



**T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

İLERİ TEKNOLOJİLER ANABİLİM DALI

**BAZI KEKULE HETERO DİRADİKALOİDLER ÜZERİNE TEORİK
ÇALIŞMALAR**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Emel ERKAL

DANIŞMAN

Doç. Dr. Cem Burak YILDIZ

AKSARAY, 2024

Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 212367402 numaralı Yüksek Lisans öğrencisi Emel ERKAL tarafından hazırlanan “BAZI KEKULE HETERO DİRADİKALOİDLER ÜZERİNE TEORİK ÇALIŞMALAR” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile İleri Teknolojiler Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Cem Burak YILDIZ

Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

Üye: Doç. Dr. Yusuf KAYGISIZ

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

Üye: Doç. Dr. Mustafa SERTÇELİK

Kafkas Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

Tez Savunma Tarihi: 15/02/2024

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

Prof. Dr. Mehmet Ali HINIS

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

DOĞRULUK BEYANI

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmayı, akademik kurallara ve bilimsel etik, ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yol ve yardıma başvurmaksızın yazdığımı, yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu, çalışmamda kullandığım verilerin orijinallliğini ve her türlü intihalden uzak olduğunu beyan ederim.

Enstitü tarafından belli bir zamana bağlı olmaksızın, tezimle ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara katlanacağımı bildiririm.

Emel ERKAL

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince bilgi birikimini, yardım ve desteğini esirgemedi her daim yanımda olduğunu hissettiren ne vakit odasına gitsem gülüyüz ve samimiyetle beni dinleyen, yardımcı olan yol gösteren, 29 yıllık meslek hayatıma kendisini gözlemleyerek çok şey kattığım öğrencisi olmaktan onur ve gurur duyduğum danışman hocam Doç. Dr. Cem Burak YILDIZ'a sonsuz sabrından dolayı teşekkürü bir borç bilirim. Bu araştırmada yer alan kısmi nümerik hesaplamalar TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi'nde (TRUBA kaynaklarında) gerçekleştirilmiştir. Bundan dolayı teşekkürlerimi arz ederim. Ömrüm boyunca aldığım kararlarımda yanımda olan, bana destek veren oğlum Can ATALAY'a ve aileme teşekkür ediyorum. Bir kadın, bir öğretmen, bir öğrenci olarak Başöğretmen Ulu Önder Gazi Mustafa Kemal ATATÜRK'e her anımda minnettarım ve onun izinden gideceğime and içerim.

Emel ERKAL
AKSARAY, 2024

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	vii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	5
3. MALZEME VE YÖNTEM	10
3.1 Hesapsal Kimya.....	10
3.2 Schrödinger Denklemi.....	10
3.3 Born-Openheimer yaklaşımı	11
3.4 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi	12
3.5 CASSCF (Tam Aktif Uzay Öz-Uyumlu Alan) Hesaplamaları	14
3.6 Kohn Sham Teorisi.....	15
3.7 Baz Setleri	16
3.8 Molekül Geometrisi ve Optimizasyon	17
3.9 Frekans Hesaplamaları (Elektronik Enerji)	18
3.10 Singlet Triplet Enerji Farkı Hesaplamaları	18
3.11 Dispersiyon düzeltmesi	19
3.12 Doğal Bağ Orbitaleri (Natural Bond Orbitals)	20
3.13 Moleküler Elektrostatik Potansiyel Yüzey Haritaları	20
3.14 Aromatiklik	21
3.15 NICS Çekirdekten Bağımsız Kimyasal Kayma	22
3.16 Diradikal Karakter	23
3.17 Hesaplama Metotları	25
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	26
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	35
KAYNAKLAR	36
ÖZGEÇMİŞ.....	41

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI KEKULE HETERO DİRADİKALOİDLER ÜZERİNE TEORİK ÇALIŞMALAR Emel ERKAL

Aksaray Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Cem Burak YILDIZ

ÖZET

Bu çalışmada anyonik diradikal(oid) yapıları üzerine öncelikli olarak heteroatom etkisi incelenmiştir. Böylece hangi heteroatomun (E=B veya Al) (E'=N veya P) singlet-triplet ve HOMO-LUMO enerji farklarına ve singlet diradikal karakterine etki ettiği değerlendirilmiştir. Devamında E (B veya Al) atomu üzerindeki elektron çekici ve verici sübstitüentlerin hedeflenen sistemler üzerindeki elektronik etkileri araştırılmıştır. Tüm hesaplamalar sonucunda incelediğimiz yapılar arasında hangilerinin yarı iletken olarak kullanılabileceği tespit edilmeye çalışılmış ve bazı cihazlarda kullanılabileme potansiyelleri değerlendirilerek rapor edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: YFT, Diradikal, Heteroatom

Şubat, 2024; 41 sayfa

M.Sc. THESIS

**THEORETICAL INVESTIGATIONS ON SOME KEKULE HETERO
DIRADICALOIDS**

Emel ERKAL

**Aksaray University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Advanced Technologies**

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Cem Burak YILDIZ

ABSTRACT

In this study, the heteroatom effect on the anionic diradical (oid) structures investigated was firstly examined. Thus, it was evaluated which heteroatom (E=B or Al) (E'=N or P) affects the singlet-triplet and HOMO-LUMO energy differences and singlet diradical character. Subsequently, the electronic effects of electron-withdrawing and electron-donating substituents on the E (B or Al) atom on the targeted systems were investigated. As a result of all calculations, we tried to determine which of the structures we examined can be used as semiconductors and their potential for use in some devices is evaluated and reported.

Keywords: DFT, Diradical, Heteroatom.

February, 2024; 41 pages

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Trifenilmetil bileşiğinin yapısı	1
Şekil 1.2. Tetrasilasiklobütadiil bileşiğinin yapısı ve uyarılmış halinin EPR spektroskopisi (Tip = Triizopropilfenil; tBu = tert-bütül).....	3
Şekil 1.3. Diradikal bileşiklerin sınıflandırılması ve singlet-triplet yapıların elektron konfigürasyonları.....	3
Şekil 2.1. Thiele hidrokarbonu ve rezonans yapıları (Ph = Fenil)	5
Şekil 2.2. Bisfenalenil molekülünün yapısı	6
Şekil 2.3. Diindeno[b,i]anthrasen molekülünün yapısı.....	6
Şekil 2.4. Diindeno[b,i]anthrasen molekülünün yapısı.....	7
Şekil 2.5. I, II ve III numaralı yapıların rezonansları.....	7
Şekil 2.6. IV numaralı yapı ve rezonansları.....	8
Şekil 2.7. V numaralı yapı ve rezonansları	9
Şekil 3.1. Hayalet Atomun Benzen Halkası Merkezinde Gösterimi."Hayalet Atom" (Ghost Atom)	22
Şekil 4.1. Tez kapsamında incelenen moleküller.....	26

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Çalışılan bileşiklerin bazı yapısal parametreleri ve WBİ (Wiber Bağ İndeksi) değerleri	27
Çizelge 4.2. Tez kapsamında incelenen bileşiklerin NBO (Doğan Bağ Orbitali) hesaplamaları sonucu elde edilen bazı bağ orbital değerleri, polarizasyonları ve hibritleşmeleri.....	29
Çizelge 4.3. Tez kapsamında incelenen bileşiklerin HOMO-LUMO orbitalleri.....	30
Çizelge 4.4. Tez kapsamında incelenen bileşiklerin HOMO-LUMO enerjileri, NICS değerleri ve diradikal karakter y değerleri.....	31
Çizelge 4.5. Tez kapsamında incelenen bileşiklerin enerji değerleri.....	33



SİMGELER VE KISALTMALAR

CASSCF	Tam Aktif Uzay Öz-Uyumlu Alan
E	Elektronların kinetik enerjisi
EE	Elektron-elektron itmesi
EPR	Elektron Paramanyetik Rezonans
GTO	Gaussian tipi orbitaller
HF	Hartree-Fock yöntemi
HOMO	En yüksek enerjili dolu orbital
LUMO	En düşük enerjili boş orbital
NBO	Doğal bağ orbitali
NE	Çekirdek-elektron etkileşimi
NICS	Çekirdekten Bağımsız Kimyasal Kayma
NN	Çekirdek-çekirdek etkileşimi
PES	Potansiyel enerji yüzeyi
STO	Slater tipi orbitaller
Tip	Triizopropilfenil
tBu	tert-bütil
YFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
Å	Angstrom
H	Parçacığın enerjisi
$h/2\pi$	Planck sabitinin azaltılmış formu
J	Biradikallerde iki elektron arasındaki elektron değişim enerjisi
m	Parçacığın kütlesi
N	Çekirdeğin kinetik enerjisi
pm	Pikometre
∇^2	Laplace operatörü
ψ	Dalga fonksiyonu
°	Derece

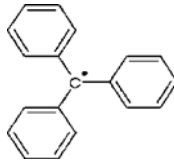
1. GİRİŞ

Reaktif ara ürünler sınıfında değerlendirilen radikal bileşikleri en az bir tane eşleşmemiş elektron bulunduran bileşikler olarak tanımlanmaktadır (Moss vd., 2004). Birçok bilim adamı tarafından radikaller kısa yaşam ömrüne ve yüksek reaktiviteye sahip yapılar olarak tanımlanır. Bunun temel sebebi barındırdıkları ortaklaşmamış elektronların dimerizasyon, oksidasyon, redüksiyon gibi tepkimelerde göstermiş olduğu oldukça düşük enerji bariyerleri olarak gösterilmektedir.

Radikaller genel olarak geçici (transient), kalıcı (persistent) ve kararlı (stable) olmak üzere üç grup altında sınıflandırılır (Abe, 2013). Geçici radikal bileşikleri tepkime esnasında oluşan ancak kısa ömürleri nedeniyle spektroskopik yöntemlerle dahi çalışılması mümkün olmayan bileşiklerdir. Kalıcı radikaller ise tepkime sırasında oluşan ve spektroskopik yöntemlerle tayini belirlenebilen yapılardır. Tüm bunların aksine kararlı radikal bileşikleri tepkime şartlarında, izolasyon ve karakterizasyonu mümkün hatta çeşitli manipülasyonları yapılabilen bileşikler sınıfına girer.

Radikal bileşiklerin kararlılıkları temelde iki unsura dayanmaktadır. Bunlardan birisi büyük bağlı (süstitüe) grupların etkisi ile kinetik kararlılığın sağlanması, diğeri ise mevcut spinin tek bir atomdan ziyade molekülün tamamında veya bir bölümünde delokalizasyonu ile elde edilen termodinamik kararlılık olarak bilinmektedir. Bu durum ilgili bileşiklerin herhangi bir tepkimde (dimerizasyon veya hidrojen koparılma tepkimeleri gibi) aktif rol oynamasını yüksek derecede baskılamaktadır.

İlk kararlı radikal bileşiği (trifenilmetil) 1900 yılında sentezlenmiştir (Şekil 1.1) (Gomberg, 1900). Ardından çeşitli organik ve organometalik diradikal bileşiklerinin izolasyonu, karakterizasyonu ve uygulamaları başarılı bir şekilde literatüre girmiştir.

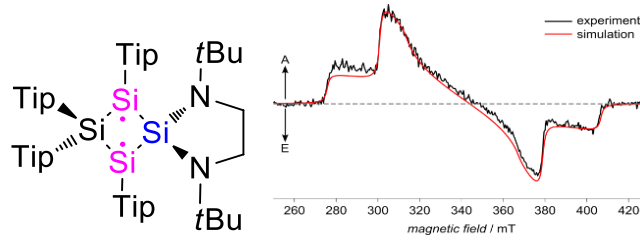


Şekil 1.1. Trifenilmetil bileşiğinin yapısı.

