Aj (1967)

Geometriye dayalı aromatiklik tanımına ilk nicel yaklaşım Julg ve arkadaşları tarafından yapılmıştır (Julg ve Françoise, 1967). Julg, karbosiklik π -elektron

sistemlerinin çevresinde CC bağ uzunluklarının değişimini normalize bir fonksiyon olarak tanımladı:

$$A_j = 1 - \frac{225}{n} \sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{R_i}{R_{ort}}\right)^2 \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte n , uzunlukları R_i olan çevresel bağların sayısı, R_{ort} tüm bağ uzunluklarının ortalama değeridir. Normalizasyon koşulundan kaynaklanan 225 sabiti ise, Kekule'nin benzen yapısı durumundaki gibi A_j sıfır olabilecek şekilde seçilir. Eşit uzunlukta bağlara sahip herhangi bir sistem için A_j 1'e eşit olacaktır. Bu yaklaşım 1971'de hetero- π elektron sistemlerini kapsayacak şekilde genişletilmiştir. Bazı durumlarda A_j sadece CC bağları dikkate alınarak hetero- π elektron sistemleri için uygulanmıştır (Krygowski ve diğer., 2014).

3.2 Aromatikliğin Harmonik Osilatör Modeli: HOMA (1993)

Bir sonraki adım 1972'de Julg fikri değiştirilerek yapıldı. Varyans ifadesindeki ortalama bağ uzunluğunun yerini, kavramsal bir nicelik olan ve tamamen aromatik bir sistemi gerçekleştiren optimal bağ uzunluğu R_{opt} aldı. HOMA modeli bir bağın uzaması ya da sıkışması durumundaki harmonik osilatör enerjisinin kuvvet sabitlerine bağlı olduğu varsayımına dayanır. Optimal bağ uzunluğu R_{opt} , bir bağı eşit enerji girişleri ile tek bağ uzunluğuna kadar uzatmak ya da çift bağ uzunluğuna kadar sıkıştırmak için gereken bir bağ uzunluğudur. Tek ve çift CC bağları için kuvvet sabitleri arasındaki ilişki (1/2 oranı) göz önünde tutularak etan ($R_{C-C} = 1,524 \text{ \AA}$) ve etendeki ($R_{C=C} = 1,334 \text{ \AA}$) CC bağ uzunlukları referans değerler olarak alınır. Böylece R_{opt} bağıntısı,

$$R_{opt} = (R_{C-C} + 2R_{C=C})/3 = 1.397 \text{ \AA} \quad (3.2)$$

olarak bulunur. Bu değer, benzen için 10 K'de X-ışını kırınımı ile elde edilen 1,398 \AA değeri ile uyum içindedir. HOMA bağıntısı,

$$HOMA = 1 - \frac{\alpha}{n} \sum_i^n (R_{opt} - R_i)^2 \quad (3.3)$$

eşitliği ile verilir. Burada n , hesaplama sırasında göz önüne alınan bağ sayısını, R_{opt} ; HOMA indisini 1'e eşit kılan tamamen aromatik sistemlerdeki CC bağı için 1,397 Å'lük optimal bağ uzunluğu, $\alpha = 98,89$ ise HOMA indisini aromatik olmayan sistemler için 0'a eşit kılan ampirik boyutsuz normalizasyon sabiti ve R_i ise deneysel olarak elde edilen (veya hesaplanmış) bağ uzunluklarıdır (Krygowski ve diğer., 2014).

1993'de HOMA indisinde iki önemli değişiklik yapıldı. Bunlardan ilki modelin, CN, CO, CP, CS, NN, NO gibi bağlar içeren hetero- π -elektron sistemlerine genişletilmesi, ikincisi ise CC bağı için R_{opt} 'un büta-1,3-dienin elektron kırımını deneyiyle elde edilen CC bağ uzunluklarına dayanan hesaplanması oldu (Tek CC bağı için uzunluk 1,467 Å, çift bağ için 1,349 Å). Bu değişikliklerle birlikte CC bağı için normalizasyon sabiti $\alpha=257,7$ olarak hesaplanmıştır (Krygowski ve diğer., 2014).

3.3 π -Elektron Delokalizasyonunun Harmonik Osilatör Modeli: HOMED (2007)

HOMED tüm rezonans etkilerin bir ölçüsüdür (π -elektron delokalizasyonunun herhangi bir türü). HOMED, HOMA kavramına dayanır ve aşağıdaki ifade ile tanımlanır:

$$HOMED = 1 - \frac{\alpha}{n} \sum_i^n (R_{opt} - R_i)^2 \quad (3.4)$$

Burada α ; normalizasyon sabiti, n ; bir sistemi oluşturan bağların sayısı, R_{opt} ; optimal bağ uzunluğu, R_i ise i . bağın uzunluğudur. HOMED bağıntısı 3.3 eşitliğindeki HOMA bağıntısı ile aynıdır. HOMA ve HOMED arasındaki iki temel fark (i) normalizasyon sabiti ve (ii) referans sistemlerdir.

HOMED için normalizasyon sabiti, çift sayıda bağ içeren sistemlerde HOMA ile aynıdır. Tek sayıda bağ içeren sistemlerde normalizasyon sabiti aşağıdaki bağıntılar kullanılarak elde edilebilir. $i+1$ sayıda tek bağ ve i sayıda çift bağ içeren sistemler için:

$$\alpha = \frac{2i + 1}{(i + 1)(R_{opt} - R_s)^2 + i(R_{opt} - R_d)^2} \quad (3.5)$$

ve i sayıda tek bağ ile $i+1$ sayıda çift bağ içeren sistemler için:

$$\alpha = \frac{(2i + 1)}{i(R_{opt} - R_s)^2 + (i + 1)(R_{opt} - R_d)^2} \quad (3.6)$$

eşitlikleri ile verilir. Burada R_s ve R_d sırasıyla, buldukları referans sistemlerdeki tek ve çift bağ uzunluklarıdır.

Tek bağlar için referans sistemler olarak en basit doymuş bileşikler seçilmiştir. Bu nedenle tek CC, CN ve CO bağları için referans sistemler sırasıyla etan, metilamin ve metanoldür. Aynı işlem referans çift bağ uzunluklarının bulunması için doymamış moleküllere uygulanmıştır. Çift CC, CN ve CO bağ uzunlukları için referans sistemler sırasıyla eten, metilimin ve formaldehittir. Benzen, 1,3,5-triazin ve protonlanmış karbonik asit optimal bağ uzunlukları için tam delokalizasyonlu sistemler olarak seçilmiştir. Raczyńska ve arkadaşları, ele alınan sistemlerde hesapsal hatalardan kaçınmak için kuantum mekaniksel hesaplamalarda optimizasyonda kullanılacak fonksiyonel ve baz setinin aynı olması gerektiğini vurguladılar. HOMED hesaplamaları referans bağ uzunlukları ve normalizasyon sabitleri için Tablo 3.1 ve Tablo 3.2’de rapor edilen B3LYP/(6-311+G(d,p) düzeyinde gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.1 HOMED işleminde uygulanan referans bağ uzunlukları ^a

Bağ Çeşidi	$R_s/\text{Å}$	$R_d/\text{Å}$	$R_{opt}/\text{Å}$
CC	1,5300	1,3288	1,3943
CN	1,4658	1,2670	1,3342
CO	1,4238	1,2017	1,2811

^a B3LYP/6-311+G(d,p) düzeyinde hesaplandı.

Tablo 3.2 Tablo 3.1' deki bağ uzunluklarına dayanarak elde edilen halkalardaki çift ve tek sayılı bağların normalizasyon sabiti değerleri

Bağ Çeşidi	α_{2i}	α_3		α_5		α_7	
	$i_s + i_d$	$2_s + 1_d$	$1_s + 2_d$	$3_s + 2_d$	$2_s + 3_d$	$4_s + 3_d$	$3_s + 4_d$
CC	88,09	72,96	111,13	78,34	100,76	80,90	96,68
CN	91,60	73,90	113,85	113,85	103,77	84,52	99,97
CO	75,00	63,79	90,83	67,84	83,84	69,74	81,10

HOMED hem halkalı hem de halkasız π -elektron sistemleri için kullanılabilir. Halkalı olmayan -sadece σ - π delokalizasyonun mümkün olduğu sistemlerde-HOMED değerleri 0,0-0,4 aralığında yer alır ki bu değer aralığı zayıf delokalizasyonu gösterir. n - π konjügasyonunun olduğu heteroalil sistemler için HOMED değerleri 0,4-0,8 arasındadır. Bu değer aralığı sistemlerde orta derecede delokalizasyonu işaret eder. Ayrıca farklı düzeyde elde edilen HOMED değerleri, yöntem/baz setinin değişmesi ile farklı α değerleri ve bağ uzunlukları elde edilmesine rağmen kıyaslanabilir düzeydedir (Krygowski ve diğer., 2014).

3.4 Heterohalkalı Elektron Delokalizasyonun Harmonik Osilatör Modeli: HOMHED (2012)

Yakın geçmişte, HOMA indisi parametrelerini değerlendirmek için deneysel bağ uzunluklarını kullanma fikri yeniden ortaya çıktı ve CC, CN, CS, NO ve NS bağlarını içeren π -elektron sistemlerine uygulandı (Barten, Lork ve Röschenhaler, 2004). Yeni HOMA parametrelerinin (R_s, R_d, R_{opt} ve α) tahmininde kullanılan deneysel bağ uzunlukları belirli bir bağ türü için ortalama değer olarak X-ışını ve

nötron kırınımı veri tabanlarından (Raczyńska ve diğer., 2010) alındı. Elde edilen parametreler Tablo 3.3'te gösterilmiştir.

Tablo 3.3 HOMHED İndisi için Parametreler (Barten ve diğer., 2004)

Bağ Çeşidi	$R_s/\text{Å}$	$R_d/\text{Å}$	$R_{opt}/\text{Å}$	α
CC	1,530	1,316	1,387	78,6
CN	1,484	1,271	1,339	87,4
CO	1,426	1,210	1,282	77,2
CS	1,819	1,559	1,672	74,4
NN	1,454	1,240	1,311	78,6
NO	1,463	1,218	1,300	60,0
NS	1,765	1,541	1,616	71,7

HOMHED olarak kısaltılan heterohalkalı Elektron Delokalizasyonun Harmonik Osilatör Modeli parametreleri, HOMA ve HOMED parametreleri ile karşılaştırılmış ve Tablo 3'te listelenen bağlar ile 16 moleküler sisteme uygulanmıştır. HOMA (1993) ve HOMHED arasındaki en önemli fark CO ve CN bağları içeren sistemler için gözlenmiştir. Oksazoller ve pirimidin için HOMHED değerleri sırasıyla 0,654 ve 0,995'dir. HOMHED parametrelerinden değerlendirildiği üzere bu bileşikler arasındaki aromatiklik farkı beklenenden daha düşük görünür. Bu durum HOMA ve HOMHED'de R_{opt} ve α tahmini için uygulanan model bağlardaki farklılıktan kaynaklanır. HOMA (1993) için CC, CO ve CN bağları için referans sistemler sırasıyla büta-1,3-dien, HCOOH monomerleri ve amidindir, başka bir deyişle rezonans etkili sistemlerdir. Frizzo ve Martins'in yaklaşımında (Frizzo ve Martins, 2012) HOMED'e benzer olarak, tek bağlar (R_s) sp^3 hibritleşmesi yapan atomlar içerir ve dolayısıyla çok daha küçük bir α değerine yol açacak şekilde daha uzundurlar (Krygowski ve diğer., 2014).

3.5 HOMHED İndisi Parametrizasyonunun Ayrıntıları

3.5.1 HOMHED Parametreleri

1993’de yeniden düzenlenen HOMA indisinin uygulanmasında elde edilen farklılıkları ortadan kaldırmak amacıyla Bölüm 3.4’de anlatılan Heterohalkalı Elektron Delokalizasyonun Harmonik Osilatör Modeli (HOMHED) ortaya konulmuştu. HOMHED kavramı "saf" tek ve çift bağları daha iyi temsil eden ve farklı bağlar için çift ve tek bağ uzunluğu aralığını sabit bırakan deneysel bağ uzunluğu verilerini seçmeye dayanır. Bu nedenle aşağıdaki bağ uzunlukları seçilmiştir:

- (i) X-ışını ve nötron kırınımı ölçüleriyle deneysel olarak belirlenen bağ uzunluğu
- (ii) Konjuge olmayan sistemlerdeki veya π -elektron (ya da n-elektron) delokalizasyonu olmayan sistemlerdeki “saf” tek ve çift bağ uzunlukları
- (iii) Atomların aynı hibritleşmeyi sergiledikleri aromatik sistemlerdeki bağa benzer R_{opt} değeri ile sonuçlanan “saf” tek ve çift bağ uzunlukları

Bu nedenle Raczyńska ve arkadaşları tarafından önerilen HOMED indisinde R_s , R_d ve R_{opt} tayini için kuramsal modellerin kullanılması öneriliyorken, HOMHED için yalnızca mevcut deneysel veriler kullanılır. Buna ilaveten HOMED’den farklı olarak α sabitinin belirlenmesi için bir düzeltme yapılmamıştır. Bir diğer önemli nokta ise HOMHED’i test etmek için kuramsal (kuantum mekaniksel) hesaplamalardan elde edilen moleküller simüle edilmemiş, modeli doğrulamak amacıyla heterohalkalı bileşiklerin bağ uzunluklarını Cambridge Yapısal Veritabanında (CSD) aramak için bir kriter uygulanmıştır.

HOMHED hesaplamalarında kullanılan bağ uzunlukları için deneysel veriler Allen ve arkadaşları (Allen, Kennard, Watson, Brammer, Orpen ve Taylor, 1987) tarafından CSD taramasından derlenen X-ışını ve nötron kırınımı ölçümlerindeki bağ uzunluklarının ortalamalarından alınmıştır. R_s ve R_d sırasıyla tek ve çift bağ

uzunluklarını, ω saf tek ve çift bağlar için uzama kuvvet sabitlerinin oranı olmak üzere R_{opt} 'u hesaplamak için,

$$R_{opt} = (R_s + \omega R_d)/(1 + \omega) \quad (3.7)$$

eşitliği kullanılır. Her bir bağ tipi için α sabiti ise,

$$\alpha = 2 \left\{ (R_{opt} - R_s)^2 + (R_{opt} - R_d)^2 \right\}^{-1} \quad (3.8)$$

eşitliği ile hesaplanır. HOMHED parametreleri Tablo 3.4'de verilmiştir.

Tablo 3.4 HOMHED için önerilen parametreler

Bağ	R_s (Å)	R_d (Å)	R_{opt} (Å)	α
$C - C^a$	1,530	1,316	1,387	78,6
$C - N^b$	1,474	1,271	1,339	87,4
$C - O^c$	1,426	1,210	1,282	77,2
$C - S^d$	1,819	1,599	1,672	74,4
$N - N^e$	1,454	1,240	1,311	78,6
$N - O^f$	1,463	1,218	1,300	60,0
$N - S^g$	1,765	1,541	1,616	71,7

^a $C_{sp^3} - C_{sp^3}$, $C_{sp^2} - C_{sp^2}$ (Allen ve diğer., 1987). ^b $C - N_{sp^3}$ (pirolidin ve piperidin ortalaması) (Frizzo ve diğer., 2012) ve iminler (Allen ve diğer., 1987). ^c $C_{sp^3} - O - C_{sp^3}$ ve $(C)_2C = O$, ^d $C - S - C$, $H_2C = S$, ^e $N_{sp^3} - N_{sp^3}$, $C - N = N - C$, ^f $N_{sp^3} - O, NO_2$, ^g $N_{sp^3} - S, N = S$ (Frizzo ve diğer., 2012)

Tek C–C bağı için bağ uzunluğu, sp^3 hibritleşmesi yapan karbon içeren tek C–C bağlı 5777 bileşiğin ortalamasından, çift C=C bağı için bağ uzunluğu ise sp^2 hibritleşmesi yapan iki karbon içeren 127 bileşiğin ortalamasından elde edildi. C–N tek bağı için bağ uzunluğu, pirolidin ve piperidin içeren 306 bileşiğin ortalamasından ve çift C=N bağı için bağ uzunluğu ise 6 iminin ilgili bağ uzunluğu ortalamasından elde edildi (Allen, Kennard, Watson, Brammer, Orpen ve Taylor, 1987). Tek C–O

bağı için bağ uzunluğu $C_{sp^3} - O - C_{sp^3}$ bağlı 236 bileşiğin ortalamasından elde edilirken, çift C=O bağ uzunluğu 474 karbonilik bileşikteki bu tür çift bağların ortalamasından elde edildi. C–S tek bağı için bağ uzunluğu 242 bileşiğin ortalamasından ve çift C=S bağı için tek bir bileşikten (IPMUDS) elde edildi (Frizzo ve diğer., 2012). N–N tek bağı için bağ uzunluğu, sp^3 hibritleşmesi yapan N–N azot bağlı 44 bileşiğin ortalama bağ uzunluğundan, N=N çift bağı için ise azotun sp^2 hibritleşmesi yaptığı 27 bileşikteki ilgili bağ uzunluklarının ortalamasından elde edildi. N–O tek bağı için bağ uzunluğu, $N_{sp^3} - O$ bağı içeren 22 bileşiğin ilgili bağ uzunluğu ortalamasından elde edilirken, N=O çift bağı için ise bağ uzunluğu C–NO₂ gruplu 1733 bileşik kullanılarak elde edildi. N–S tek bağı için bağ uzunluğu $N_{sp^3} - S$ bağı (Raczyńska ve diğer., 2010) tek bir bileşikten belirlendi ve çift N=S bağı için bağ uzunluğu ise (Tablo 3.4) 37 bileşikteki ilgili bağ uzunluğunun ortalamasından elde edilmiştir. Tablo 3.4’de tanımlanan R_s ve R_d verilerinden belirlenen R_{opt} , rHOMA’da belirlenen değerlerle önemli ölçüde farklılık göstermiştir. Bu farklar Tablo 3.5’te gösterildiği gibi R_s ve R_d arasındaki değişimle gösterilebilir. R_s ve R_d bağ uzunluğu aralığı HOMHED ve HOMED’de benzer bulunmuştur, ancak rHOMA için bu değer CC ve CO bağlarında diğer indislerdekinden önemli ölçüde farklıdır. Ayrıca rHOMA ve HOMHED’den hesaplanan CS ve NN bağlarının aralığında önemli bir fark vardır. Başka bir deyişle, rHOMA parametrizasyonunda 0,1180–0,2510 aralığı mevcutken, HOMED ve HOMHED’de bu aralık neredeyse sabittir (yaklaşık 0,20). Bağ uzunluğu aralıkları ile α değerleri arasındaki ilişki Tablo 3.6’dan gözlenebilir. Dikkat edilirse rHOMA ile karşılaştırıldığında, α değerleri HOMED ve HOMHED’de yaklaşık olarak sabittir ya da çok küçük bir değişim sergiler (Frizzo ve diğer., 2012).

Tablo 3.5 HOMA ve HOMHED hesaplamalarından belirlenen R_d ve R_s bağ uzunluğu aralığı

Bağ İndisi	CC(Å)	CN(Å)	CO(Å)	CS(Å)	NN(Å)	NO(Å)	NS(Å)
rHOMA	0,1180	0,1960	0,1500	0,1960	0,1660	0,2510	–
HOMED	0,2012	0,1988	0,2221	–	–	–	–
HOMHED	0,2140	0,2010	0,2160	0,2200	0,2140	0,2450	0,2240

Aralık= $R_s(A) - R_d(A)$ (Krygowski, 1993)

Tablo 3.6 R_d , R_s ve R_{opt} 'dan hesaplanan ampirik sabit

Bağ	α_{rHOMA}^a	α_{HOMED}^b	α_{HOMHED}^a	Bağ	α_{rHOMA}^a	α_{HOMED}^b	α_{HOMHED}^a
CC	257,70	88,09	78,6	N-N	130,33	–	78,6
CN	93,52	91,60	87,4	N-O	57,21	–	60,0
CO	157,38	75,00	77,2	N-S	–	–	71,7
CS	94,09	–	74,4				

^aDeneysel bağ uzunlukları kullanılarak Eşitlik 3.8 ile hesaplandı.

^bTeorik referans moleküllerin bağ uzunlukları Eşitlik 3.8 ile hesaplandı.

3.5.2 HOMA Türevi Aromatiklik İndislerinin Karşılaştırılması

HOMA indisinin yeni bir yorumu olan HOMHED indisinde, aromatik bir sistemde belirli bir bağın uzunluğu ile R_{opt} değerlerinin benzerliğinin sağlanmasına dikkat edilmiştir. Tablo 3.7’de CC bağı için R_{opt} değeri, benzen (1,388 Å) ya da fenildeki (Heterohalkalı Rezonans Sistem (HRS) bağ uzunluğu 1,384 Å) CC bağ uzunluklarına çok benzer olacaktır. Benzer şekilde CN bağı için R_{opt} , sp^2 hibritleşmesi yapan piridin, pirazin ve pirimidin gibi azot içeren heterohalkalı sistemlerdeki bağ uzunluğuna benzer olacaktır (bu bileşikler için ortalama bağ uzunluğu 1,336 Å’dür). CO, CS, NN ve NO bağları için heterohalkalı sistemlerin bağ uzunluğu R_{opt} ’dan daha uzundur. Örneğin furandaki ortalama CO bağ uzunluğu 1,376 Å’dür. (R_{opt} ’dan 0,094 Å daha uzun). Kükürtün sp^2 -karbonuyla bağ yaptığı heterohalkalılarda ortalama CS bağ uzunluğu 1,727 Å (R_{opt} ’dan 0,047 Å daha uzun) bağ uzunluğuna sahiptir.

HOMHED indisini test etmek ve iyi çalıştığını kanıtlamak için Tablo 3.7’de R_{opt} değerleri verilen CC, CN, CO, CS, NN, NO ve NS’den oluşan heteroatomlu beş ve altılı heterohalkaların bir dizisi için HOMA ve HOMHED hesaplaması uygulanmış, Eşitlik 3.9 kullanılarak bu heterohalkalılardan π -elektron delokalizasyonu belirlenmiştir (Frizzo ve diğer., 2012). Her serinin bağ uzunluğu verileri CSD taramasından seçilmiştir. rHOMA ve HOMHED, R_i ’nin seçilen her heterohalkalının her bağı için ortalama bağ uzunluğuna eşit olduğu dikkate alınarak belirlenmiştir.

$$\begin{aligned}
\text{HOMA} = 1 - \frac{1}{n} \{ & \alpha_{CC} \sum [(R(CC)_{opt} - R_i)]^2 \\
& + \alpha_{CX} \sum [(R(CX)_{opt} - R_i)]^2 \\
& + \alpha_{CY} \sum [(R(CY)_{opt} - R_i)]^2 \\
& + \alpha_{XY} \sum [(R(XY)_{opt} - R_i)]^2 \}
\end{aligned} \tag{3.9}$$

HOMHED değerleri gösterir ki, genel olarak altı üyeli heterohalkalılar beş üyeli heterohalkalılara göre daha aromatiktir. Buna ek olarak, azotlu heterohalkalılarda HOMHED değerlerinin kükürtlü ve ardından oksijenli olanlardan daha büyük olduğu gözlenmiştir. Bu eğilim rHOMA indisi kullanıldığında da bulunmuştur (rHOMA ve HOMHED arasında r=0,99'luk bir korelasyon vardır).