Bir üst bölümde değindiğimiz üzere bir tane eşleşmemiş elektron içeren moleküllere monoradikal, serbest radikal veya basitçe radikal denir. Radikalik her bir elektronun

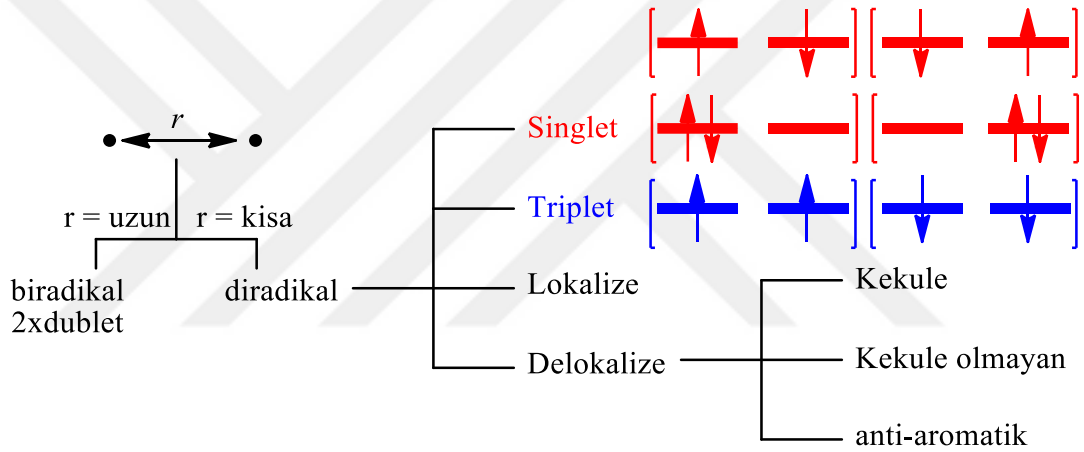
hem manyetik momenti hem de $S = \frac{1}{2}$ olan bir spin kuantum sayısı vardır. Manyetik momentin düzleme paralel veya anti paralel olduğu durumlarda sırasıyla $m_s = -1/2$ (β spin) veya $m_s = +1/2$ (α spin) değerleri elde edilir. Bu durumda monoradikaller için spin çokluğu $2S+1$ kuralına göre 2 olmaktadır ve monoradikaller dublet yapılar olarak tanımlanmaktadır. İki adet eşleşmemiş elektrona sahip moleküller, diradikal veya biradikal olarak tanımlanırlar (Abe, 2013). Teknik açıdan biradikal bileşikler barındırdıkları iki eşleşmemiş elektronun birbirlerinden bağımsız veya neredeyse bağımsız olduğu durumlarda karşımıza çıkmaktadır. Bundan dolayı biradikal bileşikler bir molekül içerisinde iki adet dublet barındıran yapılar olarak da tanımlanabilirler. Diğer bir deyişle, biradikal bileşikler için iki elektron arasındaki elektron değişim enerjisi (J) ihmal edilebilir derecede düşüktür. Bunun temel sebebi iki elektron arasındaki mesafenin uzun olmasıdır. Bir molekülde dipol-dipol etkileşim toplamı iki spin üretecek kadar büyük ise (singlet, spin çokluğu = 1 veya triplet, spin çokluğu = 3), bu iki eşleşmemiş elektron içeren yapılar diradikal olarak tanımlanmaktadır. Bu hususta ortaya çıkan elektron değişim etkileşiminin temel sebebi iki spin arasındaki mesafenin yeterince kısa olmasıdır. Elektron değişim etkileşiminin (J) mesafeye bağlı değişimi, yani, iki spin arasındaki etkileşim, elektron spin rezonans spektroskopisi ile kararlı radikaller için gözlemlenebilmektedir.

Diradikal yapılar için singlet ve triplet tanımlamaları manyetik alandaki ölçülebilen enerji seviyelerinden ileri gelmektedir. Singlet diradikaller manyetik kuantum numaralarının sıfır olmasından dolayı EPR-sessiz (Elektron Paramanyetik Rezonans) yapılardır. $2S+1$ kuralına göre singlet diradikallerin spin çokluğundan ileri gelen yalnızca bir enerji seviyesi vardır. Üç enerji seviyesinin ortaya çıktığı durumlarda, örneğin triplet diradikaller, EPR-aktif yapılar olarak tanımlanırlar. Triplet diradikallerin spin çokluğu $2S+1$ kuralına göre 3 olmaktadır. Aşağıdaki örnekte görüldüğü üzere tetrasilasiklobütadiil yapısının triplet elektron konfigürasyonunun ESR-aktif bir bileşik olduğu görülmektedir (Şekil 1.2) (Yildiz vd., 2020).



Şekil 1.2. Tetrasilasiklobütadiil bileşiğinin yapısı ve uyarılmış halinin EPR spektroskopisi (Tip = Triisopropilfenil; tBu = tert-bütül).

Diğer bir bakış açısıyla, diradikal bileşikler lokalize ve delokalize diradikaller olarak sınıflandırılabilir. Dahası delokalize diradikalleri Kekule ve Kekule olmaya moleküller olarak alt başlıklarda değerlendirilebiliriz. Bu bağlamda anti aromatik moleküllerde delokalize diradikaller olarak sınıflandırılır (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Diradikal bileşiklerin sınıflandırılması ve singlet-triplet yapıların elektron konfigürasyonları.

Diradikallerin elektron konfigürasyonlarını biraz daha detaylandırdığımızda ilgili yapıların toplamda altı farklı elektron konfigürasyonuna sahip olduğunu söyleyebiliriz (Şekil 1.3). İlgili spin hallerinin bağli enerjileri bize temel hal spin çokluğunu vermektedir.

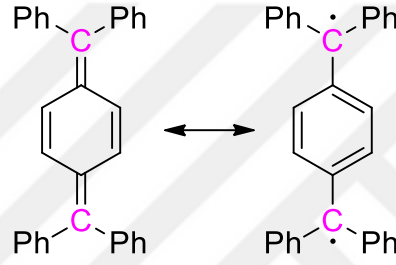
Bazı durumlarda iki bağ yapmamış moleküler orbital tam olarak dejenere olmamış ancak dikkate değer bir etkileşime sahipse bu yapılar diradikaloid olarak adlandırılır. Diradikaloid yapılar terim olarak değerlendirildiğinde diradikal gibi olan ya da diradikal karaktere sahip olan moleküller olarak tanımlanmaktadır. Diradikaloidlerin singlet diradikal karakterleri tam aktif uzay kendi içinde tutarlı alan (CASSCF) hesaplamaları neticesinde elde edilen en düşük enerjili boş orbitallerindeki (LUMO)

doğal orbital doluluk sayılarından tahmin edilebilir. Diradikallerin singlet ve triplet yapıları arasındaki enerji boşluğu ve temel durum spin çokluğu nasıl belirlenebilir? İki elektron bulunduran dejenere moleküler orbitaller arasındaki singlet-triplet enerji boşluğunun büyüklüğü ($\Delta E_{S-T} = E_S - E_T$) temel durum spin çokluğu hakkında doğrudan bilgi sağlar. Diradikal karakteri anlamak için doğru bir singlet- triplet enerji aralığı yaklaşımı esastır. Diradikallerin reaktivitesi büyük olduğu için enerji boşluğunu genelde deneysel olarak hesaplamak kolay değildir. Büyük moleküllerin enerji boşluklarının doğru bir şekilde ab initio gibi kuantum kimyasal hesaplamaları zordur. Bunun yerine bazı yoğunluk fonksiyonel teorisi yaklaşımları uygulanır.



2. KAYNAK ÖZETLERİ

Kekulé diradikaloidler, düşük HOMO (En yüksek enerjili dolu orbital) – LUMO (en düşük enerjili boş orbital) enerjisi farkları, ambipolar karakterleri, uzun dalga boyu absorpsiyonları ve dönüştürülebilir spin durumları nedeniyle kapsamlı bir şekilde deneysel teorik kimyagerler tarafından araştırılmaktadır. Özellikle bu tip diradikaloidlerin benzersiz elektronik, optik ve manyetik özellikleri, organik elektronik ve spintronik uygulama alanları için büyük bir potansiyel göstermektedir. 1904 yılında Thiele'nin hidrokarbonu olarak bilinen bir diradikaloid bileşiğinin rapor edilmesinden bu yana, açık kabuklu (open-shell) molekülleri stabilize etmek için önemli çabalar sarf edilmiştir (Şekil 2.1).

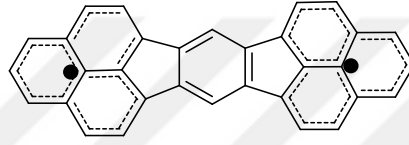


Şekil 2.1. Thiele hidrokarbonu ve rezonans yapıları (Ph = Fenil).

Bu bağlamda daha önceden belirttiğimiz bazı stratejiler oldukça önem arz eder. Örneğin, sterik etki, yer değiştirme ve heteroatomların eklenmesi dâhil olmak üzere çeşitli bağlı grupların kullanımı ilgili yapıları kararlı hale getirebilmek için sıklıkla kullanılan stratejilerdir (Abe, 2013). Genel olarak, kararlı diradikaloidlerin genişletilmiş kapsamı ve başarılı sentezi, uygulamalarının rahat bir şekilde gelişmesine neden olacaktır. Kararlı diradikaloidlerin yarı iletken özelliklerin dolayı organik elektronik malzemelerde yüksek bir potansiyele sahip olduğu bilinse de organik alan etkili transistörler (OFET) ve organik fotodedektörler (OPD) hakkında birkaç araştırma rapor edilmiştir (Abe, 2013; Koike vd., 2016; Knopfmacher vd., 2014; Rudebusch vd., 2016; Sun vd., 2012; Tan ve Wang, 2017; Zeng vd., 2015; Zhang vd., 2015; Zheng vd., 2015).

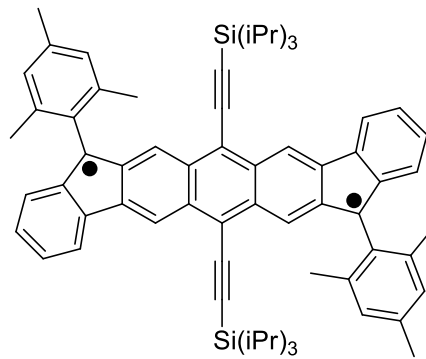
OFET'ler, 1986'da ilk kez rapor edilmelerinden bu yana radyo frekansı tanımlama (RFID) etiketleri, esnek ekran, bellek ve sensörlerin de aralarında bulunduğu özelliklerinin yanı sıra mükemmel çözüm sunmaları, düşük maliyetli olmaları ve esneklikleri nedeniyle önemli seviyede dikkat çeken bir konu haline gelmiştir (Di vd.,

2013; Guo vd., 2010; Sokolov vd., 2012; Tsumura vd., 1986). Bu bağlamda ilgili organik bileşiklerde dikkat edilmesi gereken en önemli unsur bant aralık değerleridir. Göreceli olarak geniş bant aralıkları (~ 2.0 eV) büyük enjeksiyon bariyerine yol açtığından dolayı yüksek performanslı OFET'ler elde etmek için düşük bant aralığına sahip organik yarı iletkenlerin geliştirilmesi temel hedef olarak amaçlanmıştır. OFET teknolojisinde kullanılabilecek ilk yapılardan biri Kubo ve arkadaşları tarafından rapor edilen delokalize bir bisfenalenil yapısıdır (Şekil 2.2) (Kubo vd., 2005). İlgili bileşik oldukça düşük HOMO-LUMO enerji farkına sahiptir (0.8 eV). İlgili yapının doplanmasıyla beraber cihazdaki elektron hareket kabiliyeti oldukça yüksek derecede ölçülmüştür.



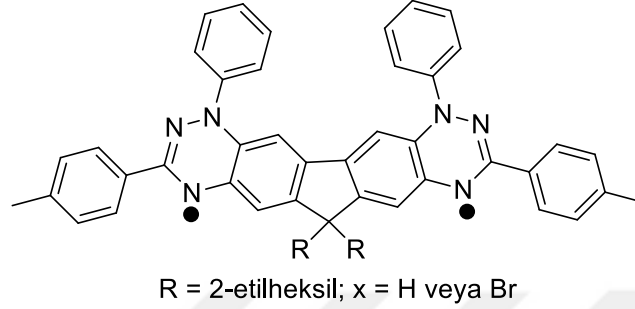
Şekil 2.2. Bisfenalenil molekülünün yapısı.

Yakın bir zamanda Haley ve arkadaşları tarafından 1.45 eV HOMO/LUMO enerji aralığına sahip bir polisiklik hidrokarbon yine bu hususta kullanılmak üzere rapor edilmiştir (Rudebusch vd., 2016) (Şekil 2.3). Bu bileşiği diğerlerinden ayıran temel özelliği yarılanma zamanının ($t_{1/2}$) dikloro metan çözeltisi içerisinde yaklaşık 64 gün olması ve bu nedenle yüksek derecede kararlı olarak tanımlanmasıdır. Bu kararlılığı ortaya çıkaran en temel sebep bileşiğin büyük bağlı gruplarla sterik açıdan bloke edilen aktif bölgelere sahip olmasıdır.



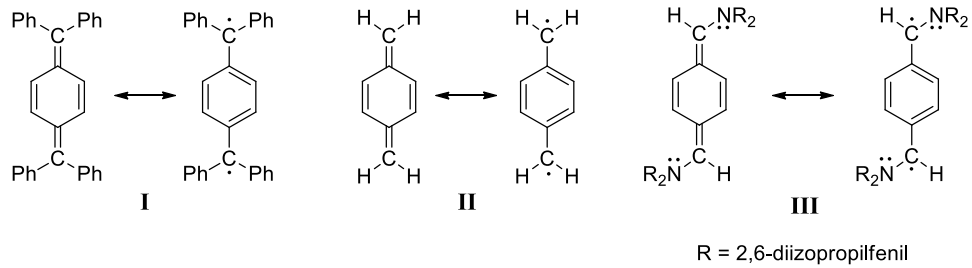
Şekil 2.3. diindeno[1,2-b,9-f]anthrasen molekülünün yapısı.

2015 yılında, Wudl ve arkadaşları yaklaşık 1.20 eV'luk HOMO-LUMO enerji aralığına sahip benzotriazinil tabanlı iki farklı diradikaloid sentezini gerçekleştirdi (Şekil 2.4) (Zhang vd., 2015). Yapılan çalışmada bu yapının en önemli özelliği radikal-anyon/radikal-kasyon çifti oluşturarak kendi kendini doplama özelliği göstermesi olarak tanımlandı.



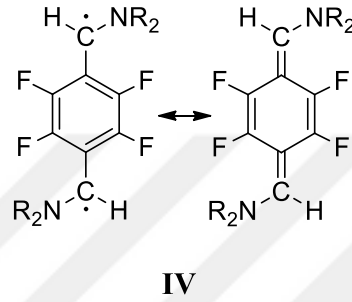
Şekil 2.4. diindeno[1,2-b:5,6-b']anthrasen molekülünün yapısı.