Bu kapsamda unutulmamalıdır ki HOMA bağıl bir indistir ve maksimum aromatiklik HOMA=1 olduğu zaman bulunur ki bu benzene karşılık gelir. Buradan tespit edilmiştir ki : (i) Bileşikler HOMA > 0,5 olduğunda aromatik, 0,0 < HOMA < 0,5 aralığındaki değerlerde aromatik olmayan, HOMA < 0,0 olduğunda anti-aromatik olarak kabul edilirler. Bu sınıflamadan HOMHED ve HOMA bulguları arasındaki ilk farklılık ortaya çıkar. Tablo 3.8'de gösterilen HOMHED değerlerinden, hesaplamak için sunulan bütün heterohalkalılarının aromatik olduğu görülür. Oysa rHOMA hesaplamasına göre furan, izoksazol ve oksazol bileşikleri aromatik değildir. Mrozek ve arkadaşlarının (Barten ve diğer., 2004; Mrozek, Wojciechowski, Amiel ve Barbe, 2000; Mrozek, Karolak-Wojciechowska ve Kieć-Kononowicz, 2003) X-ışını kırınımı ile elde edilen bağ uzunluğunu kullanarak beş-üyeli heterohalkalılarının HOMA çalışmalarında, rHOMA indisiyle ele alınan izoksazoller ve oksazoller aromatik olmayan bileşikler, furanlar ise anti-aromatik bileşikler olarak sınıflandırılırlar. Tablo 3.8'de verilen sonuçlara göre altı-üyeli heterohalkalılar için şu sonuca ulaşmak mümkündür; azot atomunun sayısı ve konumundaki değişimle birlikte aromatiklik de değişime uğrar. Literatürde bulunan HOMA değerleri ile HOMHED değerlerinin daha detaylı karşılaştırılması literatür verilerinin hatalı ölçümleri nedeniyle zordur. Öte yandan beş-üyeli heterohalkalılar için iyi bir karşılaştırma yapılabilir, bu sonuçlar Tablo 3.8'de gösterilmiştir.

Tablo 3.7 R_{opt} için rHOMA, HOMED ve HOMHED ve aromatik bileşiklerin bağ uzunlukları

Bağ	CC	CN	CO	CS	NN	NO	NS
$R_{opt(rHOMA)}$	1,334	1,334	1,265	1,677	1,309	1,248	–
$R_{opt(HOMED)}$	1,394	1,334	–	–	–	–	–
$R_{opt(HOMHED)}$	1,387	1,339	1,672	1,672	1,311	1,300	1,616
HRS	1,384	1,336	1,376	1,727	1,343	1,383	–

Literatürde betimlenen ortalama rHOMA değerleri çok fazla sayıda bileşikten hesaplanmasına rağmen, heterohalkalı bileşikler için HOMHED'den hesaplanan değerlerden daha azdır. Bunun nedeninin bileşiklerin seçimi ve hesaplamada kullanılan Cambridge Yapısal Veritabanı (CSD) verileri olduğu düşünülür. CSD verileri kullanılarak yapılan HOMHED çalışmasında (Frizzo ve diğer., 2012) π -elektron delokalizasyonunun, süstitüentin türüne (doğasına) ve moleküller arası etkileşimlere oldukça duyarlı olduğu gözlenmiştir. Bu özellik, kısmen elektronik süstitüent etkiler veya güçlü moleküller arası etkileşimler bulunan heterohalkalılar için bulunan ortalama değerlerden çok daha farklı bir π -elektron delokalizasyonuna sebep olur. Tüm bileşiklerin HOMHED hesaplamaları için benzer moleküler yapılar, benzer moleküller arası etkileşimler ve yeterli bağ uzunluğu standart sapması kriterleriyle 8-10 bileşik göz önüne alınmıştır (Frizzo ve diğer., 2012).

Bunlara ek olarak, HOMED'den elde edilen R_s ve R_d , R_{opt} belirlenmesinde kullanılmamıştır çünkü R_{opt} Eşitlik 3.2 ile belirlenmemiştir. HOMED'deki R_{opt} , kuantum mekaniksel hesaplamalardan elde edilen benzendeki CC, triazindeki CN ve protonlanmış karbonik asitteki CO bağ uzunluklarından elde edilmiştir ki bu durum mantıklı görünmemektedir. Ayrıca çift ve tek sayıda bağlar için α sabitinin tanımı, deneysel verilere uygulanması açısından herhangi bir anlam ifade etmemektedir çünkü çift bağların tek bağlardan daha çok sayıda olduğu gerçek bileşikler son derece azdır (Frizzo ve diğer., 2012).

Tablo 3.8 Beş ve altı üyeli heterohalkalılarda rHOMA ve HOMHED ortalamaları

Heterohalkalılar	HOMHED	rHOMA	Bileşik sayısı	rHOMA lit.	Bileşik sayısı
Pirimidinler	0,995	0,985	11	–	–
1,3,5-Triazinler	0,993	0,997	9	–	–
2-Me-Piridinler	0,990	0,967	9	–	–
Pirazinler	0,998	0,995	12	–	–
3-Me-Piridinler	0,992	0,970	14	–	–
Piridazinler	0,959	0,911	12	–	–
1,2,3-Triazololler	0,968	0,945	13	0,729	300
Piroller	0,966	0,934	12	0,493	274
Pirazoller	0,966	0,934	15	0,821	432
İmidazololler	0,958	0,935	9	0,81	597
İzotiyazololler	0,926	–	11	0,774	11
Tiyazololler	0,881	0,814	13	0,729	379
Tiyofen	0,873	0,759	12	0,797	158
İzoksazololler	0,703	0,323	8	0,261	457
Furanlar	0,656	0,029	11	-0,181	80
Oksazololler	0,654	0,148	9	0,080	48

BÖLÜM DÖRT

VA VE VIA GRUBU ELEMENTLERİ İÇİN HOMHED PARAMETRİZASYONU

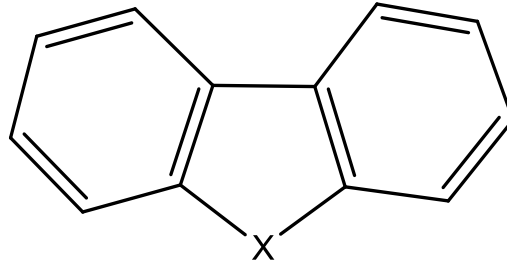
Moleküler geometri her türlü moleküler özelliğin yorumlanması için temel bir öneme sahip olması nedeniyle aromatiklik kavramı ile yakın ilişki içindedir (Krygowski, ve diğer., 2014). Literatürde birçok farklı aromatiklik indisi tanıtılmıştır (Bultinck, Rafat, Ponec, Van Gheluwe, Carbó-Dorca ve Popelier, 2006; Feixas, Matito, Poater ve Solà, 2008). P. Schleyer ve H. Jiao çalışmalarında birçok bileşik üzerinde, geometrik, enerjik, kimyasal reaktivite ve manyetik özellikler gibi en yaygın olarak kullanılan aromatiklik kriterlerini incelemişler ve bu kriterlerin aromatikliğin belirlenmesinde kullanışlı olduğunu belirtmişlerdir (Schleyer ve Jiao, 1996). Ancak, aromatikliğin farklı yönlerini vurgulayan bu indisler arasında geometriye dayalı olanlar, kolayca ulaşılabilir ve güvenilir olması nedeniyle özel bir öneme sahiptir. Aromatikliğin moleküler geometriye dayanan yönleri bu tez çalışmasının asıl konusunu oluşturmaktadır. Bu nedenle bu tez çalışmada, moleküler iskeletlerin aromatikliğini belirlemede Aromatikliğin Harmonik Osilatör Modeli HOMA'nın yeniden parametrize edilmiş hali olan HOMHED aromatiklik indisi kullanılmıştır. Şekil 4.1'de bu tez çalışmada incelenen moleküler iskelet yapısı verilmiştir.

Geometri tabanlı HOMA (Krygowski, 1993), HOMED (Raczyńska ve diğer., 2010) ve HOMHED (Frizzo ve diğer., 2012) gibi yapısal aromatiklik indisleri bir moleküler kısmın aromatikliğini tanımlamada en popüler araçlar arasında yer alır. Bağ uzunlukları bilindiğinde kolayca ulaşılabilirlerdir ve diğer önemli aromatiklik kriterleri olan NICS, FLU gibi indislerle iyi bir uyum içerisindedirler (Krygowski ve diğer., 2014). HOMA; aromatikliği geometrik kritere göre tanımlayan bir indistir (Krygowski ve Cyranski, 2001). Deneysel moleküler geometriler dikkate alınarak, HOMA ve HOMED indisi hesaplamaları yapısal aromatiklik hakkında doğru çıkarımlar yapmak için uygun değildir. HOMA ve HOMED uygulamaları heteroatom içeren bazı bileşiklerde beklenmedik sonuçlar vermiştir. Çünkü bu indislerin parametrizasyonları ideal aromatik referans moleküllerde optimal bağ

uzunluklarının belirlenmesinde kuantum kimyasal yöntemlere dayanmaktadır (Karabıyık, Sevinçek ve Karabıyık, 2015). HOMED indisine en güçlü eleştiri, başlıca uygulaması deneysel veriler olan bir model geliştirmek için tamamen teorik verilerin kullanılması hususundadır (Frizzo ve diğer., 2012). Deneysel geometrilere kolaylık sağlamak için HOMA'nın tanımında kullanılan genel kuramsal şemaya göre böyle indisler için deneysel parametrisasyonlara ihtiyaç vardır. Bu nedenle, heterohalkalı sistemlerde böyle moleküllerin aromatikliğini belirlemede HOMHED indisinin kullanımı HOMA ve HOMED uyumsuzluklarını ortadan kaldırmıştır. HOMHED indisinin kullanımı sadece N, O, S içeren bir kaç element ile sınırlıdır (Krygowski, 2014). Bu tez çalışmasında, diğer VA grubu ve VIA grubu elementleri içeren karbazol-benzeri ve dibenzofuran-benzeri moleküllerin aromatikliğini belirlemek amaçlanmıştır. Bu nedenle HOMHED indisinin hesaplamasında kullanılan parametrisasyon şeması P, As, Se ve Te elementlerini kapsayacak şekilde genişletilmiştir.

Sb, Bi ve Po elementleri içeren sistemlerde HOMHED hesaplaması için yeterli sayıda kristalografik veriye ihtiyaç vardır. Başka bir deyişle bu veriler ortalama alınabilecek kadar fazla sayıda olmalıdır. Bu elementlerin kristalografik verilerinin yeterli olmaması veya hiç olmaması nedeniyle böyle sistemlerin aromatiklikleri için HOMHED indisi incelenmemiştir. Heteroaromatik sistemlerdeki elementlerin çeşitliliğindeki yetersizlik, böyle sistemlerin aromatikliklerinin değerlendirilmesini kısıtlamıştır. Bununla birlikte örneğin beş üyeli heterohalkalı bismoller hakkındaki deneysel çalışmalar bu moleküllerin aromatik özellik göstermediklerini ortaya koymuştur (Balaban, Oniciu ve Katritzky, 2004).

Karbazol-benzeri ve dibenzofuran-benzeri moleküler iskeletlerin aromatiklikleri, Cambridge Kristalografik Veri Merkezinden (CCDC) alınan yapısal bilgiler dikkate alınarak değerlendirilmiştir. Dibenzotiyofen, dibenzoselenofen ve dibenzotellurofen dibenzofuran-benzeri iskeletler olarak sınıflandırılırken, dibenzofosfol ve dibenzoarsol karbazol-benzeri iskeletler olarak sınıflandırılır.