Yukarıda belirtilen diradikaloid bileşikleri temel olarak mükemmel yarı iletken potansiyelleri göstermektedirler. Tüm bu hususlar değerlendirildiğinde Kekule diradikaloidler sınıfında değerlendirilen Thiele hidrokarbonunun çeşitli analoglarının sentezi ve teorik çalışmaları dikkate değer bir ilgi çekti. Bu bileşik sınıfı formlar: kapalı kabuklu kinoit ve açık kabuklu benzenoid olmak üzere iki rezonansa sahip olabileceği temel olarak bilinmektedir (Şekil 2.5, I ve II). 2020 yılında Jana ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada α,α' -diamino-substitüe-p-kuinodimetan yapısı (Şekil 2.5, III) izole edilmiştir (Mahata vd., 2020). Elde edilen bileşiğin elektronik özellikleri değerlendirildiğinde HOMO-LUMO enerji farkının 4.55 eV olduğu tespit edilmiştir. Bu değer p-kuinodimetan (3.76 eV) ve Thiele hidrokarbonu (3.82 eV) ile kıyaslandığında dikkate değer derecede yüksek bulunmuştur.



Şekil 2.5. I, II ve III numaralı yapıların rezonansları.

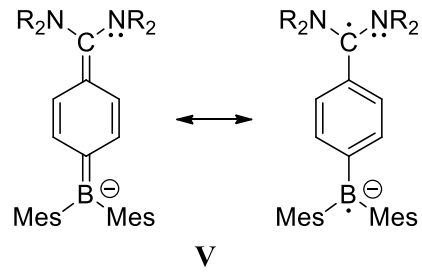
Yine aynı grup tarafından yapılan bir diğer çalışmada III numaralı bileşiğin merkezi fenilen halkasındaki H- sübstitüentlerinin F- ile yer değiştirilmesiyle daha düşük bir HOMO-LUMO enerji farkı elde edileceği umulmuştur (Mahata vd., 2021). Yapılan teorik hesaplamalar neticesinde bu değerin çok az derecede düştüğü tespit edilmiştir (4.55 eV). Bununla beraber CASSCF(2,2)/6-311G(d,p) teori seviyesinde gerçekleştirilen singlet diradikal karakter (y) hesaplamaları yine çok değişkenlik göstermemiştir (I (y = 15.7%), II (y = 9.2%),ve III (y = 8.1%), IV (y = 7.7%))(Şekil 2.6).



Şekil 2.6. IV numaralı yapı ve rezonansları.

Akabinde yapılan bir diğer çalışmada hetero atom eklenmesinin diradikal karakter üzerine etkisi değerlendirilmiş ve elde edilen veriler oldukça dikkat çekici bulunmuştur (Şekil 2.7).

B elementinin sisteme anyonik bir formda eklenmesi neticesinde daha önce homo element sistemler için 25-30 kcal/mol civarında çıkan singlet-triplet enerji farkları ve dikkate değer bir derecede yüksek olan HOMO-LUMO enerji farkları yeni oluşturulan formülasyonda 22-24 kcal/mol civarına kadar düşürülmüştür (Maiti vd., 2021). Dahası sistem üzerinde C-B-C ve N-C-N dihedral açılarının değiştirilmesiyle singlet-triplet enerji farklarının 9 kcal/mol düzeyine düştüğü gözlemlenmiştir. Tüm bunlar dikkate alındığında hetero atomun etkisinin diradikal karakterin artmasında oldukça etkili olduğu söylenebilmektedir.



Mes = 1,2,4-trimetilfenil
R = 2,3-diizopropilfenil

Şekil 2.7. V numaralı yapı ve rezonansları.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1 Hesapsal Kimya

Hesapsal kimya, kimya alanında matematiksel ve hesaplamalı yöntemlerin kullanıldığı bir disiplindir. Bu disiplin, moleküllerin analiz edilmesiyle, yapılarının ve elektronik özelliklerinin modellenmesiyle ilgilenir. Temel olarak laboratuvar çalışmalarının maliyetini ve zamanını azaltmayı amaçlayarak kimyasal olayları daha iyi anlamak ve yeni bileşikler tasarlamak için bilgisayar modellemeleri yöntemlerini kullanır.

Hesapsal kimyada kullanılan temel yöntemler arasında ab initio (Foresman ve Frish, 1996), yoğunluk fonksiyonel teorisi (Parr ve Yang, 1989) (YF) ve ileri hartree fock (Haug, 2005) (post-HF) yöntemleri kullanılır. Bu yöntemlerle moleküler düzeyde kimyasal tepkimelerin mekanizmaları, moleküller arası etkileşimleri, enerji profilleri ve elektronik özellikleri tahmin edilmektedir.

Hesapsal kimyanın ilaç tasarımı, kataliz malzeme bilimi (Zhuoli vd., 2023), organik sentez, kimyasal reaksiyonların mekanizmaları gibi birçok uygulama alanı vardır. Ayrıca, büyük ölçekli moleküler sistemlerin simülasyonları, nanoteknoloji ve polimer kimyası gibi alanlarda da önemli bir rol oynar (Ateş ve Bahçeci, 2015; Beşergil, 2008; Dorel, 2008; Erkoç, 2020).

Hesapsal kimya, laboratuvar deneylerinin yanı sıra daha hızlı, daha ekonomik ve bazen daha güvenli bir şekilde kimyasal olayların anlaşılmasına ve incelenmesine yardımcı olur. Ayrıca, deneysel çalışmalarda gözlemlenemeyen veya zor erişilebilen kimyasal süreçlerin anlaşılması için önemli bir araçtır.

3.2 Schrödinger Denklemi

Bir parçacığın dalga fonksiyonunu ve enerji seviyelerini tanımlayan kuantum mekaniği alanındaki temel denklem Schrödinger Denklemi (Schrödinger, 1926) olarak bilinir ve

$$H\psi = E\psi \text{ şeklinde ifade edilir.} \quad (3.2.1)$$

H operatörü parçacığın enerjisini temsil eder.

ψ dalga fonksiyonunu ve E enerji değerini simgeler.

Bir elektronun serbest hareket eden bir parçacık olduğunu ve potansiyel enerjiye sahip olmadığını varsayarsak Schrödinger denklemi;

$$(-\hbar^2/2m) \nabla^2 \psi = E\psi \quad (3.2.2)$$

şeklinde ifade edilir. Burada;

- $\hbar$ Planck sabitinin azaltılmış formu ($h/2\pi$),
- m parçacığın kütlesi,
- ∇^2 Laplace operatörü,
- E enerji değeridir.

Sayısal yöntemler kullanarak parçacığın dalga fonksiyonunu ve enerji seviyelerini bu denklem ile hesaplayabiliriz. Schrödinger denkleminde çekirdeklerin konumu sabit durumdayken yararlanılır.

3.3 Born-Oppenheimer yaklaşımı

Born-Oppenheimer yaklaşımı, moleküler sistemlerin incelenmesinde kullanılan bir teorik yöntemdir. Bu yaklaşım, atomik çekirdeklerin elektronlardan çok daha ağır olduğunu ve elektronların hareketlerinin çekirdeklerin hareketlerinden daha hızlı olduğunu varsayar.

Moleküler sistemleri elektrostatik etkileşimler ve kuantum mekaniği prensipleri temelinde açıklayan yaklaşımın temel prensibi, moleküldeki elektronların ve çekirdeklerin hareketini, enerji seviyelerini ayrı bir probleme dönüştürmektir denilebilir. Bu şekilde, elektronik ve nükleer hareketler birbirinden bağımsız olarak ele alınır, matematiksel denklemlerle ifade edilebilen bir yöntem değildir.

Elektronik yapının çekirdeklerin hareketi üzerindeki etkisini göz ardı eden Born-Oppenheimer yaklaşımı (Brasden ve Joachain, 1999), çekirdeklerin konumları belirlendiğinde elektronik yapının kendiliğinden olduğunu varsayar. Bu durumda elektronik yapı veya moleküler geometri, çekirdeklerin yer değiştirmesine uygun bir

şekilde yeniden şekillenir. Elektronik yapının belirlenmesinin ardından klasik mekanik prensipleri devreye girer.

Örnek olarak, bir hidrojen molekülünü ele alalım. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre, hidrojen molekülündeki elektronlar, çekirdeklerin konumlarına bağlı olarak enerji seviyelerini alır. Daha çok teorik bir çerçeve ve kavramsal bir anlayış sağlar.

Born-oppenheimer yaklaşımını, iki ya da daha büyük elektronlu sistemler için Schrödinger denklemini çözmeye çalışan önemli birkaç yaklaşımdan biri olarak tanımlayabiliriz. Bu eşitlik bir moleküler sistem için Hamilton ifadesini doğrudan oluşturur.

$$H = (\text{kinetik enerji})_N + (\text{kinetik enerji})_E + (\text{itme})_{EE} + (\text{itme})_{NN} + (\text{çekme})_{NE} \quad (3.3.1)$$

Burada H; çekirdeğin kinetik enerjisi (N) , elektronların kinetik enerjisi (E), çekirdek-çekirdek (NN) ve elektron-elektron (EE) itmesi ve çekirdek-elektron etkileşimi (NE) operatörlerini kapsar. Elektronlar hızlı hareket ettiğinden, elektron dağılımının çekirdeğin hızına değil, yalnızca pozisyonuna bağlı olduğu yaklaşımını ve atomlara ait sabit konfigürasyonlar için çekirdek-çekirdek itmesi de sabit olmaktadır yaklaşımını beraberinde getirir.

Born-Oppenheimer yaklaşımı, moleküler spektroskopi, reaksiyon mekanizmaları, enerji yüzeylerinin hesaplanması ve moleküler yapıların tahmini gibi alanlarda kullanılır. Bu sayede, moleküler sistemlerin davranışları ve özellikleri kolay ve etkili bir şekilde analiz edilebilir.

3.4 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Hohenberg ve Kohn'a (1964) göre, temel haldeki elektronik enerji tamamen elektron yoğunluğu tarafından belirlenir. Enerji ve sistemin elektron yoğunluğunun arasında bire bir uyum olduğu ortaya konulmuştur. Dalga fonksiyonu yaklaşımı ile karşılaştırılarak önemi belki de daha iyi açıklanabilir. N elektronlu bir sistem için, elektronların sayısından bağımsız sadece 3N tane koordinat içerir ve elektron yoğunluğu dalga fonksiyonunun karesidir. Elektron sayısının artması dalga fonksiyonunun karmaşıklığını da arttırır. Aynı sayıdaki değişkenlere sahip sistemlerin elektron yoğunluğu, boyutundan bağımsızdır. Enerji ile elektron yoğunluğu

fonksiyonlarını birleştirip, atom ve moleküllerin elektronik yapısını incelemek adına kullanılan yöntem YFT'dir. (Parr ve Yang, 1989; Hohenberg ve Kohn, 1964). Slater 'in çalışmalarına göre bu teori geliştirilmiştir. YFT, elektronik enerjiyi birkaç terimin toplamı olarak ifade etmiştir.

$$E=E_T+E_V+E_J+E_{XC} \quad (3.4.1)$$

E_T = Elektronların hareketinden ortaya çıkan kinetik enerjiye ait terim

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

E_J = Elektron-elektron itmesine ait terim

E_{XC} = Geriye kalan diğer elektron-elektron etkileşimlerini kapsar. Kısaca değişim-korelasyon terimi olarak adlandırılır. E_{XC} terimi genellikle “değişim” ve “korelasyon” olarak iki kısma ayrılır.

$$E_{XC}(\rho) = E_X(\rho) + E_C(\rho) \quad (3.4.2)$$

şeklinde ifade edilir. Burada

- $E_X(\rho)$ = değişim fonksiyoneli
- $E_C(\rho)$ = korelasyon fonksiyonelidir.

Yoğunluk fonksiyonel teorisi, kimya, fizik, malzeme bilimi ve biyokimya gibi alanlarda moleküllerin yapılarını, tepkimelerini, elektronik ve optik özelliklerini, termodinamik özelliklerini ve reaksiyon enerjilerini tahmin etmek için yaygın olarak kullanılır.

Büyük sistemlerin ve kompleks moleküllerin elektronik enerjisinin hesaplanabilmesi, zaman ve maliyet açısından daha verimli olması, deneysel verilerle iyi bir uyum sağlayabilmesi ve birçok kimyasal olayı anlamada kullanışlı olması YFT'nin avantajları arasında yer alır.

Ancak, YFT'nin bazı sınırlamaları da vardır. Örneğin, elektron etkileşimlerinin tam olarak modellenebilmesi için kesin bir elektron yoğunluğu fonksiyonu bilinmemekte ve pratikte kullanılan yoğunluk fonksiyonelleri genellikle yaklaşımlara dayanmaktadır. Yoğunluk fonksiyonelleri, genellikle elektronik yapıyı ve enerji seviyelerini hesaplamak için kullanılır. Ancak bazı moleküllerdeki zayıf etkileşimler ve düşük enerjili geçişlerden dolayı tam olarak bir açıklık getirilememesi YFT'nin dezavantajıdır. Zayıf etkileşimler, elektronların yeterince yakın olmadığı durumlarda ortaya çıkan etkileşimlerdir. YFT bu tür zayıf etkileşimlere sahip sistemleri tam olarak açıklayamaz ve bazı yaklaşımlar yaparak cevap bulmaya çalışır. Bu sebeple zayıf etkileşimlere sahip sistemleri doğru bir şekilde modelleyebilmek için daha gelişmiş yöntem ve düzeltmeler gerekebilir.