Şekil 4.1 Tez çalışmasında ele alınan moleküler iskelet yapısı

Tablo 4.1 Tez çalışmasında incelenen molekül grupları

Molekül	X
Karbazol	NH
Dibenzofosfor	PH
Dibenzoarsol	AsH
Dibenzofuran	O
Dibenzotiyofen	S
Dibenzoselenofen	Se
Dibenzotellurofen	Te

4.1 Kristalografik Veri Tabanı Taraması

Cambridge Kristalografik Veri Merkezi (CCDC), 1965 yılında organik ve metal organik kristal yapılarla ilgili sayısal, kimyasal ve bibliyografik verileri kaydetmek için kurulmuştur. Cambridge Yapısal Veritabanı (CSD) neredeyse 700000 yapının bilgisini depolayan, küçük molekül kristalografisinin geniş kapsamlı ve tamamen geriye dönük tarihsel bir arşividir. Bu veritabanına her yıl yaklaşık 40000 yeni yapı eklenir. CSD'nin geniş yazılım sistemiyle beraber gelişmesi, ilaç keşfi ve ilaç geliştirme de dahil olmak üzere yapısal kimya, malzeme bilimi ve yaşam bilimleri araştırmaları üzerindeki temel etkisini ve değerini arttırmaktadır. Kristalografik veritabanları son yüz yılın tarihi bir rekoru olan ve birçok disiplinde bilim adamlarına kristal yapı verilerini sağlayan önemli bir araç haline gelmiştir (Groom ve Allen, 2014).

Cambridge Yapısal Veritabanı, kırınım metotları (X-ışını ve nötron) ile belirlenen organik ve metal organik yapıların kapsamlı ve geriye dönük bilgisayar destekli veritabanlarını oluşturur. CSD her bir analiz tarafından elde edilen bibliyografik, kimyasal ve kristalografik bilgilerin yanı sıra, büyük önem taşıyan üç boyutlu atomik koordinat verilerini de içerir (Groom ve Allen, 2014).

CSD aramaları ve veritabanı girdilerini görselleştirmek için ConQuest ve Mercury olmak üzere iki program geliştirilmiştir (Allen, 2002). ConQuest tüm CSD bilgi alanlarında aramalar sağlar ve hidrojen bağları ya da diğer etkileşimlerin yerini saptamak için üç boyutlu geometrik kısıtlamalar ile iki boyutlu altyapı aramalarını birleştirebilir. CSD’de bir web uygulaması olan WebCSD bulunur. CCDC yapı görselleştiricisi Mercury, hem yapı hem de geometrik verileri kapsamlı bir analiz paketi haline getirir. Standart seçenekler dışında Mercury moleküller arası etkileşimleri, hidrojen bağlı sentonları, genişletilmiş ağları ve grafik kümesi tanımlayıcılarını gösterir. ConQuest ile alınan geometrik veri analizi için olanaklar Mercury için de entegre edilmiştir (Groom ve Allen, 2014).

Tüm CSD Sistemi, veri tabanı girdilerini aramak ve görselleştirmek için yazılım araçlarıyla birlikte veritabanını kapsar. ConQuest, kimyasal ve sayısal alanlarda konuya dayalı sorgular aracılığı ile CSD aramaları yapar. İki boyutlu kimyasal yapı diyagramlarının alt yapı aramaları en önemli arama mekanizmasıdır. Sorgular detaylı girilir ve üç boyutlu kısıtlamalarla ayrıntılar eklenebilir. Yazılım, bir aramada yeri tayin edilmiş alt yapılar için geometrik ve kristalografik verileri kullanıcı tanımlı tablo haline getirir (Allen ve Taylor, 2004).

Her bir ayrı kristal yapı tayini, bir referans kodu ile tanımlanan bir CSD girdisi oluşturmaktadır. Burada altı harf kimyasal bileşiği tanımlarken iki ek hane aynı yapının tayini için örneğin gelişmiş bir arıtma, farklı bilim adamları tarafından yapılan çalışmalar, farklı deneysel koşullar altında yapılan çalışmalar gibi benzeri fazladan bilgileri içerir. CCDC tarafından eklenen en önemli bilgi yapının iki boyutlu kimyasal temsilidir. Atom ve bağ özelliklerini CSD deposu için bir kompakt bağlantılı tabloya dönüştürür, moleküler ve supramoleküler düzeyde yapı aramaları

için kaynak temsil eder (Bruno, Cole, Edgington, Kessler, Macrae, McCabe ve Taylor, 2002).

Ayrıca ConQuest şunları sunar (Cambridge Crystallographic Data Centre-CCDC):

- (i) Kimyasal alt yapı çizimi ve geometrik parametreleri tanımlamak için anlaşılması ve kullanılması kolay yazılım taslağı
- (ii) Kompleks aramalar oluşturmak için ayrı ayrı sorgulamaları birleştiren basit bir mekanizma
- (iii) Ana literatüre doğrudan bağlantı ile yapıların üç boyutlu görüntüsü
- (iv) CSD arama verilerinin analizi ve etkileşimli görselleştirme için Mercury'e doğrudan bağlantı ve yapı gönderme seçeneklerinin geniş bir aralığı
- (v) Birleştirilmiş, kesiştirilmiş ve ek açıklama yapılmış arama sonuçlarına izin veren geniş kapsamlı veri yönetim seçenekleri
- (vi) CSD aramalarının toplu işlemi için bir komut satırı arayüzü

4.2 HOMHED Parametrizasyonu

Bu tez çalışmasının amacı, geometriye dayanan yapısal aromatiklik indisi HOMHED (Frizzo ve diğer., 2012) yardımıyla C–VA ve C–VIA grubu bağları içeren moleküler kısımların aromatikliklerinin belirlenmesi için uygun normalizasyon katsayılarını bulmaktır.

HOMHED indisi ile bir heterohalkalı π -elektron sisteminin aromatik karakterini bulmak üzere uygulamak için şu verilere ihtiyaç vardır:

- (i) Dikkate alınan molekülün tam ve doğru geometrisi

- (ii) İlgili bağlar için deneysel verilerden hesaplanan ortalama bağ uzunlukları
- (iii) İlgili bağlara ait deneysel verilerden hesaplanan α normalizasyon sabiti

Bu tez çalışmasında elde edilen normalizasyon sabitlerinin belirlenmesi işlemi Frizzo ve Martins'in çalışmalarıyla aynıdır (Frizzo ve Martins, 2012). Normalizasyon sabitleri 3.8 eşitliği ile hesaplanmıştır (Frizzo ve diğer., 2012; Krygowski, 2014).

HOMHED indisi HOMA indisi gibi 3.9 eşitliği ile tanımlanır, ancak kullanılan referans bağ uzunlukları ve normalizasyon sabiti değerleri farklıdır. Tablo 4.2'de HOMHED indisi hesaplamaları için kullanılacak bağ uzunlukları ve 3.8 eşitliği ile hesaplanan normalizasyon sabiti değerleri verilmektedir.

Tablo 4.2'de R_s ve R_d ilgili atomik merkezler arasındaki sırasıyla tek ve çift bağ uzunluklarıdır. Karbon, azot ve oksijenin, tek bağ ve çift bağ uzunlukları Tablo 3.4'te gösterilen Frizzo ve Martins'in çalışmalarından alınmıştır (Frizzo ve diğer., 2012). Tek $C(sp^3)-P$ bağı ve $C(ar)-P$ aromatik bağı için bağ uzunlukları Allen ve arkadaşlarının çalışmasından alınmıştır (Allen, Watson, Brammer ve Orpen, 2006). Çift $C=P$ bağı için bağ uzunlukları sp^2 hibritleşmesi yapan 252 bileşiğin ortalamasından CCDC'den (Cambridge Kristalografik Veri Merkezi) elde edilmiştir (Bruno, Cole, Edgington, Kessler, Macrae, McCabe, Pearson ve Taylor, 2002; Groom ve Allen, 2011). Tek $C(sp^3)-As$ bağı ve $C(ar)-As$ aromatik bağı için bağ uzunlukları Allen ve arkadaşlarının çalışmasından alınmıştır (Allen ve diğer., 2006). Çift $C(sp^2)=As$ bağı için bağ uzunlukları sp^2 hibritleşmesi yapan 9 bileşiğin ortalaması CCDC'den elde edilmiştir (Bruno ve diğer., 2002, Groom ve diğer., 2011). Tek $C(sp^3)-Se$ bağı için bağ uzunlukları Allen ve arkadaşlarının çalışmasından alınmıştır (Allen ve diğer., 2006). $C(ar)-Se$ aromatik bağı için bağ uzunluğu 6 bileşiğin ortalamasından ve tek $C(sp^2)=Se$ bağı için bağ uzunluğu sp^2 hibritleşmesi yapan 27 bileşikteki ilgili bağ uzunluklarının ortalaması CCDC'den elde edilmiştir (Bruno ve diğer., 2002; Groom ve diğer., 2011). Tek $C(sp^3)-Te$ bağı ve $C(ar)-Te$ aromatik bağı için bağ uzunlukları Allen ve ark.'nın çalışmasından alınmıştır (Allen ve diğer., 2006). Çift $C=Te$ bağı için bağ uzunlukları

sp^2 hibritleşmesi yapan 2 bileşenin ortalaması CCDC'den elde edilmiştir (Bruno ve diğer., 2002; Groom ve diğer., 2011).

Tablo 4.2 C–VA and C–VIA grubu bağları için HOMHED indisi hesaplamasında kullanılmak için önerilen deneysel normalizasyon sabitleri

Bağ tipi	$R_s(\text{Å})$	$R_d(\text{Å})$	$R_{opt}(\text{Å})$	α	% BLA
C–C	1,530	1,316	1,387	78,46	15,43
Karbon - VA grubu bağları					
C–N	1,474	1,271	1,339	87,53	15,16
C–P	1,855	1,725	1,795	235,29	7,24
C–As	1,927	1,871	1,922	761,62	2,91
Karbon - VIA grubu bağları					
C–O	1,426	1,210	1,282	77,16	16,85
C–S	1,819	1,599	1,672	74,25	13,16
C–Se	1,970	1,826	1,884	185,87	7,64
C–Te	2,158	2,080	2,116	653,60	3,69

Bağ uzunluklarının farklı olması, aromatikliğin azalması anlamına gelir. Optimal değerlere göre tek ve çift bağlar arasındaki bağ uzunluğu değişimi (bond length alternation) BLA ile ifade edilir. Optimal değerlere göre bağ uzunluğu değişimi yüzdesi ise (% BLA), $100 \times (R_s - R_d)/R_{opt}$ ile hesaplanır (Karabıyık ve diğer., 2015). % BLA değerleri, aromatik değişiklikler sebebiyle bir elementin karbon atomuyla yaptığı bağın hassasiyetini niteler. Tablo 4.2'de görüldüğü gibi, % BLA değerleri arttıkça kalkojen (VIA) ve pniktojen gruplarındaki (VA) normalizasyon sabitlerinin değeri azalır. Sonuç olarak α değerleri, aromatik farklılıklarla değişebilen bir bağ uzunluğunda ne ölçüde değişiklikler olduğunun göstergesidir. Bir bağın normalizasyon sabitinin büyüklüğü, heteroatomunun aromatiklikten yeterli miktarda etkilenebilir eğilimde olmadığını gösterir. Çünkü optimal bağ uzunluğu formal tek ya da çift bağının uzunluğuna yakındır. Bu durum, aromatikliğin bağ uzunluğunda önemli ölçüde değişiklikler yapmadığı anlamına gelir. Aynı zamanda pniktojen grubu normalizasyon sabitleri kalkojendekilerden daha büyüktür. Buna ek olarak normalizasyon sabitleri hem pniktojen grubu hem de kalkojen grubunda aşağıya doğru gidildikçe artar. İkinci periyottaki C, N ve O hemen hemen aynı α değerlerine

sahip olmasına rağmen, aynı periyottaki pniktojen ve kalkojenlerin normalizasyon katsayıları arasındaki fark periyodik cetvelde aşağıya doğru inildikçe artar. (Karabıyık ve diğ., 2015).

Aromatikliğin en iyi bilinen belirtilerinden biri, bağ uzunluklarının optimal bağ uzunluğuna eşit olmasıdır. Bütün bağ uzunluklarının optimum değere eşit olduğu sistemler ideal aromatik sistemler olarak kabul edilir ve aromatik sistemlerde bağ uzunlukları tek ve çift bağlar arasındadır. Atomik merkezler arasındaki bazı tek, çift ve ideal aromatik bağ uzunlukları Uluslararası Kristalografi Tablolarından alınmıştır. Bunlar arasında nadiren gözlenenler ve Frizzo ve Martins'in çalışmalarında verilmeyenler CSD 5.35 sürümü içeren ConQuest 1.16 yazılımı aracılığıyla CSD'den elde edilmiştir (Kasım 2013 yayın izni ile) (Karabıyık ve diğ., 2015).

Referans sistemlerin seçiminde dikkat edilen hususlar:

- (i) Aramalar yapı tayini için C-C bağının ortalama tahmini standart sapması $\leq 0,05 \text{ \AA}$ ve R faktörü $\leq \% 7,5$ ile
- (ii) CSD sisteminde kullanılan kriterlere göre hatasız koordinatlar
- (iii) Kristalografik düzensizlik olmayan sistemler
- (iv) Herhangi bir grup eklenmemiş referans yapılardan bilgi elde edilmesi sırasında VA grubu ve VIA grubundaki heteroatomlar üç atom (bunlardan biri H) ve iki atom (her iki iskelet bağ) ile sınırlandırılarak seçilmiştir (Karabıyık ve diğ., 2015).

Moleküllerin aromatikliğini etkileyen faktörlerden bir diğeri de çalışılan moleküle eklenen ve süstitüe diye adlandırılan yapısal bir birimdir. Süstitüe genellikle aşağıdaki anlamlardan birine sahiptir (Atalay, 2002):

- (i) Basit kimyasal reaksiyonlar yapılabilen molekülün bir bölümüdür (özellikle doğrudan bir hidrojen atomunun yerini aldığında).
- (ii) Molekülün özelliklerini nicel anlamda etkileyen ama kimyasal karakterini değiştirmeyen küçük bir bölümdür.

Seçilen bu moleküler sistemlerin aromatikliklerinin süstitüentler tarafından nasıl etkilendiğini belirlemek için CSD çalışmaları :

- (i) Periferik süstitüe
- (ii) Hetero süstitüe
- (iii) Periferik ve Hetero süstitüe kombinasyonu

olarak üç sınıfta kategorize edilmiştir (Karabıyık ve diğ., 2015). Herhangi bir aromatik C atomunda süstitüente sahip yapılar periferik süstitüe iskeletler olarak nitelendirilirken, sadece endosiklik X heteroatomunda süstitüente sahip olanlar hetero süstitüe iskeletler olarak nitelendirilir. Bazı CSD verileri, süstitüentlerin iki türünü de içerir. Buna ek olarak herhangi bir kalkojen atomu içeren dibenzofuran-benzeri iskeletler organometalik komplekslerde ligant olarak kullanılabilirler. Bu tür komplekslerde VIA grubu (kalkojen) atomları üç atomik merkezle bağlantılıdır (Karabıyık ve diğ., 2015).

BÖLÜM BEŞ

KARBAZOL VE DİBENZOFURAN TİPİ MOLEKÜLLERİN AROMATİKLİKLERİNİN İNCELENMESİ

HOMHED kavramı, molekül içi ve moleküller arası etkileşimlerin moleküler geometriyi etkileyebileceği kristalografik çalışmalarda kullanılabilir. Kristal yapıların Cambridge Kristalografik Veri Merkezinde (CCDC) bulunması bir avantaj sağlar. HOMHED indisiyle, bir molekülün aromatikliğini süstitüsyonun nasıl etkilediği incelenebilir. Heterohalkalı sistemlerde her halka için lokal aromatikliğin tanımlanabilmesi de mümkündür (Atalay, 2002).

Bu tez çalışmasında, literatürdeki karbazol-benzeri ve dibenzofuran-benzeri moleküler iskeletlerin beş ve altı üyeli halkalarının ve molekülün bütününe ortalama HOMHED değerleri hesaplanmış ve karşılaştırma yapabilmek amacıyla Tablo 5.1’de verilmiştir. Böyle bir ayrışma lokallik özelliği nedeniyle aromatikliğin toplanabilir bir nicelik olmadığı sonucuyla eleştirilebilir. Aromatiklik esasında ayrışabilen bir nicelik değildir. Ancak, beş ve altı üyeli halkaların aromatikliği arasındaki karşılıklı ilişki göz önüne alınarak bu ayrışma makul görülebilir (Karabıyık ve diğer., 2014; Karabıyık ve Ocak İskeleli, 2012). Tablo 5.1’de, incelenen moleküler yapılardaki merkezi beş-üyeli halkanın ve ona komşu altı-üyeli iki halkanın aromatikliği sırasıyla HOMHED(5) ve HOMHED(6) olarak gösterilirken, tüm molekül sisteminin aromatikliği HOMHED(bütün) olarak ifade edilmiştir (Karabıyık ve diğer., 2015). Bu değerler Tablo 4.2’de verilen C–C, C–N, C–P, C–As, C–O, C–S, C–Se, C–Te bağ uzunlukları kullanılarak hesaplanmıştır.

Tablo 5.1’de Cambridge Kristalografik Veri Merkezinden alınan 2408 bileşikten elde edilen bağ uzunluklarına göre hesaplanan ortalama HOMHED(6) ve HOMHED(5) değerlerinin birbirinden farklı olduğu görülmektedir. Bu nedenle aromatiklikleri birbirlerinden bağımsız olarak değerlendirilebilir. HOMHED(5) değerleri 0,4 ile 0,98 arasında değişen geniş bir aralıkta yayılmış iken, HOMHED(6) değerleri ise 0,95 ile 1 aralığında toplanmaktadır. Buna ek olarak, moleküler

iskeletlerdeki onbeş bağ uzunluğunun tümü dikkate alındığında HOMHED(bütün) indisi yardımıyla bu iskeletlerin tamamının aromatik kararlılıkları tanımlanabilir.

Tablo 5.1’de görüldüğü gibi dikkate alınan karbazol-benzeri ve dibenzofuran-benzeri moleküler iskeletlerde merkezi beş-üyelik halkalar komşu iki benzen halkasından daha az aromatiktir. HOMHED ve HOMA indisleri geçerlilikleri bakımından bir çekişme halindedir. Bu iki indis arasındaki temel fark parametrisasyon şemasında kullanılan tek ve çift bağ uzunluklarının seçiminde görülmektedir. HOMED kuantum kimyasal hesaplama sonuçlarını kullanırken, HOMHED CSD’den elde edilen sonuçları kullanır. HOMHED indisinin avantajı, parametrelerinin X-ışını kırınımı ve nötron kırınımı çalışmalarından elde edilmesi nedeniyle, oksijen atomu içeren halkalı sistemlerin aromatikliğini HOMA’dan daha iyi tanımlamasıdır (Karabıyık ve diğer., 2014). Bu nedenle, HOMHED ve HOMA indisi arasındaki fark furan halkasının aromatikliğinin değerlendirilmesinde açıkça ortaya çıkmaktadır. CSD’den alınan serbest furan geometrileri için hesaplanan ortalama HOMA değeri neredeyse sıfırdır (0,029) ve bu aromatik olmayan sistemlerde görülen bir durumdur, oysa furan geometrilerinin ortalama HOMHED değeri 0,656’dır. Bu durum bir kaç moleküler sistem için de gözlenir, oksazol ve izoksazol gibi moleküler sistemlerin HOMA değerleri sırasıyla 0,148 ve 0,323 iken bu moleküler iskeletlerin HOMHED değerleri ise sırasıyla 0,654 ve 0,703’dür. Burada HOMA ve HOMHED arasında bir korelasyon olmadığı gözlenir (Frizzo ve diğer., 2012). HOMA indisinin kullanımı, furan ve diğer oksijen içeren moleküler iskeletlerin aromatikliğinin tahmininde başarısız olması nedeniyle bazı spekülasyon sonuçlarına yol açar, çünkü normalizasyon sabitleri belirlenirken aromatik türlerin deneysel geometrileri dikkate alınmaz. (Frizzo ve diğer., 2012). Bununla birlikte HOMHED ile öngörülen serbest furanların aromatikliği hala düşük bir düzeydedir. Bu durum, oksijen atomunun belirli bir aromatiklik azaltıcı etkiye sahip olduğu gerçeği ile açıklanabilir.

Tablo 5.1 CSD'den alınan Karbazol-benzeri ve Dibenzofuran-benzeri moleküler iskeletlerin ortalama HOMHED değerleri

İskelet tipi		HOMHED (6)	HOMHED (5)	HOMHED (6)	HOMHED (bütün)	CSD No.	Veri No.
Karbazol dibenzopirol	Sübstitüesiz	0,972	0,819	0,961	0,921	13	13
	Per. sübst.	0,977	0,855	0,949	0,930	166	253
	Hetero sübst.	0,964	0,794	0,956	0,907	313	526
	Hetero+Per. sübst.	0,958	0,826	0,975	0,922	542	770
Dibenzofosfor	Sübstitüesiz	0,930	0,679	0,867	0,814	1	1
	Hetero+Per. sübst.	0,950	0,784	0,957	0,897	28	37
	Hetero sübst.	0,974	0,727	0,974	0,908	85	134
Dibenzoarsol	Sübstitüesiz	-	-	-	-	-	-
	Hetero+Per. Sübst.	0,904	0,730	0,895	0,830	1	1
	Hetero sübst.	0,544	0,482	0,368	0,433	1	1
Dibenzofuran	Sübstitüesiz	0,994	0,633	0,994	0,875	2	2
	Per. sübst.	0,980	0,597	0,977	0,850	188	238
	Hetero+Per. sübst.	0,979	0,531	0,983	0,829	17	19
Dibenzotiyofen	Sübstitüesiz	0,940	0,740	0,942	0,872	6	8
	Per. sübst.	0,952	0,752	0,966	0,889	140	231
	Hetero sübst.	0,989	0,486	0,991	0,822	22	28
	Hetero+Per. sübst.	0,981	0,558	0,985	0,841	70	101
	Hetero+Per. sübst.	0,987	0,924	0,990	0,967	2	3
Dibenzoselenofen	Per. sübst.	0,973	0,881	0,975	0,944	10	14
	Hetero sübst.	0,981	0,763	0,982	0,908	5	6
	Hetero+Per. sübst.	0,991	0,687	0,988	0,888	1	1
Dibenzotellurofer	Sübstitüesiz	0,991	0,687	0,988	0,888	1	1
	Hetero sübst.	0,982	0,560	0,979	0,840	15	21

Oksijenin daha çok yayılmış durumdaki çiftlenmemiş elektronlarının varlığı, bu halkanın pi konjuge yolunda daha az üç boyutlu örtüşmeye neden olduğu için zor bir elektron akışına neden olur (Karabıyık ve diğer., 2015). Heteroaromatik bileşiklerde, halkada bulunan heteroatomun elektronegatifliği karbon atomunununkinden farklı olduğundan moleküldeki elektron delokalizasyonu bozulur ve bağ uzunlukları farklılaşır. Bir aromatik halka sisteminde N, O ve S heteroatomlarının yer alması, C ile karşılaştırıldığında heteroatomun kısmen yüksek elektronegatifliğine bağlı olarak artan elektronik yük lokalizasyonu nedeniyle halka içinde rezonans durumunun oluşmamasına neden olur (Karabıyık ve diğer., 2014). P, As, Se, Te elementlerinin elektronegatiflikleri karbon atomuna göre daha düşük olduğundan halkaya doğru elektron akımının kolaylaşması ve böylece halkanın aromatik özellik kazanması beklenir. Sübstitüe atomlarının elektronegatifliğinin azalması molekülün aromatikliğinin artması sonucunu desteklemektedir. Ancak, bu elementleri içeren moleküllerin aromatiklikleri yalnızca elektronegatiflik farkıyla açıklanamaz. Bir molekülün aromatik olabilmesi için bütün π elektronları ortaklaşa kullanılmalıdır ve bütün bağlayıcı orbitaller dolu olmalıdır. Böylece aromatik kararlılık için gerekli tam ve maksimum örtüşme sağlanır (Atalay, 2002). Fosfol ve arsol halkalarında aromatik kararlılığın olmaması, fosfor ve arseniğin çiftlenmemiş elektronları ve pi sisteminin geri kalanları arasında eş fazlı örtüşmelerin yetersizliği ile ilişkilidir (Karabıyık ve diğer, 2015). Çünkü değerlik d orbitalleri tarafından pertürbe edilmiş, atom bombası sonrası yükselen mantar bulutuna benzer şekilde çok katlı ve daha çok yayılmış p tipi orbitallere sahiptir (Nyulász, 2001).