Sonuç olarak, Yoğunluk fonksiyonel teorisi, kimya ve malzeme bilimi gibi birçok alanda önemli bir araçtır. Genellikle doğru sonuçlar verir ve birçok kimyasal sistemin analizinde kullanılır. Ancak, sınırlamalarının farkında olunmalı ve daha karmaşık sistemler veya özel durumlar için daha ileri yöntemlere başvurulmalıdır.

3.5 CASSCF (Tam Aktif Uzay Öz-Uyumlu Alan) Hesaplamaları

CASSCF (Complete Active Space Self-Consistent Field), çok elektronlu sistemlerin karmaşıklığında elektronların hareketini hesaplamaya çalışır. Moleküler sistemlerde elektronların etkileşimini ve elektron dağılımını hesaplamak için moleküler orbital teorisi ve Hartree-Fock yöntemini temel alır.

Hartree-Fock yönteminden farklı olarak, CASSCF hesaplamaları, bir aktif uzayı belirlemeyi gerektirir ve bu uzay içindeki elektron hareketini optimize eder. Aktif uzay, moleküldeki seçilen orbitaller ve elektronların bir bütünüdür. Moleküldeki elektronik etkileşimleri ve reaktivlikleri yakalamak için aktif uzay seçimi dikkatli yapılmalıdır. Doğru aktif uzay seçimi, molekülün elektronik yapısının doğru şekilde tespit edilmesine olanak sağlar. Elektronların birbiri ile etkileşimini ve elektron dağılımını doğru şekilde hesaplayabilmek için CASSCF hesaplamaları kullanılır. Moleküler spektroskopi, reaksiyon mekanizmalarının anlaşılması, moleküler yapıların tahmin edilmesi gibi alanlarda CASSCF hesaplamaları kullanılır. Bilhassa elektronik geçişlerin enerji seviyeleri, reaksiyon enerjileri, reaksiyon yolları ve enerji yüzeylerinin hesaplanması konularında CASSCF hesaplamaları oldukça önemli bir rol

oyunar. Moleküler sistemlerin elektronik yapısının çok daha doğru anlaşılmasına katkıda bulunan bir yöntemdir. Çok daha hassas elektronik yapı hesaplaması gerektiren durumlarda, çok elektronlu geçişlerin değerlendirilmesinde, açık kabuk etkilerinin ve elektronik geçişlerin değerlendirilmesinde çok yardımcı bir yöntemdir.

3.6 Kohn Sham Teorisi

Temel hal elektron yoğunluğundan temel hal enerjisinin nasıl hesaplanacağı konusunda Hohenberg-Kohn teoremleri yeterli bir açıklama getirmez. Kohn ve Sham (1965) bunun için pratik bir metot geliştirmişlerdir. Hayali bir referans sistem kullanılan bu metotta, hayali referans sistem ile ilgilenilen sistemin aynı elektron sayısında olduğu varsayılır.

Hayali referans sistemde elektronlar, birbirleriyle etkileşim içinde değildirler. Taneciklerin birbirleriyle etkileşmemesinden kaynaklı spin kısıtlamaları, antisimetri şartları ihmal edilir. Dolayısı ile sistemin dalga fonksiyonu tek-elektron uzay dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak ifade edilmiştir. Kohn-Sham orbitalleri, yoğunluk fonksiyonel teorisinin temel bir kavramıdır ve moleküler sistemlerin elektronik yapısını açıklamak için kullanılır. Kohn-Sham orbitalleri, elektron yoğunluğunu açıklayan ve moleküler yapıların enerjisini minimize etmek için kullanılan matematiksel çözümlerdir.

Kohn-Sham orbitalleri, Schrödinger denklemine benzer bir denklem olan Kohn-Sham denklemi kullanılarak hesaplanır. Bu denklem, elektronların hareketini ve enerji seviyelerini açıklar. Kohn-Sham denklemi, bir etkin potansiyel terimi içerir ve bu potansiyel, elektron etkileşimlerini ve moleküler sistemdeki diğer etkileri hesaba katar.

Kohn-Sham orbitalleri, moleküler sistemlerin yapılarını, reaktifliklerini, elektron dağılımlarını ve optik özelliklerini hesaplamak için kullanılır. Ayrıca, moleküler spektroskopi, kimyasal reaksiyon mekanizmalarının analizi ve malzeme bilimi gibi birçok alanda önemli bir rol oynar.

Kohn-Sham teorisi, yoğunluk fonksiyonellerinin doğru seçimine ve hesaplama yöntemlerinin uygun kullanımına dayanır. Daha doğru sonuçlar elde etmek için farklı yaklaşımlar geliştirilmektedir. Bu nedenle, Kohn-Sham orbitalleri ve yoğunluk fonksiyonelleri alanında aktif bir araştırma ve geliştirme süreci devam etmektedir.

3.7 Baz Setleri

Baz setleri, yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) veya diğer kuantum kimya yöntemleriyle moleküler yapıların tahmin edilmesinde kullanılan matematiksel fonksiyonlardır. Bu fonksiyonlar, elektronik dalga fonksiyonunu ve moleküler özellikleri tahmin etmek için kullanılır.

Baz setleri, moleküllerdeki elektronların enerjilerini ve dağılımlarını açıklamak için atomik orbitallerin kombinasyonunu kullanır. Atomların çekirdeklerindeki elektronların davranışını atomik orbitaller belirler. Baz setleri, atomik orbitalleri birleştirerek moleküllerin elektronik yapılarını hesaplamaya çalışır.

Baz setleri, (URL-1) temel atomik orbitallerin lineer kombinasyonlarından oluşur. Daha karmaşık baz setleri ise polarizasyon etkilerini veya daha yüksek enerji düzeylerini hesaba katarak daha doğru sonuçlar elde etmek için ek orbitaller içerir.

Baz setleri, çeşitli tiplerde olabilir. En yaygın baz setleri arasında Slater tipi orbitaller (STO), Gaussian tipi orbitaller (GTO), Plane wave (düzlem dalga) baz setleri bulunur. Her bir baz seti, farklı matematiksel özelliklere sahip olabilir ve belirli sistemlerde daha iyi performans gösterebilir.

Baz setlerinin seçimi, yapılan hesaplamaların doğruluğunu etkileyebilir. Büyük ve kompleks sistemlerde doğru sonuçlar elde etmek için daha büyük ve daha hassas baz setleri kullanmak gerekir. Ancak, bu durum aynı zamanda hesaplamamanın zamanlamasını da etkileyebilir, çünkü daha büyük baz setleri daha fazla hesaplama gücü gerektirir.

Baz setleri, yoğunluk fonksiyonelleri ve diğer kuantum kimya yöntemleriyle birlikte kullanılarak, moleküler sistemlerin yapısını, enerji seviyelerini, reaksiyon mekanizmalarını ve diğer özelliklerini tahmin etmek için önemli bir araçtır. Doğru bir şekilde seçildiğinde, baz setleri hesaplamaların doğruluğunu artırabilir ve daha güvenilir sonuçlar elde etmeye yardımcı olabilir.

3.8 Molekül Geometrisi ve Optimizasyon

Molekül geometrisi, molekülün fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirleyen ve molekülün atomlarının birbirine olan uzaklıklarıyla, bağ açıları ve diğer geometrik özellikleriyle ilgilenen bir kavramdır. Bağ uzunluğu, iki atom arasındaki bağın mesafesini ifade eder ve genellikle pikometre (pm) veya angstrom (Å) birimleriyle ölçülür. Bağ açısı, üç atom arasındaki açıyı ifade eder ve genellikle derece (°) biriminde ölçülür. Dihedral açılar ise dört atom arasındaki açıyı ifade eder ve molekülün torsiyonel hareketlerini tanımlamak için kullanılır (Cramer, 2004).

Molekül geometrisi, moleküler yapıların ve fonksiyonların anlaşılmasında önemli bir rol oynar. Örneğin, moleküler reaksiyonların mekanizmalarını anlamak için, reaksiyona katılan atomların konumları ve geometrik düzenlemeler önemlidir. Ayrıca, moleküler etkileşimlerin doğası, molekül geometrisine bağlı olarak değişebilir. Örneğin, moleküldeki atomların konumları ve geometrisi, molekülün polaritesini ve dipol momentini etkiler.

Bilgisayar tabanlı hesaplamalarda molekül geometrisi önemlidir. Molekülün optimize edilmiş geometrisini bulmak, enerji minimumuna ulaşarak molekülün en kararlı ve en düşük enerjili yapıya sahip olmasını sağlamak anlamına gelir. Moleküler optimizasyon, molekülün bağ uzunluklarını ve açılarını ayarlayarak enerji minimizasyonunu gerçekleştirir ve molekülün stabilitesini, reaktivitesini ve spektral özelliklerini doğru olarak tahmin etmemizi sağlar.

Moleküler optimizasyon, yoğunluk fonksiyonelleri veya kuantum kimya yöntemleri gibi hesaplama tekniklerine dayanır. Optimizasyon süreci, bir dizi işlemin tekrarlanması ile gerçekleştirilir, yani başlangıçta bir tahmin yapılır ve ardından geometri ayarlanarak enerji yeniden hesaplanır ve enerji minimumuna ulaşıncaya kadar işlemler tekrarlanır (Skoog vd., 1997).

İlaç tasarımı, kimyasal reaksiyonların mekanizmalarının anlaşılmasında, ilaçların hedef proteinlere bağlanma yeteneklerinin ve etkilerinin belirlenmesinde optimize edilmiş molekül geometrisi oldukça önemlidir (Yang vd., 2019). Ayrıca, moleküler spektroskopi, molekülün geometrisine dayanır ve moleküler yapıların ve bağların doğru bir şekilde analiz edilmesini sağlar. Büyük moleküllerin geometrilerini ve

optimizasyonunu hesaplamak için yüksek performanslı bilgisayarlar kullanılır. Moleküler optimizasyon süreci, bazen sınırlamalara ve zorluklara sahip olabilir. Büyük moleküllerde optimize edilecek çok sayıda serbest parametre vardır ve hesaplama süreci zaman alabilir. Ayrıca, bazı optimizasyon yöntemleri, enerji minimumuna ulaşmayı garanti etmeyebilir ve farklı başlangıç noktalarından farklı sonuçlar elde edilebilir.

Sonuç olarak, molekül geometrisi ve optimizasyon, kimyasal ve moleküler sistemlerin anlaşılması ve analizi için önemli bir araçtır. Doğru bir şekilde yapılandırılmış molekül geometrisi, moleküler özelliklerin ve davranışların doğru bir şekilde tahmin edilmesine yardımcı olur ve bu da birçok uygulama alanında önemli sonuçlara yol açar.

3.9 Frekans Hesaplamaları (Elektronik Enerji)

Bir molekülün titreşimli enerji seviyelerini hesaplamak için elektronik enerji kullanılır. Bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak, dalga fonksiyonunun antisimetrikliğindendir. Yoğunluk fonksiyonelleri veya kuantum kimya yöntemleri kullanılarak frekans hesaplamaları yapılabilir. Bu hesaplamalar molekülün titreşim tarzına karşılık gelen frekansları ve her bir titreşim tarzının enerjisini belirleyen hesaplamalardır. Moleküler spektroskopi, termokimya ve reaksiyon mekanizmalarının anlaşılması şeklinde birçok alanda kullanılır (Skoog vd., 1997).

3.10 Singlet Triplet Enerji Farkı Hesaplamaları

Atomlar birbirine yaklaştıklarında atomik orbitalleri karışır ve oluşan moleküle ait, orbitaller meydana gelir. Bu orbitaller molekül elektronlarının bulunma olasılığının en fazla olduğu orbitallerdir (Günay vd., 2011). Moleküler orbitallerdeki boş, en düşük enerjili orbitallere LUMO (En düşük boş orbital), dolu en yüksek enerjili orbitallere HOMO (En yüksek dolu orbital) denir. Molekülün elektron verme yeteneği HOMO enerjisi, elektron alma yeteneği de LUMO enerjisi olarak belirlenmiştir.

HOMO-LUMO orbital enerjileri arasındaki fark, molekülün kimyasal kararlılığının ölçüsüdür. Moleküler orbitallerin enerji seviyeleri farkı ne kadar az ise etkileşim o kadar çok, enerji seviyeleri arasındaki fark ne kadar büyükse elektron dağılımı daha

az değişir ve polarlanma da o oranda az, etkileşim de azdır yani molekül kararlıdır. HOMO-LUMO orbital enerjileri arasındaki fark molekülün başka moleküllerle etkileşimini, elektriksel iletkenliğini belirler (Fukui, 1982).

Singlet-triplet enerji hesaplamaları, molekülün temel elektronik hal (singlet) ve yükseltilmiş elektronik hal (doublet, triplet vb.) enerjilerini belirlemek için kullanılır. Singlet elektronik hal, elektronların spinleri eşleştiğinde varlık gösterirken, triplet elektronik hal, en az bir elektronun spininin ters yönde hizalanması durumunda kendini gösterir. Moleküler yapının kararlılığını, reaktivitesini ve optik özelliklerini anlamak için Singlet-Triplet enerji hesaplamalarına ihtiyaç duyulur. Yoğunluk fonksiyonelleri, Hartree-Fock (Haug, 2005) yöntemi veya daha kesin kuantum kimya yöntemleriyle bu hesaplamalar gerçekleştirilebilir.