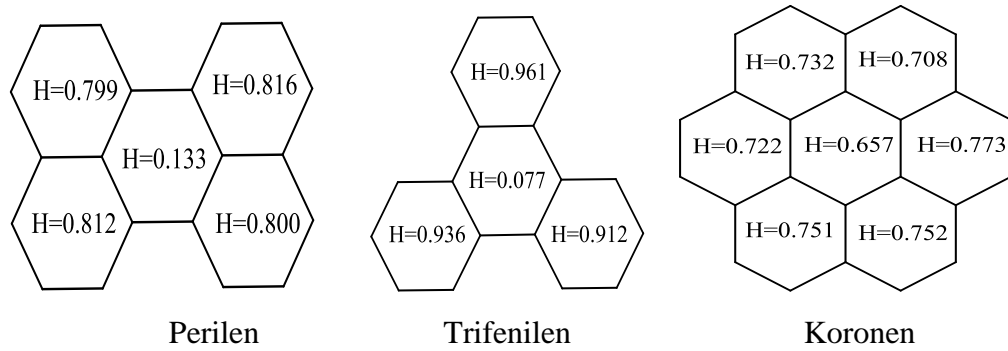
Tablo 5.2 Herhangi bir grup eklenmemiş merkezi beş-üyeliler halkaların ve serbest formlarının HOMHED değerleri

Heterohalkalar	HOMHED	İskelet tipi	HOMHED(5)
Pirol	0,966	Dibenzopirol	0,819
Furan	0,656	Dibenzofuran	0,633
Tiyofen	0,873	Dibenzotiyofen	0,740

Beş üyeliler heterohalkalılar ve herhangi bir grup eklenmemiş merkezi beş üyeliler heterohalkalar için bir karşılaştırma yapılabilir. Tablo 5.2’de görüldüğü gibi serbest pirol, furan ve tiyofen halkalarının aromatiklikleri, herhangi bir sübstitüent

bulunmayan moleküler iskeletlerdeki (Şekil 4.1) merkezi beş-üyelilerden bir miktar fazladır. CSD'den alınan pirol, furan ve tiyofenlerin Tablo 3.8'de HOMHED değerleri sırasıyla 0,966, 0,656 ve 0,873'tür (Frizzo, 2012). Bunlara karşılık gelen Şekil 4.1'deki süstitüesiz iskeletlerin Tablo 5.1'deki değerleri sırasıyla 0,819, 0,633 ve 0,740'dır. İki komşu benzen halkasının varlığı merkezi beş-üyelilerden aromatikliğini azaltır. Hem merkezi beş-üyelilerden hem de iki komşu benzenin aromatikliği karbazol-benzeri ve dibenzofuran-benzeri moleküler iskeletlerde azalır (Karabıyık ve diğ., 2015). Tablo 5.1'de görüldüğü gibi N, P ve As (pniktojen grubu) içeren iskeletlerdeki benzenlerin aromatikliklerinin azalma eğilimleri O, S, Se ve Te (kalkojen grubu) içeren iskeletlerdekilerden daha belirgindir. Bir diğ. önemli sonuç ta merkezi halkaya komşu iki benzenin aromatikliklerinin farkıdır. Pniktojen grubu içeren iskeletlerde iki benzenin HOMHED(6) değerleri arasındaki fark kalkojen atomu taşıyan iskeletlerdekilerden daha fazladır. Özellikle dibenzofosfol ve dibenzoarsol'de iki komşu benzenin bu simetrik olmayan davranışı dibenzofuran, dibenzopirol, dibenzotiyofen, dibenzoselenofen ve dibenzotellurofen'den daha belirgindir. Karbazol-benzeri ve dibenzofuran-benzeri moleküler iskeletler C_{2v} nokta grubu simetrisine sahiptir ve süstitüsyondan kaynaklanan elektronik etkilere duyarlıdır. Aromatikliğin gözlenebilir olmaması doğrudan ölçülebilir bir nicelik olmamasındandır ve bu iskelet kısımlarının aromatiklik değışimleri simetri faktörüyle ilgili olabilir (Karabıyık ve diğ., 2015). Şekil 5.1'de görüldüğü gibi, genel olarak aromatiklik herhangi bir süstituent yokluğunda bile bozulan simetriden olumsuz etkilenir. Benzenoid hidrokarbonlar perilen, trifenilen ve koronen sırasıyla D_{2h} , D_{3h} ve D_{6h} nokta grubu simetrisine sahiptir. Merkezi halkaların aromatikliği perilen \approx trifenilen < koronen sırasıyla artar (Krygowski ve Cyranski, 2001). Bu türlerin dış veya periferik halkaları izole moleküler geometrilerinde farklı HOMA indisi değerlerine sahiptir.

Benzer durum burada dikkate alınan herhangi bir grup eklenmemiş iskeletlerde komşu benzenlerin aromatikliklerinde de gözlenir. Bunun nedeni spesifik olmayan bir konumda kristal örgüye simetrik bir moleköl yerleştirildiğinde gözlenen moleküler geometrinin izole molekölün özelliklerini taşımak zorunda olmamasıdır.



Şekil 5.1 Deneysel geometrilerden hesaplanmış benzenoid hidrokarbonlar için HOMA değerleri

Buna ek olarak deneysel bağ uzunlukları veri toplamadan kaynaklanan bazı sistematik hatalardan, arıtma yöntemi, statik ve dinamik düzensizlik ya da termal hareketlerden etkilenebilir. Bir moleküler kısımda hem sigma-orbitali hem de π -orbitali formel durumdan farklı olarak böyle deneysel koşullara maruz kalabilir. Unutmamak gerekir ki HOMHED sadece ilgili atomik merkezler arasındaki uzaklıkları dikkate alır ve kendi içinde hiçbir kuantum kimyasal kavram içermez, bu görüşler iki komşu benzenin aromatikliğindeki farklılıkları makul kılar (Karabıyık ve diğer., 2015).

Beş üyeli heterohalkaların aromatiklik ölçüleri hala tartışılmaktadır. Serbest beş üyeli heteroatomik halkaların Dewar Rezonans Enerjisi (kkal/mol) benzen (22,6) > tiyofen (6,5) > selenofen > pirol (5,3) tellurofen > furan (4,3) şeklinde azalır (Balaban, 2004). Bu sıra Şekil 4.1’de merkezi beş-üyeli halkalar arasında geometriye dayanan aromatiklik hiyerarşisinde farklıdır: selenofen > pirol > tiyofen > tellurofen > fosfol > furan. Aromatiklik sadece enerji açısından tanımlanamayabilir, çünkü çok boyutlu bir kavramdır (Bultinck, 2007). Seçilen moleküllere ve aromatiklik ölçmede kullanılan yöntemlere bağlı olarak aromatikliği en iyi temsil eden kriter değişebilmektedir. Bu nedenle enerjik ve geometrik kriterleri birbirleri ile her zaman ilişkili olmayabilir. Bununla birlikte bu sıra kısmen de olsa uyum içerisindedir. Buna ek olarak birleşmiş halkalar benzer iskeletlerde aromatikliği azaltan daha belirgin bağ uzunluğu değişimine sahiptir (Chen, Wannere, Corminboeuf, Puchta ve Schleyer, 2005). Dewar Rezonans Enerjisi değerleri dibenzotiyofen (44,6 kkal/mol) > karbazol (40,9 kkal/mol) > dibenzofuran (39,9

kcal/mol) sırasıyla azalır (Schaad ve Hess, 2001). Moleküler iskeletlerin HOMHED(bütün) değerleri ise karbazol (0,921) > dibenzofuran (0,875) \approx dibenzotiyofen (0,872) olarak azalır. Bu iskeletlerin tüm bağ uzunlukları kullanılarak hesaplanan HOMHED(bütün) değerleri, aromatikliğin dibenzoselenofen > karbazol > dibenzotellurofen > dibenzofuran \approx dibenzotiyofen > dibenzoarsol > dibenzofosfol olarak azaldığını öngörür. Karbazol iskeletinin arsenik ve fosfor türevlerinin aromatikliği önemli ölçüde azalır. 3-koordineli fosfor ve arsenik düzlemsel olmadığından, çiftlenmemiş elektronları önemli bir 's' orbital karakterine sahiptir. Bu nedenle çiftlenmemiş elektron orbitalleri ana halkanın pi sistemiyle yeterince örtüşmeyebilir (Karabıyık ve diğer., 2015).

Hem beş-üyelili hem de altı-üyelili halkaların aromatiklikleri karbazol iskeleti içerisine pniktojen grubundaki daha ağır bir elementin ilave edilmesiyle azalır, oysa ki dibenzofuran iskeletine kalkojen grubundaki daha ağır bir elementin ilave edilmesi beş-üyelili halkaların aromatikliklerinde bir artışa neden olur ve iki komşu benzen halkasının aromatikliğinde önemli bir kayba neden olmaz. Dibenzofuran-benzeri iskeletler arasında dibenzotiyofen farklı bir davranış sergiler. Dibenzofuran ve dibenzotiyofenin HOMHED(bütün) değerleri neredeyse birbirine eşit olmasına rağmen dibenzotiyofende iki komşu halkanın aromatikliğindeki kayıp dibenzofuran, dibenzoselenofen ve dibenzotellurofenden daha belirgindir. Buna ek olarak dibenzotiyofende merkezi beş-üyelili halka dibenzofurandan çok daha aromatiktir. Bu, dibenzofuranla karşılaştırıldığında dibenzotiyofenin altı-üyelili ve beş-üyelili halkaları arasındaki aromatiklik dengesini işaret eden ilgi çekici bir yönüdür. Aromatiklik dengesi molekül içi elektronik yük transferi ile ilgili iyi bilinen bir mekanizmadır (Karabıyık, Sevinçek, Petek ve Aygün, 2011; Karabıyık, Petek, İskeleli ve Albayrak, 2009). Tellürün dahil edilmesi iki komşu benzenin aromatikliğinde önemli değişiklikler olmadan beş-üyelili halkanın aromatikliğinde bir azalmaya yol açarken, dibenzofuran iskeletinde endosiklik heteroatom olarak selenyumun dahil edilmesi merkezi beş-üyelili halkayı önemli ölçüde aromatik yapar. Selenyum ve tellür tamamen dolu d orbitallerine sahiptirler ve bu nedenle diğer kalkojenlerden ayırt edilebilirler. Beş-üyelili halkanın aromatikliğine d-orbitalinden gelen bozucu etkiler tamamen dolu d-orbitalleri 3d ve 4d orbitalleri nedeniyle dibenzotellurofen

iskeletinde açık bir şekilde daha belirgin olarak görülür. Bunun bir sonucu olarak, dibenzotellürofenin beş-üyelı halkasının aromatikliği dibenzoselenofen ile karşılaştırıldığında azalır (Karabıyık ve diğer., 2015).