3.11 Dispersiyon düzeltmesi

Dispersiyon, elektronların geçici dipol momentleri aracılığıyla oluşan çekim kuvvetlerini ifade eder. Dispersiyon düzeltmesi, yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) kullanılarak yapılan hesaplamalarda, moleküller arasındaki dispersiyon etkisini daha doğru bir şekilde hesaba katma amacını taşır. Bu etkileşimler, moleküller arasındaki zayıf Van der Waals kuvvetlerinin bir sonucudur. Moleküller arasındaki çekim kuvvetlerini hesaplamak için çeşitli yaklaşımlar kullanılır. Bunlar arasında London dağılımı, manyetik dipol momentler, manyetik alan polarizasyonu ve manyetik anizotropi gibi kavramlar yer alır. Bu yaklaşımlar, moleküler sistemlerin dispersiyon enerjilerini daha doğru bir şekilde tahmin etmek için farklı matematiksel modeller ve parametreler kullanır.

Dispersiyon düzeltmeleri, farklı matematiksel modeller veya ek terimler kullanarak dispersiyon etkisini ampirik veya yarı-ampirik yöntemlerle hesaplamaya dahil eder (Becke, 1993). Ampirik yöntemler, deneysel verilere dayalı parametreler kullanırken, yarı-Ampirik yöntemler daha genel bir perspektiften yaklaşır ve daha az deneysel veriye dayanır.

Standart YFT yöntemleri, dispersiyon etkisini yeterince doğru bir şekilde hesaplayamaz. Bu durum, moleküller arasındaki çekim kuvvetlerinin önemli olduğu sistemlerde yanlış sonuçlara yol açabilir, bu eksikliği gidermek ve hesaplamalara daha

doğru sonuçlar elde etmek için dispersiyon düzeltmeleri kullanılır.

Dispersiyon düzeltmeleri, kimyasal reaksiyon mekanizmalarının anlaşılması, moleküler yapıların tahmin edilmesi, enerji yüzeylerinin hesaplanması ve moleküler bağların özelliklerinin belirlenmesi gibi birçok uygulama alanında kullanılır. Özellikle büyük moleküller ve katı hal sistemleri gibi sistemlerde dispersiyon etkileri önemlidir ve doğru bir şekilde hesaba katılması gerekmektedir.

3.12 Doğal Bağ Orbitaleri (Natural Bond Orbitals)

Moleküler sistemlerdeki elektron dağılımını ve kimyasal bağların doğal bağlanma durumlarını analiz etmek için kullanılan bir yöntemdir (Reed ve Weinhold, 1983). Ayrıca doğal bağ orbitaleri, molekül içindeki kimyasal bağların karakteristik özelliklerini ve elektron dağılımını açıklayarak, bağların gücünü, polaritesini ve bağlanma derecesini belirlemeye yardımcıdır. Yöntem, molekülün elektronik dağılımını açıklamak amacıyla atomik orbitaleri kullanır. Moleküldeki bağların nasıl oluştuğu, hangi atomlar arasında elektronların paylaşıldığı ve elektronların hangi orbitallerde bulunduğu sorularına açıklık getiren bir yöntemdir.

DBO'lar moleküldeki elektron çiftlerinin yerlerini, bağlanma derecelerini de gösterir. Hesapsal kimya yöntemlerinin bir parçasıdır. Örnekmek gerekirse; σ (sigma) bağına temsilen σ -DBO, bağı en güçlü ve elektron çiftinin en yoğun olduğu orbitaldir. π bağlarını temsilen de π -DBO'lar ikili bağlarda veya aromatik sistemlerde görülür. Moleküler orbitallerin HOMO-LUMO enerji seviyelerini belirlemek için de kullanılmaktadır. DBO analizi, moleküler yapıların ve reaksiyon mekanizmalarının anlaşılmasında önemli bir araçtır. Moleküler tasarım, ilaç keşfi, kataliz gibi birçok alanda DBO analizi kullanılarak moleküler sistemlerin özellikleri, bağlanma durumu ve etkileşimleri hakkında değerli bilgiler elde edilebilir.

3.13 Moleküler Elektrostatik Potansiyel Yüzey Haritaları

Molekülün enerjisi ile geometrisi arasındaki ilişkiyi potansiyel enerji yüzeyini (Potential Energy Surface, (PES)) gösterir. Bir molekülün atomları arasındaki elektrik yükleri ve bu yüklerin dağılımı moleküler elektrostatik potansiyeli belirler. Pozitif ve negatif yüklerin etkileşimlerinden kaynaklanan enerji alanı elektrostatik potansiyel olarak ifade edilir. Bir molekülün elektrostatik özelliklerini görmek ve anlamak için

potansiyel yüzey haritaları kullanılır. Moleküler elektrostatik potansiyel yüzey haritaları, molekül yüzeyindeki çeşitli bölgelerin yük dağılımını ve elektrostatik etkileşim değerlerini renkli bir şekilde gösteren haritalardır. Pozitif yükler mavi veya yeşil, negatif yükler kırmızı veya turuncu ile görselleştirilir.

Moleküler etkileşimlerin ve reaksiyonların anlaşılmasında potansiyel yüzey haritaları önemli bir yer tutar. Molekülün etkileşime girebileceği aktif bölgeleri, elektriksel olarak yüklenmiş bölgelerini ve polarite özelliklerini bu haritalarda görebiliriz. Molekülün fiziksel ve kimyasal özelliklerini anlayabilmek, moleküler etkileşimlerin davranışını tahmin edebilmek adına kullanılan önemli bir araçtır. Molekül tasarımı, ilaç keşfi, kataliz, protein-ligand etkileşimleri gibi birçok alanda kullanılır.

3.14 Aromatiklik

Aromatiklik, ilk olarak Kekulé'nin keşfettiği benzen (C_6H_6) ve benzene fonksiyonel grupların bağlanarak oluştuğu halkalı yapılarla temsil edilir, belirli özellikleri vardır. Aromatik benzen halkasında delokalize olmuş (yani halkanın belli bir yerinde bulunamayan sürekli serbestçe hareket eden) π -elektronları vardır. Molekülün halka yapısının tamamına yayılmış olan π -elektronları, halka içinde döngüsel bir akıştadır. Bu delokalize elektronik yapı, aromatik bileşiklere bazı özel özellik katar. Bunları şu şekilde ifade edebiliriz;

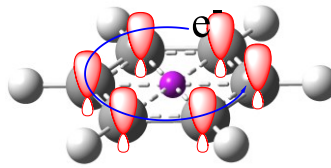
- Kararlılık: Delokalize π -elektronları sayesinde aromatik bileşikler daha karardır. Molekülün düşük enerji seviyesinde kalmasını sağlar ve enerji kaybını engeller, molekülün reaktifliğini de azaltır.
- Düzlemsel yapı: Düzlemsel yapıya sahip olmaları aromatik halkaların geometrisini ve moleküler özelliklerini değiştirir.
- Yüksek Konjugasyon: Halka boyunca serbest hareket eden pi bağı serbest elektronları farklı atomlar arasında olduğunda konjugasyona gider ve bu da enerji seviyelerinin düşmesine yol açar.
- Mükemmel Kimyasal Kararlılık: Sıcaklık etkisinde, asidik ya da bazik ortamlarda kimyasal reaksiyonlara karşı daha stabildirler.

Bir molekülün ne kadar aromatik olduğunu hesaplayabilmek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir (Krygowski ve Cyranski, 1996; Katritzky vd., 2001). Bunlar manyetik, enerjetik ve yapısal kriterlerdir. Yaygın olarak kullanılan kimyasal reaktivlik, geometri, enerji ve magnetik özellikler gibi aromatikliğin belirlenmesi kriterleri birçok bileşik üzerinde denenmiştir. (Schleyer ve Jiao, 1996).

Matematiksel olarak aromatiklik kavramı Hückel teorisi ve yoğunluk fonksiyoneli teorisi gibi teorik modeller kullanılarak tanımlanabilir. Organik kimyada molekül tasarımı alanında, reaktivlik tahmininde, sentez stratejilerinde kullanılan önemli bir kavram olmakla birlikte aromatik bileşikler, ilaçlar, pigmentler, polimerler ve daha pek çok endüstriyel uygulama alanında temel bileşenlerdir. Bu tez çalışmasında NICS (Nucleus Independent Chemical Shift-Çekirdekten Bağımsız Kimyasal Kayma) yöntemi uygulanmıştır.

3.15 Çekirdekten Bağımsız Kimyasal Kayma (NICS: Nucleus Independent Chemical Shift)

NICS, yoğunluk fonksiyonellerini temel alarak aromatik sistemlerin magnetik özelliklerini değerlendirmek, aromatiklik derecesini belirlemek için kullanılan bir yöntemdir (Glukhovtsev, 1997; Işıldar, 2018; Krygowski vd., 2000; Schleyer ve Jiao, 1996; Schleyer vd., 2000).



Şekil 3.1. Hayalet Atomun Benzen Halkası Merkezinde Gösterimi.

Çekirdeğin, bir referans değere göre kimyasal kaymasının artış veya azalışı NICS değeri ile ifade edilir. Halka merkezinde oluşan, elektronlardan ileri gelen yoğunluk ölçülmeye çalışılır. Negatif NICS değeri aromatik sistemde elektron fazlalığı olduğuna ve daha az bir elektron yoğunluğunun varlığına işaret edilir. Pozitif NICS değeri ise, aromatik sistem içinde çekirdeğin elektron eksikliği olduğuna ve elektron yoğunluğunun daha fazla olduğuna işaret eder. Oluşan elektron yoğunluğunu etkilememek ve molekül magnetik düzenini bozmamak adına molekülün halkasının

tam ortasına "Hayalet Atom" (Ghost Atom) konulur. Molekül yapısı üzerinde herhangi bir etkiye sahip olmayan hayalet atom üzerinde oluşan magnetik etkiler Gaussian programı ile hesaplanmaya çalışılır. Sonuçlar, output dosyasında NICS verileri şeklinde görünür. Buna göre; negatif NICS değerleri aromatikliği, pozitif NICS değerleri antiaromatikliği, sıfıra yakın değerler ise nonaromatikliği gösterecektir. Bu yöntem, küçük moleküllerin aromatikliğinin ölçülmesinde güvenilir bir yöntem ise de kompleks moleküller ve polisiklik yapıları moleküllerde bazı sapmalara sebep olacağından dikkatli olunması gerekir. Çeşitli çekirdekler için hesaplanan NICS değerleri 2D ya da 3D grafikler olarak gösterilebilir. Bu gösterimle de moleküler sistemdeki aromatik karakter ve elektron dağılımı görsel olarak analiz edilebilir. Moleküler tasarım ve moleküler özelliklerin optimize edilmesi açısından aromatikliğin değerlendirilmesi ve magnetik özelliklerin anlaşılması oldukça önemlidir. Malzeme biliminde, teorik ve organik kimya alanında, ilaç bulunulmasında NICS analizi çok önemli bir yer kaplar.

3.16 Diradikal Karakter

Bir adet ortaklaşmamış elektronu bulunan yüksek enerjili açık kabuk (open-shell) reaktif ara ürünlere verilen isim radikaldır. (Moss vd., 2004). Moleküler dönüşümlerde ve materyal biliminde bir hayli önemli olan radikallerin ömrü çok azdır, süstitüent etkisi ile EPR spektroskopisinde varlığı tespit edinilebilir (Abe, 2013). Son yıllarda kuantum kimyasal hesaplamalar sayesinde kimyagerler, kısa ömürlü maddelerin izolasyonunu gerçekleştirebilmiş ve maddelerin üç boyutlu yapılarının, elektronik özelliklerinin açıklanması konusunda kolaylık sağlamışlardır. Radikaller;

1-Rijit piramidal

2-Bükülebilir (flexible) piramidal

3-Bükülebilir düzlemsel (flexible planar) olmak üzere üç farklı geometriye sahiptirler.

Yaşam süresi uzun olan open-shell yapılar, uygun ligand seçimi yapıldığında elde edilebilir. Son yıllarda bazı open-shell yapıların sentezi yapılarak başarılı sonuçlar elde edilmiştir. (Hicks, 2010). Bu tarz yapıların geliştirilmesinde organik yapıdaki heteroatom etkisi çok önemlidir. Bir adet ortaklaşmamış elektronu olan moleküller radikal/monoradikal/serbest radikal, iki adet ortaklaşmamış elektronu bulunan

moleküller diradikal/biradikal olarak tanımlanır. Aslında diradikal ve biradikal birbirinden yapısal olarak birtakım farklılıkları barındırırlar (Reed ve Weinhold, 1983). Biradikal sistemlerde, iki adet ortaklaşmamış elektron arasındaki elektron değişim enerjisi J , atomlar arası mesafenin uzun olmasından kaynaklı önemsenmeyebilir. İki elektronun bağımsız ve neredeyse bağımsız olduğu durumlarda biradikal terimi kullanılır. Biradikaller molekülde iki dublet olduğunu gösterir. İki ortaklaşmamış elektron arasındaki dipol-dipol etkileşim, sistemde Singlet ve triplet konfigürasyonlarının oluşumunu sağlayacak kadar kuvvetliyse bunlar da diradikal olarak adlandırılır.