Aromatik bir sistemin süstitüsüyonu çoğunlukla sistemin aromatikliğinde bir azalmaya yol açar. Çünkü konjuge yollar boyunca daha hareketli elektronların delokalizasyonu, bir aromatik sistemin ekstra kararlılığından doğrudan sorumludur. Süstitüent etkiler, elektron delokalizasyonun neden olduğu mezomerik etkiler nedeniyle aromatiklikte bir tür pertürbasyon olarak kabul edilir (Karabıyık, Ađer ve İskeleli, 2010). Aromatik sistemler, süstitüent gruplar arasında elektronik yük alış-verişindeki bir ortam olarak davranmasına rağmen, aromatik karakterini koruma eğilimi nedeniyle belirli bir oranda bu etkileşimi de kısıtlayabilirler (Karabıyık ve diğer., 2015). Bu, daha az aromatik pi-konjuge sisteminin süstitüentler arasındaki iletişimde aromatik benzerinden daha iyi bir ortam olabileceğine işaret eder (Torras, Bertran ve Alemán, 2009; Krygowski ve diğer., 2014). Daha az aromatik halkalı sistemler (özellikle komşu iki benzen), elektronik özellikleri süstitüsyonlar tarafından kolayca kontrol edilebilir olduğu için ince-ayar fonksiyonel malzemeler tasarımında umut verici adaylardır (Karabıyık ve diğer., 2015). Bu noktada, π -konjuge polimerler ve oligomerlerin hazırlanmasına katılan böyle monomerlerin aromatikliklerindeki eksikliğin, HOMO-LUMO bant aralığında azalmaya neden olduğu hatırlanmalıdır (Cheng, Yang ve Hsu, 2009; Torrass ve diğer., 2009; Yang, Olishovski ve Kertesz, 2004). Bir molekülde en yüksek dolu moleküler orbital olan HOMO elektron verme yeteneğine, bir molekülde en düşük (ilk) boş moleküler orbital olan LUMO ise elektron alma yeteneğine sahiptir. HOMO ve LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkının büyük olması, aromatik kararlılığı ifade eder (Fleming, 1976).

Beş-üyelı ve altı-üyelı halkaların aromatikliğinin süstitüsyonlar tarafından nasıl etkilendiği incelenirse, dibenzotiyofen iskeletinde periferik (çevresel) süstitüsyon hem beş-üyelı hem de altı-üyelı halkaların aromatikliğini arttırıyorken, dibenzofuran ve dibenzoselenofen iskeletlerinde periferik süstitüsyon, süstitüesiz benzerleri ile karşılaştırıldığında hem beş-üyelı hem de altı-üyelı halkaların aromatikliğini azaltır.

Hetero-sübstitüe dibenzotellurofenlerde periferik sübstitüe türevleri CSD'den alınmamasına rağmen bu azalma eğilimi ile uyumludur. Kalkojen ve pniktojen grubu içeren moleküler iskeletlerin aromatiklikleri genel olarak sübstitüent gruplar tarafından azaltılır. Ancak dibenzotiyofen bu eğilimde bir istisna gösterir. Dibenzotiyofen-benzeri iskeletlerde iki komşu benzen her türlü sübstitüent varlığı nedeniyle (özellikle heterosübstitüsyonlar) fazladan aromatiklik kazanır. Sübstitüesiz ya da en azından dibenzotiyofenin kısmen periferik sübstitüe benzerleri iki benzen halkasının aromatikliklerini nispeten düşük seviyede tutmak için kullanılabilir. Öte yandan hetero sübstitüe dibenzotiyofenlerde tiyofen halkasının aromatikliği önemli ölçüde azalır. Dibenzofosfol hariç böyle iskeletlerde, sübstitüe atoma bağlı olan X heteroatomunun p-tipi değerlik elektronlarının katılımından dolayı halkanın pi popülasyonunun azalmasıyla beş üyeli halkaların aromatikliği azalır (Karabıyık ve diğer., 2015).

Tablo 5.1'de görüldüğü üzere beş-üyeli ve altı-üyeli halkalar ayrı ayrı düşünüldüğünde, iki komşu benzen sübstitüsyon tarafından aromatikliklerinde meydana gelen değişime karşı merkezi beş-üyeli halkalardan daha az hassastırlar. Dibenzofosfol ve özellikle dibenzoarsol türevleri bu eğilimde istisnadır. Yine Tablo 5.1'de görüldüğü gibi altı-üyeli ve beş-üyeli halkaların aromatikliği birbirinden farklı olarak düşünülebilir. Dibenzofosfol ve dibenzoarsol türevlerinde tüm incelenen aromatiklik özellikleri diğer iskeletlerle karşılaştırıldıklarında nispeten daha düşük seviyededir. Sübstitüsyona bağlı olarak karbazol-benzeri iskeletlerin beş-üyeli ve altı-üyeli halkalarının aromatiklik değişimleri arasında bir paralellik bulunmaktadır. Dibenzotiyofen iskeletindeki hetero sübstitüsyon iki komşu benzenin aromatikliğini arttırırken, tiyofen halkasının aromatikliği ise hetero sübstitüsyon nedeniyle önemli ölçüde azalır (Karabıyık ve diğer., 2015).

BÖLÜM ALTI

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Referans moleküllerin X-ışını kırınımı ve nötron kırınımından elde edilen deneysel verileri kullanılarak, heterohalkalı bileşikler için geometriye dayanan yapısal aromatiklik indisi HOMHED hesaplamasında kullanılan normalizasyon sabitleri, pniktojen grubu ve kalkojen grubu içeren moleküllerin aromatikliklerini değerlendirmek için belirlenmiştir. Belirlenen yeni normalizasyon sabitleri Tablo 4.1’de pniktojen grubu elementleri N, P ve As ile kalkojen grubu elementleri O, S, Se ve Te içeren bileşiklerin aromatikliklerini değerlendirmeye imkan vermiştir. HOMHED parametrelerinin CCDC’den alınan deneysel verilere dayanan C–VA ve C–VIA bağ uzunluklarından elde edildiği vurgulanmalıdır. Bu nedenle bu çalışmada elde edilen normalizasyon sabitleri, sadece deneysel geometrileri göz önüne alınarak C–VA ve C–VIA bağları içeren kimyasal türlerin aromatikliklerinin doğrudan belirlenmesinde kullanışlıdır. Bu çalışmada Tablo 4.1’deki bu yeni parametreler kullanılarak karbazol-benzeri ve dibenzofuran-benzeri moleküler iskeletlerin aromatiklikleri incelenmiştir.

Karbazol-benzeri moleküller arasında dibenzofosfol ve özellikle dibenzoarsol (güçlkle çalışılmasına rağmen) düşük aromatikliğe sahip olanlardır. Dibenzotiyofen elektronik özelliklerin etkin kontrolünü sağlayan daha az aromatik benzen halkalarına sahip olmasından dolayı dibenzofuran-benzeri iskeletler içinde çeşitli fonksiyonel olanıdır. Pniktojen grupları içeren moleküler iskeletlerin iki komşu benzeninin aromatiklik farkı kalkojen içeren moleküler iskeletlerdekinden daha belirgindir. Dikkate alınan moleküler iskeletlerde beş-üyel ve altı-üyel halkaların aromatikliği birbirinden farklı olarak ele alınabilir.

KAYNAKLAR

- Aihara, J. I. ve Kanno, H. (2005). Local aromaticities in large polyacene molecules. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109(16), 3717-3721.
- Allen, F. H. ve Taylor, R. (2004). Research applications of the cambridge structural database (CSD). *Chemical Society Reviews*, 33(8), 463-475.
- Anusooya, Y., Chakrabarti, A., Patti, S. K. ve Ramasesha, S. (1998). *International Journal of Quantum Chemistry*, 70, 143.
- Atalay, S. (2002). *Fulven türevlerinin kararlılığı ve süstitüent etkisi*. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, İstanbul.
- Balaban, A. T., Oniciu, D. C. ve Katritzky, A. R. (2004). Aromaticity as a cornerstone of heterocyclic chemistry. *Chemical Reviews*, 104(5), 2777-2812.
- Bader, R. F. (1991). A quantum theory of molecular structure and its applications. *Chemical Reviews*, 91(5), 893-928.
- Barten, J. A., Lork, E. ve Rösenthaler, G. V. (2004). Novel β -hydroxy- β -bis (trifluoromethyl) imines. *Journal of Fluorine Chemistry*, 125(6), 1039-1049.
- Bruno, I. J., Cole, J. C., Edgington, P. R., Kessler, M., Macrae, C. F., McCabe, P. ve Taylor, R. (2002). New software for searching the Cambridge Structural Database and visualizing crystal structures. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 58(3), 389-397.
- Bultinck, P. (2007). Critical analysis of the local aromaticity concept in polyaromatic hydrocarbons. *Faraday Discussions*, 135, 347-365.

Bultinck, P., Rafat, M., Ponec, R., Van Gheluwe, B., Carbó-Dorca, R. ve Popelier, P. (2006). Coulomb and overlap self-similarities: A comparative selectivity analysis of structure-electron delocalization and aromaticity in linear polyacenes: Atoms in molecules multicenter delocalization ind. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110, 7642-7648.

Bultinck, P., Ponec, R., Gallegos, A., Fias, S., Van Damme, S. ve Carbó-Dorca, R.(2005). Croat. Chem. Acta. In press. *The 20th International Course & Conference on the Interfaces among Mathematics, Chemistry & Computer Sciences*.

Bultinck, P., Ponec, R. ve Carbó-Dorca, R. (2007). Aromaticity in linear polyacenes: generalized population analysis and molecular quantum similarity approach. *Journal of Computational Chemistry*, 28(1), 152-160.

Bultinck, P., Ponec, R. ve Van Damme, S. (2005). Multicenter bond indices as a new measure of aromaticity in polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 18(8), 706-718.

Bultinck, P., Gironés, X. ve Carbo-Dorca, R. (2005). Molecular quantum similarity: theory and applications. *Reviews in Computational Chemistry*, 21, 127.

The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), (b.t). 1 Mart 2016, <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>

Chen, Z., Wannere, C. S., Corminboeuf, C., Puchta, R. ve Schleyer, P. V. R. (2005). Nucleus-independent chemical shifts (NICS) as an aromaticity criterion. *Chemical Reviews*, 105(10), 3842-3888.

Cheng, Y. J., Yang, S. H. ve Hsu, C. S. (2009). Synthesis of conjugated polymers for organic solar cell applications. *Chemical Reviews*, 109(11), 5868-5923.

- Cioslowski, J. ve Fleischmann, E. D. (1991). Assessing molecular similarity from results of ab initio electronic structure calculations. *Journal of the American Chemical Society*, 113(1), 64-67.
- Cioslowski, J. ve Fleischmann, E. D. (1993). Ab initio electronic structure calculations of molecular similarity: a case study of 4-aminobutyric acid and its agonists. *Croatica Chemica Acta*, 66(1), 113-121.
- Clar, E. (1952). *Aromatische kohlenwasserstoffe*. Berlin: Springer-Verlag.
- Cyrański, M. K., Stępień, B. T. ve Krygowski, T. M. (2000). Global and local aromaticity of linear and angular polyacenes. *Tetrahedron*, 56(49), 9663-9667.
- Cyranski, M. K. (2005). Energetic aspects of cyclic pi-electron delocalization: evaluation of the methods of estimating aromatic stabilization energies. *Chemical Reviews*, 105(10), 3773-3811.
- De Proft, F. ve Geerlings, P. (2001). Conceptual and computational DFT in the study of aromaticity. *Chemical reviews*, 101(5), 1451-1464.
- Feixas, F., Matito, E., Poater, J. ve Solà, M. (2008). On the performance of some aromaticity indices: A critical assessment using a test set. *Journal of Computational Chemistry*, 29(10), 1543-1554.
- Fessenden, R., J. ve Fessenden, J., S., (2001). *Organik kimya* (6. Baskı). (T., Uyar, Çev.). Ankara: Güneş Kitabevi.
- Fradera, X., Austen, M. A. ve Bader, R. F. (1999). The Lewis model and beyond. *The Journal of Physical Chemistry A*, 103(2), 304-314.
- Frizzo, C. P. ve Martins, M. A. (2012). Aromaticity in heterocycles: new HOMA index parametrization. *Structural Chemistry*, 23(2), 375-380.

- Geerlings, P., De Proft, F. ve Langenaeker, W. (2003). Conceptual density functional theory. *Chemical Reviews*, 103(5), 1793-1874.
- Giambiagi, M., de Giambiagi, M. S., dos Santos Silva, C. D. ve de Figueiredo, A. P. (2000). Multicenter bond indices as a measure of aromaticity. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2(15), 3381-3392.
- Groom, C. R. ve Allen, F. H. (2014). The Cambridge Structural Database in retrospect and prospect. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(3), 662-671.
- Hart, H., Hart, D., J. ve Craine, L., E. (1998). *Organik kimya* (9. Baskı). Ankara: Palme Yayıncılık.
- Julg, A. ve François, P. (1967). Recherches sur la géométrie de quelques hydrocarbures non-alternants: son influence sur les énergies de transition, une nouvelle définition de l'aromaticité. *Theoretica Chimica Acta*, 8(3), 249-259.
- Jug, K. ve Köster, A. M. (1991). Aromaticity as a multi-dimensional phenomenon. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 4(3), 163-169.
- Karabıyık, H., Petek, H., İskeleli, N. O. ve Albayrak, Ç. (2009). Structural and aromatic aspects for tautomerism of (Z)-6-((4-bromophenylamino) methylene)-2, 3-dihydroxycyclohexa-2, 4-dienone. *Structural Chemistry*, 20(6), 1055-1065.
- Karabıyık, H., Açar, A. A. ve İskeleli, N. O. (2010). Mesomeric effect on the structural and electronic properties of 4-(2-tert-butyl-4-methylphenoxy) phthalonitrile. *Structural Chemistry*, 21(6), 1273-1281.
- Karabıyık, H., Sevinçek, R., Petek, H., & Aygün, M. (2011). Aromaticity balance, π -electron cooperativity and H-bonding properties in tautomerism of

- salicylideneaniline: The quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) approach. *Journal of Molecular Modeling*, 17(6), 1295-1309.
- Karabıyık, H. ve Ocak İskeleli, N. (2012). Hydrogen-bridged chelate ring-assisted π -stacking interactions. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 68(1), 71-79.
- Karabıyık, H., Sevinçek, R. ve Karabıyık, H. (2014). Supramolecular aromaticity. *Journal of Molecular Structure*, 1064, 135-149.
- Karabıyık, H., Sevinçek, R. ve Karabıyık, H. (2015). Effects of pnictogen and chalcogen bonds on the aromaticities of carbazole-like and dibenzofuran-like molecular skeletons: Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) Study. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 28(7), 490-496.
- Karabıyık, H. ve Ocak İskeleli, N. (2012). Hydrogen-bridged chelate ring-assisted π -stacking interactions. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 68(1), 71-79.
- Katritzky, A. R., Barczynski, P., Musumarra, G., Pisano, D. ve Szafran, M. (1989). Aromaticity as a quantitative concept. 1. A statistical demonstration of the orthogonality of classical and magnetic aromaticity in five- and six-membered heterocycles. *Journal of the American Chemical Society*, 111(1), 7-15.
- Katritzky, A. R., Jug, K., & Oniciu, D. C. (2001). Quantitative measures of aromaticity for mono-, bi-, and tricyclic penta- and hexatomic heteroaromatic ring systems and their interrelationships. *Chemical Reviews*, 101(5), 1421-1450.
- Katritzky, A. R., Karelson, M., Sild, S., Krygowski, T. M. ve Jug, K. (1998). Aromaticity as a quantitative concept. 7. Aromaticity reaffirmed as a multidimensional characteristic. *The Journal of Organic Chemistry*, 63(15), 5228-5231.

- Kruszewski, J. ve Krygowski, T. M. (1972). Definition of aromaticity basing on the harmonic oscillator model. *Tetrahedron Letters*, 13(36), 3839-3842.
- Krygowski, T. M. (1993). Crystallographic Studies of Inter- and Intramolecular Interactions Reflected in Aromatic Character of π -Electron System. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 33 (1), 70-78.
- Krygowski, T. M., Ciesielski, A., Bird, C. W. ve Kotschy, A. (1995). Aromatic character of the benzene ring present in various topological environments in benzenoid hydrocarbons. Nonequivalence of indices of aromaticity. *Journal of Chemical Information And Computer Sciences*, 35(2), 203-210.
- Krygowski, T. M., Szatyłowicz, H., Stasyuk, O. A., Dominikowska, J. ve Palusiak, M. (2014). Aromaticity from the viewpoint of molecular geometry: application to planar systems. *Chemical Reviews*, 114(12), 6383-6422.
- Krygowski, T. M., Cyranski, M. K., Czarnocki, Z., Häfelinger, G. ve Katritzky, A. R. (2000). Aromaticity: a theoretical concept of immense practical importance. *Tetrahedron*, 56(13), 1783-1796.
- Krygowski, T. M. ve Cyranski, M. K. (2001). Structural aspects of aromaticity. *Chemical Reviews*, 101(5), 1385-1420.
- Lazzeretti, P. (2004). Assessment of aromaticity via molecular response properties. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6(2), 217-223.
- Matito, E., Duran, M. ve Sola, M. (2005). The aromatic fluctuation index (FLU): A new aromaticity index based on electron delocalization. *The Journal of Chemical Physics*, 122(1), 014109.

- Matta, C. F. ve Hernández-Trujillo, J. (2003). Bonding in polycyclic aromatic hydrocarbons in terms of the electron density and of electron delocalization. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(38), 7496-7504.
- Mitchell, R. H. (2001). Measuring aromaticity by NMR. *Chemical Reviews*, 101(5), 1301-1316.
- Mills, N. S. ve Llagostera, K. B. (2007). Summation of nucleus independent chemical shifts as a measure of aromaticity. *The Journal of Organic Chemistry*, 72(24), 9163-9169.
- Mrozek, A., Karolak-Wojciechowska, J. ve Kieć-Kononowicz, K. (2003). Five-membered heterocycles. Part III. Aromaticity of 1, 3-imidazole in 5+n heterobicyclic molecules. *Journal of Molecular Structure*, 655(3), 397-403.
- Mrozek, A., Karolak-Wojciechowska, J., Amiel, P. ve Barbe, J. (2000). Five-membered heterocycles. Part II. Crystal structures and HOMA index calculations for selected 1, 3, 4-thiadiazole derivatives. *Journal of Molecular Structure*, 524(1), 159-167.
- Mrozek, A., Karolak-Wojciechowska, J. ve Kieć-Kononowicz, K. (2003). Five-membered heterocycles. Part III. Aromaticity of 1, 3-imidazole in 5+n heterobicyclic molecules. *Journal of Molecular Structure*, 655(3), 397-403.
- Nyulászi, L. (2001). Aromaticity of phosphorus heterocycles. *Chemical Reviews*, 101(5), 1229-1246.
- Payne, M. M., Parkin, S. R. ve Anthony, J. E. (2005). Functionalized higher acenes: hexacene and heptacene. *Journal of the American Chemical Society*, 127(22), 8028-8029.

- Ponec, R. ve Uhlik, F. (1996). Multicentre bond indices from the generalized population analysis of higher order densities. *Croatica Chemica Acta*, 69(3), 941-954.
- Ponec, R. ve Mayer, I. (1997). Investigation of some properties of multicenter bond indices. *The Journal of Physical Chemistry A*, 101(9), 1738-1741.
- Ponec, R. ve Cooper, D. L. (2004). Generalized population analysis of three-center two-electron bonding. *International Journal of Quantum Chemistry*, 97(6), 1002-1011.
- Poater, J., Duran, M., Solá, M. ve Silvi, B. (2005). Theoretical evaluation of electron localization function (ELF) topological approaches. *Chemical Reviews*, 105(10), 3911-3947.
- Polansky, O. E. ve Derflinger, G. (1967). Clar theory of local benzene-like regions in condensed aromatic compounds. *International Journal of Quantum Chemistry*, 1, 379-401.
- Popelier, P. L. A., Aicken, F. M. ve O'Brien, S. E. (2000). Atoms in molecules. *Chemical Modelling: Applications and Theory*, 1, 143-198.
- Popelier, P. L. A. (2000). *Atoms in molecules*. An introduction. London: Pearson.
- Portella, G., Poater, J., Bofill, J. M., Alemany, P. ve Sola, M. (2005). Local Aromaticity of [n] acenes, [n] phenacenes, and [n] helicenes (n= 1-9). *The Journal of Organic Chemistry*, 70(7), 2509-2521.
- Poater, J., Bofill, J. M., Alemany, P. ve Solà, M. (2005). Local aromaticity of the lowest-lying singlet states of [n] acenes (n= 6-9). *The Journal of Physical Chemistry A*, 109(47), 10629-10632.

- Raczyńska, E. D., Hallman, M., Kolczyńska, K. ve Stępniewski, T. M. (2010). On the harmonic oscillator model of electron delocalization (HOMED) index and its application to heteroatomic π -electron systems. *Symmetry*, 2(3), 1485-1509.
- Schleyer, P. R. ve Jiao, H. (1996). What is aromaticity?. *Pure and Applied Chemistry*, 68(2), 209-218.
- Schaad, L. J. ve Hess, B. A. (2001). Dewar resonance energy. *Chemical Reviews*, 101(5), 1465-1476.
- Streitwieser, A., Jr., (1961). *Molecular orbital theory for organic chemists*. New York: Wiley.
- Schleyer, P. V. R., Maerker, C., Dransfeld, A., Jiao, H., ve Hommes, N. J. V. E. (1996). Nucleus-independent chemical shifts: a simple and efficient aromaticity probe. *Journal of the American Chemical Society*, 118(26), 6317-6318.
- Schleyer, P. V. R., Manoharan, M., Jiao, H. ve Stahl, F. (2001). The acenes: is there a relationship between aromatic stabilization and reactivity?. *Organic Letters*, 3(23), 3643-3646.
- Solomons, T., W., G. ve Fryhle, C., B. (2002). *Organik kimya* (7. Baskı). (Oktay, G. ve Yıldırım, Y. Çev.). İstanbul: Literatür Yayıncılık.
- Stanger, A. (2006). Nucleus-independent chemical shifts (NICS): distance dependence and revised criteria for aromaticity and antiaromaticity. *The Journal of Organic Chemistry*, 71(3), 883-893.
- Torras, J., Bertran, O. ve Alemán, C. (2009). Structural and Electronic Properties of Poly (thiaheterohelicene) . *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(46), 15196-15203

Yang, S., Olishewski, P. ve Kertesz, M. (2004). Bandgap calculations for conjugated polymers. *Synthetic Metals*, 141(1), 171-177.

Zborowski, K., Grybos, R. ve Proniewicz, L. M. (2005). Theoretical studies on the aromaticity of selected hydroxypyrones and their cations and anions. Part 1- Aromaticity of heterocyclic pyran rings. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 18(3), 250-254.