Elektron değişim enerjisi iki spin arasındaki uzaklığa bağlı olarak değişir. Bu tür yapıları sınıflandırırken serbest elektronların yönleri oldukça önemlidir. Bir diradikal yapıda elektronlar birbirine zıt yönde hareket ediyorsa yapı singlet, aynı yönde hareket ediyorsa yapı triplet olarak tanımlanır. Bir molekülde elektronun yüksek enerjili orbitallerde yer alması ve eşleşmemiş spinlere sahip olması molekülün diradikal karakter taşıması demektir. Diradikal karakteri yüksek olan bir molekülde, elektronların çiftleşmemiş spinlere sahip olduğu ve bu elektronların birbirleriyle zayıf bir şekilde etkileştiği görülür. Diradikal karakteri, bir molekülün reaktivitesini, manyetik özelliklerini ve reaksiyon mekanizmalarını etkiler. Diradikaller, serbest radikaller gibi davranabilir ve kimyasal reaksiyonlarda benzersiz tepkimeler sergileyebilir. Ayrıca, diradikal karakteri olan moleküller, organik elektronik cihazlar ve moleküler mıknatıslar gibi uygulamalarda da önemli bir rol oynayabilir. Diradikal karakteri, çeşitli yöntemlerle hesaplanabilir. Kuantum kimya yöntemleri, moleküler orbital teorisi ve yoğunluk fonksiyonelleri, diradikal karakterini tahmin etmek için kullanılır. Özellikle, kuantum kimya yöntemleri, diradikal karakterinin yoğunluk matrisleri, spin yoğunluğu analizleri ve kısmi yoğunluk matrisleri gibi matematiksel araçlarla hesaplanmasını sağlar. Diradikal karakteri, molekül tasarımı, ilaç keşfi ve malzeme bilimi gibi alanlarda önemli bir parametre olarak kabul edilir. Diradikal karakteri yüksek olan moleküller, yeni reaktiflerin tasarlanması, manyetik malzemelerin geliştirilmesi ve elektronik cihazların optimize edilmesi gibi uygulamalarda potansiyele sahiptir.

Hesaplanan NICS değerleri 2D ya da 3D grafikler olarak gösterilebilir. Bu gösterimle de moleküler sistemdeki aromatik karakter ve elektron dağılımı görsel olarak analiz

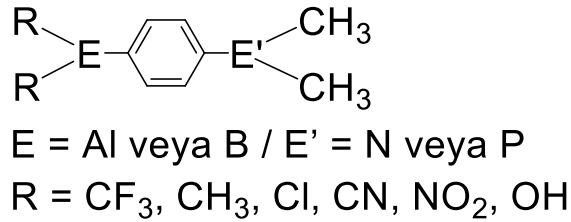
edilebilir. Moleküler tasarım ve moleküler özelliklerin optimize edilmesi açısından aromatikliğin değerlendirilmesi ve magnetik özelliklerin anlaşılması oldukça önemlidir. Malzeme biliminde, teorik ve organik kimya alanında, ilaç bulunulmasında NICS analizi çok önemli bir yer kaplar.

3.17 Hesaplama Metotları

Tüm hesaplamalar Gaussian 16 Rev.B.01 paket programı yardımıyla gerçekleştirilmiştir (Frisch vd., 2016). Optimizasyon hesaplamalarında BP86 fonksiyoneli (Becke, 1988) Def2-SVP temel seti (Weigend ve Ahlrichs, 2005) ile D3 (Grimme vd., 2010) dispersiyon düzeltmesinin BJ dampingi (Grimme vd., 2011) ile kullanılmıştır. Bununla beraber elde edilen HOMO-LUMO orbitalleri gaussview 5.0 paket programı ile optimize edilen yapılardan distile edilmiştir (Dennington vd., 2009) Diradikal karakter y hesaplamaları CASSCF(2,2)/6-311G(d,p)//BP86-D3(BJ)/def2-SVP teori seviyesinde hesaplanmıştır (Kubo vd., 2007). Bağ orbital analizleri NBO (Doğal bağ orbitali) hesaplamaları yardımıyla gerçekleştirilmiştir (Reed ve Weinhold, 1983). NICS hesaplamaları merkezi fenil halkasının ortasına yerleştirilen hayalet atomun (Bq) NMR-GIAO hesaplamaları sonucu elde edilmiştir (Schleyer ve Jiao, 1996).

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bir önceki bölümde anlatıldığı üzere çalışma için olası en uygun yöntem literatür karşılaştırmaları neticesinde tespit edilmiştir. Bu bağlamda ilgili referanslar değerlendirilerek taramalar yapılmış ve uygun metotlar kullanılmıştır. Yöntem seçilirken deneysel ve teorik veriler yapısal parametreler açısından değerlendirilmiştir.



Şekil 4.1. Tez kapsamında incelenen moleküller.

Yukarıda ki şekilde gösterilen yapılar elde edilen elektronik özellikleri dolayısıyla diradikal(oid) karakter sergileme eğilimindedirler. Bu yapılar genel olarak kekule tipi diradikallerin hetero analogları olarak düşünülmektedir. Şekil 4.1’den görüldüğü üzere E simgesinin bor (B) veya alüminyum (Al) ve E’ simgesinin ise azot (N) veya fosfor (P) olduğu durumlar çeşitli elektron alıcı ve verici süstitüentler ($R = -\text{CF}_3, -\text{CH}_3, -\text{Cl}, -\text{CN}, -\text{NO}_2, -\text{OH}$) ile ilgili tez kapsamında incelenmiştir. Mevcut yapılarda elimizde anahtar rol oynayabilecek yapısal parametre genel olarak merkezi fenil halkasındaki karbon atomları ile E ve E’ atomları arasındaki mesafelerdir. Çizelge 4.1’de bu bağlamda elde edilen veriler listelenmiştir. $E = \text{B}$ ve $E' = \text{N}$ olduğu durumda B-C bağının en uzun olduğu durum $1.519 \text{ \AA}$ ile kuvvetli elektron verici OH süstitüentinin varlığında gözlemlenmiştir. Buna karşın en kısa bağ uzunluğu ise -Cl süstitüentli ile karşımıza çıkmaktadır. Ayrıca aynı yapı için $(\text{Ph})\text{C}-\text{C}(\text{E}'(\text{CH}_3)_2)_2$ bağ uzunlukları değerlendirildiğinde yine en kısa yapı Cl süstitüenti için elde edilirken, en uzun bağ uzunluğundan sadece $0.01 \text{ \AA}$ kısa olacak şekilde OH süstitüe yapı ikinci sırada yer almaktadır.

Bu durum E simgesinin alüminyum (Al) ve E’ simgesinin ise azot (N) veya fosfor (P) olduğu durumlarda değişiklik göstermektedir. Örneğin $E = \text{Al}$ ve $E' = \text{N}$ veya P olduğu durumlarda en uzun E-C bağ uzunlukları $1.907 \text{ \AA}$ ve $1.919 \text{ \AA}$ ile sırasıyla CH_3 süstitüenti için karşımıza çıkmaktadır. Buna karşın en uzun $(\text{Ph})\text{C}-\text{C}(\text{E}'(\text{CH}_3)_2)_2$ bağ

uzunluğu ise E = N için NO₂ süstitüentinde varlık gösterirken, E' = P için OH süstitüenti en uzun bağı sergilemektedir.

Elde edilen parametreler WBO (Wiberg Bond Order) değerleri ile oldukça uyumludur. WBO değeri bir kovalent bağı kuvvetini elektron yoğunluğundan yola çıkarak göstermektedir. Örneğin bu değer ilgili iki atom arasında 1 ise bu durumda bir kovalent bağı varlığı 2 ise ikili bağı oluşumu gerçekleştiği bilinmektedir. E = B ve E' = N kombinasyonunda WBO değerleri 1.277 ile 1.017 aralığında değişkenlik göstermektedir. E = B ve E' = P durumu ise bu aralığı 1.211 ve 0.951 bandına getirmektedir. Bu bağlamda ilgili hesaplamalar değerlendirildiğinde E = B, E' = N ve R = OH olduğu durumda WBO değeri 1.017 ile tam bir tekli kovalent bağı sergilemektedir. Aynı süstitüentin E' = P olduğu durumda ise ilgili WBO değeri çok az miktarda düşüşle 0.951 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu değerler E = Al durumu ile karşılaştırıldığında WBO değerleri tamamen 1 değerinin altına düşmüştür. E = Al ve E' = N durumunda ilgili değer 0.740 ve 0.890 aralığında gözlemlenirken E = Al ve E' = P varlığında ise ilgili aralık 0.667 ve 0.821 olarak hesaplanmıştır. Bu durumda en uzun E-Al bağına WBO değeri bor analoglarına göre dramatik bir düşüş sergilemektedir (0.789 ve 0.692).

Çizelge 4.1. Çalışılan bileşiklerin bazı yapısal parametreleri ve WBİ (Wiberg Bağ İndeksi) değerleri.

	E = B / E' = N		E = B / E' = P	
	B-C(Ph)	(Ph)C-C(E'(CH₃)₂)₂	B-C(Ph)	(Ph)C-C(E'(CH₃)₂)₂
R = CF₃	1.493/(1.277)	1.396/(1.142)	1.499/(1.211)	1.418/(1.396)
R = CH₃	1.517/(1.136)	1.398/(1.147)	1.531/(1.051)	1.430/(1.338)
R = Cl	1.491/(1.184)	1.396/(1.134)	1.506/(1.103)	1.425/(1.360)
R = CN	1.504/(1.213)	1.400/(1.148)	1.507/(1.172)	1.417/(1.393)
R = NO₂	1.494/(1.185)	1.402/(1.157)	1.493/(1.153)	1.417/(1.390)
R = OH	1.519/(1.017)	1.401/(1.156)	1.536/(0.951)	1.438/(1.296)
	E = Al / E' = N		E = Al / E' = P	
	Al-C(Ph)	(Ph)C-C(E'(CH₃)₂)₂	Al-C(Ph)	(Ph)C-C(E'(CH₃)₂)₂
R = CF₃	1.884/(0.883)	1.399/(1.431)	1.889/(0.789)	1.426/(1.352)
R = CH₃	1.907/(0.789)	1.404/(1.439)	1.919/(0.692)	1.435/(1.313)
R = Cl	1.877/(0.890)	1.398/(1.408)	1.889/(0.738)	1.430/(1.336)
R = CN	1.888/(0.826)	1.402/(1.447)	1.889/(0.821)	1.425/(1.352)
R = NO₂	1.889/(0.825)	1.406/(1.381)	1.884/(0.776)	1.425/(1.345)
R = OH	1.890/(0.740)	1.400/(1.444)	1.904/(0.667)	1.437/(1.299)

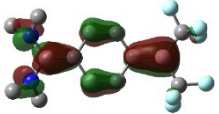
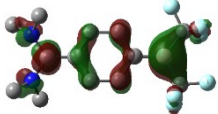
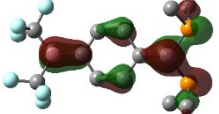
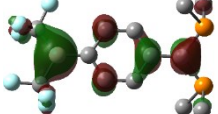
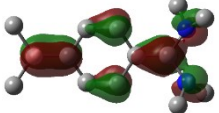
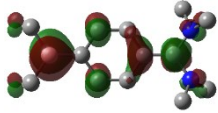
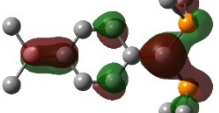
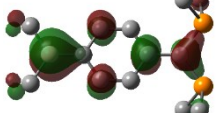
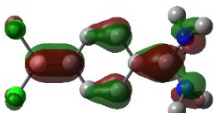
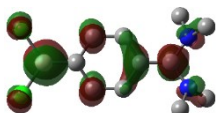
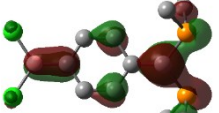
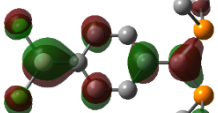
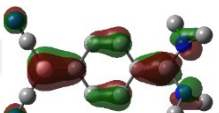
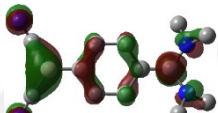
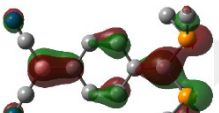
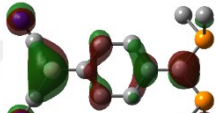
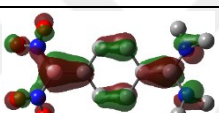
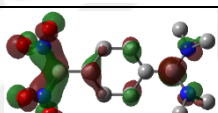
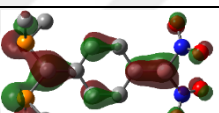
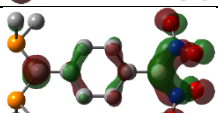
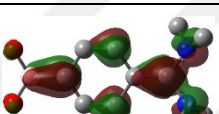
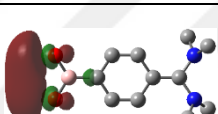
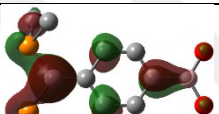
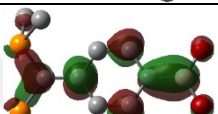
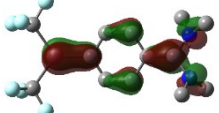
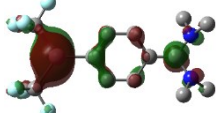
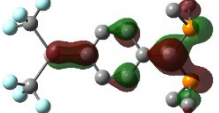
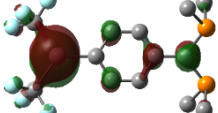
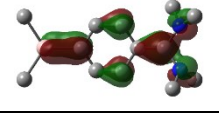
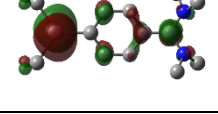
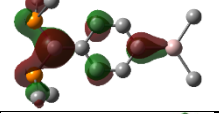
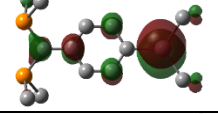
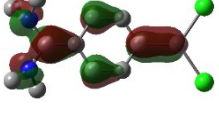
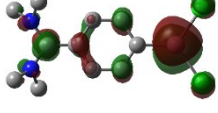
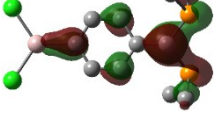
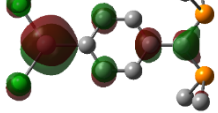
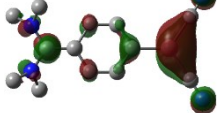
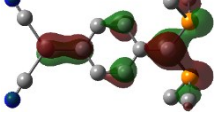
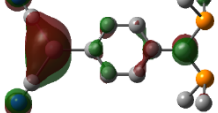
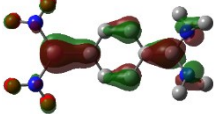
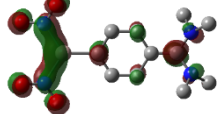
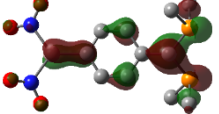
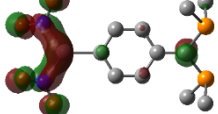
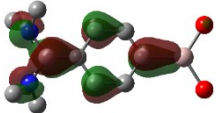
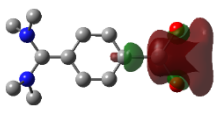
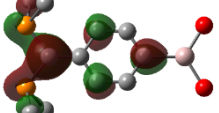
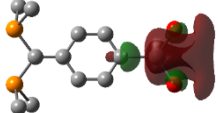
İlgili yapılarındaki incelenen bağların elektronik özellikleri biraz daha detaylı olarak doğal bağ orbitali (NBO) hesaplamaları ile değerlendirilmiştir. Hesaplamalar neticesinde E-C bağlarının yüksek derecede polarizasyona sahip oldukları ve yönelimin genel olarak hetero atoma doğru olduğu sonucuna varılmıştır (Çizelge 4.2). Veriler değerlendirildiğinde en fazla polarizasyonun tüm kombinasyonlar için R = CH₃ olduğu durumda en yüksek dereceye sahip olduğu tespit edilmiştir (E = B/E' = N 69.47%; E = B/E' = P 69.60%; E = Al/E' = N 82.33%; E = Al/E' = P 82.56%). Elde edilen tüm yüksek polarizasyon durumlarında hetero atomun ilgili bağda en yüksek s orbital karakterine sahip olduğu hesaplanmıştır. Buna karşın E = B ve E' = N veya P olduğu hallerde en düşük polarizasyon süstitüentin CN olduğu durumlar için geçerlidir. Ancak bu durum s orbital kontaminasyonu ile doğru orantılı değildir. En düşük s orbital karakteri tüm yapılar için R = OH olduğu durumda karşımıza çıkmaktadır. Polarizasyonun en yüksek olduğu durum E = Al iken NO₂ süstitüentinde varlığını göstermektedir. İlgili yapıların doğal bağ orbitali (NBO) hesaplamaları da tez kapsamında kullanılan teori seviyesinde çalışılmış ve elde edilen veriler Çizelge 4.3 ve 4.4'de ve rapor edilmiştir. Bu bağlamda elde edilen bağ orbitalleri (HOMO-LUMO) Çizelge 4.3'de listelenmiştir. Bilindiği üzere bir bileşik için HOMO-LUMO orbitalleri ve bu orbitallerin enerji farklı bir bileşiğin elektronik özelliklerinin değerlendirilmesinde çok önemli bir yer tutmaktadır. Özellikle bu orbitaller arasındaki enerji farkı kinetik kararlılık için önemli bir faktördür. Ayrıca bu değer azlığı ve çokluğu mevcut bileşiklerin diradikal karakterinde önemli bir rol oynamaktadır. İlgili enerji farkı ne kadar az ise bu bileşiğin kinetik kararlılığının o denli az olduğu ve diradikal karakterinin ise fazla olduğu literatür verileri bağlamında bilinen en önemli verilerdir. Tüm bunların yanı sıra düşük enerji farkı bir bileşiğin fazla polarizasyona uğramasına ve yüksek derecede kimyasal reaktivite göstermesine sebep olmaktadır. Yapılan hesaplamalarda elde edilen HOMO-LUMO orbital dağılımları genel olarak hetero atom ve bağlı bulunduğu karbon atomu üzerinde π -bağı oluşturacak şekilde kümelenme göstermektedir. Kısmi olarak ise merkezi fenil kalkasının boş karbon atomları arasında π ve π^* -bağlarının varlığı karşımıza çıkmaktadır. Bununla beraber Çizelge 4.4'de verilen enerji değerleri incelendiğinde en düşük HOMO-LUMO enerji farkının tüm durumlar için R = NO₂ süstitüenti için geçerli olduğu tespit edilmiştir. Bu değer E = B olduğu durumda -1.131 eV olarak hesaplanmışken E = Al kombinasyonunda 0.707 eV olarak karşımıza çıkmaktadır.

Çizelge 4.2. Tez kapsamında incelenen bileşiklerin NBO (Doğal Bağ Orbitali) hesaplamaları sonucu elde edilen bazı bağ orbital değerleri, polarizasyonları ve hibritleşmeleri.

	E = B / E' = N		E = B / E' = P	
	B-C(Ph)	(Ph)C-C(E'(CH ₃) ₂) ₂	B-C(Ph)	(Ph)C-C(E'(CH ₃) ₂) ₂
R = CF ₃	(67.60%) 0.8222 C3 s(39.55%)p1.53(60.44%) (32.40%) 0.5692 B22 s(39.29%)p1.54(60.68%)	(51.18%) 0.7154 C6 s(35.67%)p1.80(64.30%) (48.82%) 0.6987 C11 s(43.14%)p1.32(56.83%)	(67.74%) 0.8230 C1 s(38.46%)p1.60(61.53%) (32.26%) 0.5680 B20 s(39.21%)p1.55(60.76%)	(51.46%) 0.7173 C4 s(36.34%)p1.75(63.63%) (48.54%) 0.6967 C9 s(40.83%)p1.45(59.14%)
R = CH ₃	(69.47%) 0.8335 C3 s(39.89%)p1.51(60.10%) (30.53%) 0.5525 B22 s(36.23%)p1.76(63.71%)	(51.60%) 0.7184 C6 s(36.11%)p1.77(63.86%) (48.40%) 0.6957 C11 s(43.32%)p1.31(56.65%)	(69.60%) 0.8343 C1 s(38.58%)p1.59(61.41%) (30.40%) 0.5514 B20 s(35.55%)p1.81(64.39%)	(51.52%) 0.7177 C4 s(36.24%)p1.76(63.74%) (48.48%) 0.6963 C9 s(40.20%)p1.49(59.77%)
R = Cl	(69.05%) 0.8309 C3 s(38.41%)p1.60(61.58%) (30.95%) 0.5564 B14 s(44.65%)p1.24(55.32%)	(51.49%) 0.7175 C6 s(36.04%)p1.77(63.93%) (48.51%) 0.6965 C11 s(43.26%)p1.31(56.71%)	(68.76%) 0.8292 C1 s(37.12%)p1.69(62.86%) (31.24%) 0.5590 B12 s(43.93%)p1.28(56.03%)	(51.54%) 0.7179 C4 s(36.34%)p1.75(63.63%) (48.46%) 0.6962 C9 s(40.37%)p1.48(59.60%)
R = CN	(66.65%) 0.8164 C3 s(38.54%)p1.59(61.45%) (33.35%) 0.5775 B22 s(37.07%)p1.70(62.89%)	(51.04%) 0.7145 C6 s(35.33%)p1.83(64.64%) (48.96%) 0.6997 C11 s(42.93%)p1.33(57.05%)	(66.56%) 0.8158 C1 s(37.58%)p1.66(62.41%) (33.44%) 0.5783 B20 s(37.23%)p1.69(62.74%)	(51.40%) 0.7170 C4 s(36.16%)p1.76(63.81%) (48.60%) 0.6971 C9 s(40.95%)p1.44(59.01%)
R = NO ₂	(68.42%) 0.8271 C3 s(37.75%)p1.65(62.24%) (31.58%) 0.5620 B14 s(42.86%)p1.33(57.11%)	(50.94%) 0.7137 C6 s(35.10%)p1.85(64.87%) (49.06%) 0.7004 C11 s(42.84%)p1.33(57.14%)	(68.36%) 0.8268 C1 s(36.83%)p1.72(63.16%) (31.64%) 0.5625 B12 s(43.17%)p1.32(56.80%)	(51.39%) 0.7169 C4 s(36.12%)p1.77(63.86%) (48.61%) 0.6972 C9 s(40.97%)p1.44(59.00%)
R = OH	(68.89%) 0.8300 C3 s(35.46%)p1.82(64.53%) (31.11%) 0.5578 B14 s(42.69%)p1.34(57.27%)	(51.86%) 0.7202 C6 s(36.28%)p1.76(63.70%) (48.14%) 0.6938 C11 s(43.28%)p1.31(56.70%)	(68.81%) 0.8295 C1 s(34.19%)p1.92(65.80%) (31.19%) 0.5585 B12 s(41.82%)p1.39(58.13%)	(51.53%) 0.7178 C4 s(36.07%)p1.77(63.90%) (48.47%) 0.6962 C9 s(39.78%)p1.51(60.19%)
	E = Al / E' = N		E = Al / E' = P	
	Al-C(Ph)	(Ph)C-C(E'(CH ₃) ₂) ₂	Al-C(Ph)	(Ph)C-C(E'(CH ₃) ₂) ₂
R = CF ₃	(80.83%) 0.8991 C3 s(30.17%)p2.31(69.82%) (19.17%) 0.4378 Al38 s(43.28%)p1.29(56.01%)	(51.46%) 0.7174 C6 s(35.84%)p1.79(64.14%) (48.54%) 0.6967 C11 s(43.05%)p1.32(56.92%)	(80.93%) 0.8996 C1 s(28.77%)p2.48(71.22%) (19.07%) 0.4367 Al38 s(42.83%)p1.32(56.42%)	(51.58%) 0.7182 C4 s(36.30%)p1.75(63.68%) (48.42%) 0.6958 C9 s(40.30%)p1.48(59.66%)
R = CH ₃	(82.33%) 0.9074 C3 s(31.15%)p2.21(68.85%) (17.67%) 0.4203 Al38 s(36.76%)p1.69(62.21%)	(51.73%) 0.7193 C6 s(36.13%)p1.77(63.84%) (48.27%) 0.6948 C11 s(43.21%)p1.31(56.76%)	(82.56%) 0.9086 C1 s(29.84%)p2.35(70.15%) (17.44%) 0.4177 Al20 s(35.92%)p1.75(62.97%)	(51.56%) 0.7181 C4 s(36.16%)p1.76(63.81%) (48.44%) 0.6960 C9 s(39.92%)p1.50(60.04%)
R = Cl	(80.14%) 0.8952 C3 s(27.89%)p2.59(72.10%) (19.86%) 0.4457 Al32 s(47.37%)p1.09(51.77%)	(43.62%) 0.6605 C6 s(0.00%)p1.00(99.94%) (56.38%) 0.7508 C11 s(0.00%)p1.00(99.97%)	(80.20%) 0.8956 C1 s(26.79%)p2.73(73.20%) (19.80%) 0.4449 Al32 s(46.35%)p1.14(52.73%)	(51.63%) 0.7185 C4 s(36.36%)p1.75(63.62%) (48.37%) 0.6955 C9 s(40.05%)p1.50(59.91%)
R = CN	(80.19%) 0.8955 C3 s(31.01%)p2.22(68.98%) (19.81%) 0.4451 Al34 s(42.32%)p1.35(56.98%)	(51.32%) 0.7164 C6 s(35.52%)p1.81(64.45%) (48.68%) 0.6977 C11 s(42.87%)p1.33(57.11%)	(80.03%) 0.8946 C1 s(29.59%)p2.38(70.40%) (19.97%) 0.4469 Al34 s(42.53%)p1.33(56.76%)	(51.55%) 0.7180 C4 s(36.17%)p1.76(63.80%) (48.45%) 0.6961 C9 s(40.40%)p1.47(59.56%)
R = NO ₂	(79.09%) 0.8893 C3 s(28.42%)p2.52(71.57%) (20.91%) 0.4573 Al36 s(75.76%)p0.31(23.76%)	(51.17%) 0.7153 C6 s(35.09%)p1.85(64.88%) (48.83%) 0.6988 C11 s(42.73%)p1.34(57.25%)	(78.44%) 0.8857 C1 s(26.84%)p2.72(73.15%) (21.56%) 0.4643 Al36 s(77.87%)p0.28(21.66%)	(51.51%) 0.7177 C4 s(36.02%)p1.78(63.96%) (48.49%) 0.6963 C9 s(40.43%)p1.47(59.54%)
R = OH	(79.80%) 0.8933 C3 s(27.54%)p2.63(72.44%) (20.20%) 0.4495 Al34 s(75.70%)p0.32(23.87%)	(51.86%) 0.7201 C6 s(36.31%)p1.75(63.66%) (48.14%) 0.6939 C11 s(43.22%)p1.31(56.75%)	(79.91%) 0.8939 C1 s(26.54%)p2.77(73.44%) (20.09%) 0.4482 Al34 s(74.57%)p0.33(24.97%)	(51.59%) 0.7182 C4 s(36.17%)p1.76(63.81%) (48.41%) 0.6958 C9 s(39.75%)p1.51(60.21%)

Ancak, en yüksek HOMO-LUMO enerji farkının olduğu durumda bir standart karşımıza çıkmamaktadır. Genel olarak elektron verici Cl ve OH süstitüentlerinin varlığında bu değerin yükseldiği hesaplamalar sonucunda elde edilmiştir (En yüksek değer -2.333 eV E = B / E' = P / R = OH).

Çizelge 4.3. Tez kapsamında incelenen bileşiklerin HOMO-LUMO orbitalleri.

	E = B / E' = N		E = B / E' = P	
	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO
R = CF ₃				
R = CH ₃				
R = Cl				
R = CN				
R = NO ₂				
R = OH				
	E = Al / E' = N		E = Al / E' = P	
	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO
R = CF ₃				
R = CH ₃				
R = Cl				
R = CN				
R = NO ₂				
R = OH				

Çizelge 4.4. Tez kapsamında incelenen bileşiklerin HOMO-LUMO enerjileri, NICS değerleri ve diradikal karakter y değerleri.

E = B / E' = N						E = B / E' = P					
	HOMO	LUMO	$\Delta H-L$ (eV)	dry	NICS		HOMO	LUMO	$\Delta H-L$ (eV)	dry	NICS
R = CF ₃	0,00041	0,06461	-1,746	0,087	1,65	R = CF ₃	-0,03837	0,02252	-1,656	0,059	-0,92
R = CH ₃	0,02969	0,10478	-2,043	0,078	1,95	R = CH ₃	-0,01221	-0,0612	1,333	0,029	-1,83
R = Cl	0,01877	0,0921	-1,995	0,083	1,53	R = Cl	-0,0219	0,04812	-1,905	0,042	-1,96
R = CN	-0,00873	0,0443	-1,442	-	1,42	R = CN	-0,04629	0,00358	-1,357	0,064	-0,93
R = NO ₂	-0,01225	0,02994	-1,148	0,089	0,52	R = NO ₂	-0,04793	-0,00633	-1,131	0,071	-1,35
R = OH	0,04725	0,12081	-2,001	5,50E-07	1,02	R = OH	0,003	0,08874	-2,333	0,034	-3,25
E = Al / E' = N						E = Al / E' = P					
	HOMO	LUMO	$\Delta H-L$ (eV)	dry	NICS		HOMO	LUMO	$\Delta H-L$ (eV)	dry	NICS
R = CF ₃	0,00938	0,05961	-1,366	0,084	2,01	R = CF ₃	-0,02805	0,02448	-1,429	0,03	-1,86
R = CH ₃	0,03293	0,09543	-1,700	0,075	1,81	R = CH ₃	-0,00763	0,05973	-1,832	0,022	-2,55
R = Cl	0,02174	0,08632	-1,757	0,081	2,01	R = Cl	-0,01817	0,05	-1,854	0,025	-2,37
R = CN	-0,00038	0,03797	-1,043	0,086	1,86	R = CN	-0,03645	0,00274	-1,066	-	-1,72
R = NO ₂	-0,00465	0,02135	-0,707	0,09	0,86	R = NO ₂	-0,03894	-0,01192	-0,735	0,049	-2,03
R = OH	0,04035	0,09878	-1,589	0,002	1,56	R = OH	-0,00104	0,07551	-2,082	3,10E-06	-2,96

En önemli elektronik hesaplamaların bir diğeri ise NICS hesaplamalarıdır. Bu durum Hayali bir atomun (Bq) bir referans değere göre kimyasal kaymasının artış veya azalışı ile ifade edilir. Böylece halka merkezinde oluşan elektronların yoğunluğu ölçülmeye çalışılır. Negatif NICS değeri aromatik sistemde elektron fazlalığı olduğuna ve daha az bir elektron yoğunluğunun varlığına işaret edilir. Referans alınacak değer benzen halkası olduğunda bu değer -9.7 ppm olduğu literatür verilerinden elde edilmiştir. İlginç bir şekilde E = B veya Al ve E' = N olduğu kombinasyonlarda tüm NICS değerleri pozitif olarak elde edilirken E' = P olduğu durumlarda bu değerler negatif bir değerle sonuçlanmaktadır. Buda ilgili negatif değerlere sahip yapıların aromatikliklerinin daha fazla olduğunu göstermektedir. Thile'nin hidrokarbonundan bilindiği üzere ilgili bileşik tipinin iki farklı rezonansı bulunmaktadır. Kapalı kabuk kuinoid veya açık kabuk benzoid. Haliyle aromatikliğin yüksek olması açık kabuk benzoid formülasyonunun varlığını güçlendirmektedir.

Tüm bunların yanında diradikal karakter hesaplamalarında sıklıkla kullanılan multi-konfigürasyonal Tam Aktif Uzay Öz-Uyumlu Alan (CASSCF) hesaplamaları ile mevcut bileşiklerin LUMO orbitallerindeki elektron kontaminasyonundan yola

çıkılarak diradikal rezonans oranları hesaplanmıştır. Elde edilen veriler HOMO-LUMO değerleri ile uyumlu sonuçlar vermekle beraber en yüksek diradikal karaktere sahip yapıların NO₂ süstitüe yapılar olduğu sonucuna varılmıştır. Bu bağlamda en yüksek diradikal karaktere sahip yapının E = Al, E' = N, ve R = NO₂ varlığında ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Bu yapı için ilgili değer 0.09 olarak bulunmuş olup bileşiğin %9 diradikal karakter sergilediği anlaşılmaktadır. En düşük diradikal karakter ise OH süstitüe yapılar için gözlemlenmiştir.



Çizelge 4.5. Tez kapsamında incelenen bileşiklerin enerji değerleri.

E = B / E' = N						E = B / E' = P					
	CS (a.u)	OS (a.u)	T (a.u)	ΔCS-OS (kkal/mol)	ΔCS-T (kkal/mol)		CS (a.u)	OS (a.u)	T (a.u)	ΔCS-OS (kkal/mol)	ΔCS-T (kkal/mol)
R = CF₃	-1237,61077	-1237,6107	-1237,57022	0	-25,4	R = CF₃	-1810,79806	-1810,79806	-1810,75801	0,000628	-25,1
R = CH₃	-642,57407	-642,5740	-642,52215	0	-32,5	R = CH₃	-1215,77402	-1215,77402	-1215,71489	0	-37,1
R = Cl	-1483,10561	-1483,10561	-1483,05538	0	-31,5	R = Cl	-2056,30132	-2056,30132	-2056,24627	0	-34,5
R = CN	-748,42058	-748,42058	-748,38652	0	-21,3	R = CN	-1321,60366	-1321,60366	-1321,57145	0	-20,2
R = NO₂	-972,83830	-972,83830	-972,80930	-0,00063	-18,2	R = NO₂	-1546,01962	-1546,01962	-1545,98996	0	-18,6
R = OH	-714,42228	-714,42228	-714,36343	0	-36,9	R = OH	-1287,62981	-1287,62981	-1287,55642	0	-46,0
E = Al / E' = N						E = Al / E' = P					
	CS (a.u)	OS (a.u)	T (a.u)	ΔCS-OS (kkal/mol)	ΔCS-T (kkal/mol)		CS (a.u)	OS (a.u)	T (a.u)	ΔCS-OS (kkal/mol)	ΔCS-T (kkal/mol)
R = CF₃	-1455,12228	-1455,12228	-1455,10404	0	-11,4	R = CF₃	-2028,31564	-2028,31564	-2028,28339	0	-20,2
R = CH₃	-860,10744	-860,10744	-860,06996	0	-23,5	R = CH₃	-1433,31014	-1433,31014	-1433,25345	0	-35,5
R = Cl	-1700,69062	-1700,69062	-1700,66878	0	-13,7	R = Cl	-2273,88976	-2273,88976	-2273,84845	0	-25,9
R = CN	-965,947365	-965,94736	-965,92714	0	-12,6	R = CN	-1539,13636	-1539,13636	-1539,10564	0	-19,2
R = NO₂	-1190,37130	-1190,37130	-1190,35980	0,000628	-7,2	R = NO₂	-1763,55760	-1763,55756	-1763,53741	-0,02385	-12,6
R = OH	-931,96441	-931,96441	-931,93121	0,001883	-20,8	R = OH	-1505,17055	-1505,17055	-1505,11326	-0,00188	-35,9

Diradikal karakter varlığının diğer bir göstergesi olan düşük singlet-triplet enerji farkı tüm yapılar için hesaplanmıştır. Çizelge 4.5’de ilgili bileşiklerin kapalı kabuk singlet (CS), açık kabuk singlet (OS) ve açık kabuk triplet (T) hesaplamaları sonucunda elde edilen enerji değerleri listelenmiştir. Elde edilen veriler diradikal karakter ve HOMO-LUMO enerji farkı hesaplamaları ile uyumlu sonuçlar göstermektedir. Hesaplamalar sonucunda en düşük singlet-triplet enerji farkı NO₂ sübsitüe yapılar için elde edilmiş olup en yüksek enerji farkları ise OH sübsitüe yapılarda görülmektedir. E = Al, E' = N, ve R = NO₂ durumda ilgili değer -7.2 kkal/mol ile en küçük fark olarak hesaplanmışken, E = B, E' = P, ve R = OH kombinasyonu en yüksek singlet-triplet enerji farkını -46.0 kkal/mol ile göstermektedir.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

İlgili tez kapsamında bazı kekule tipi bazı anyonik hetero-diradikal(oid) bileşiklerinin elektronik özellikleri incelenmiştir. Bu bağlamda Şekil 4.1’de verilen yapılar göz önünde bulundurulmuştur. Yapılan kuantum kimyasal hesaplamalar sonucunda ilgili bileşiklerin elektron alıcı ve verici sübstitüentler ile ne tür bir davranış verdiği irdelendiğinde elektron verici grupların HOMO-LUMO ve Singlet-Triplet enerji farklarını yüksek derecede yükselttiği, buna karşın elektron çekici grupların ise tam aksi bir davranış sergileyerek düşürdüğü gözlemlenmiştir. Bu durumda elektron çekici gruplar ayrıca diradikal karakterde bir artış eğilimi göstermekle beraber özellikle NO₂ sübstitüe yapıların diradikal karakterlerinin arttığı sonucuna varılmıştır. Elde edilen veriler ışığında ilgili bileşiklerin kinetik stabilitelerinin kayda değer bir şekilde yüksek olduğu bundan dolayı sentetik kimyada elde edilme potansiyellerinin olduğu gözlemlenmiştir. Özellikle elektron çekici sübstitüentler varlığında çalışılan diradikaloid bileşiklerinin elde edilebileceği ve bu bileşiklerin ileri teknoloji alanlarında, özellikle organik alan etkili transistörler (OFET) ve organik fotodedektörlerin (OPD) yapımında kullanılma potansiyellerinin varlığı ortaya koyulmuştur.

KAYNAKLAR

- Abe, M., 2013. Diradicals, Chemical Reviews, 113, 7011–7088.
- Ateş, H. ve Bahçeci, E., 2015. Nano malzemeler için üretim yöntemleri, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part:C, Tasarım Ve Teknoloji, 3, 2, 483–499.
- Becke, A.D., 1988. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, Physical Review A, 38, 3098–3100.
- Becke, A. D., 1993. Density functional thermochemistry III. the role of exact exchange, The Journal of Chemical Physics, 98, 5648–5652.
- Beşergil, B., 2008. Polimer kimyası. Gazi kitabevi, Ankara.
- Brasden, B. H. ve Joachain, C. J., 2003. Physics of atoms and molecules, Prentice Hall, London.
- Cramer, C. J., 2004. Essentials of computational chemistry. John Wiley & Sons, London.
- Dennington, R., Keith, T., Millam, J., Eppinnett, K., Hovell, W.L. ve Gilliland, R., 2009. Semichem, Inc., GaussView, Version 5.0, Shawnee Mission, KS.
- Di, C. A., Zhang, F. ve Zhu, D., 2013. Multi-functional integration of organic field-effect transistors (OFETs): Advances and perspectives, Advanced Materials, 25, 313–330.
- Dorel, F., 2008. Polymer history. Designed Monomers and Polymers, 11, 1–15.
- Erkoç, Ş., 2020. Nanobilim ve nanoteknoloji, ODTÜ Yayıncılık, Ankara.
- Foresman, J. B. ve Frish, E., 1996. Exploring chemistry with electronic structure methods, Gaussian, Pittsburg.
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Marenich, A. V., Bloino, J., Janesko, B. G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H. P., Ortiz, J. V., Izmaylov, A. F., Sonnenberg, J. L., Williams-Young, D., Ding, F., Lipparini, F., Egidi, F., Goings, J., Peng, B., Petrone, A., Henderson, T., Ranasinghe, D., Zakrzewski, V. G., Gao, J., Rega, N., Zheng, G., Liang, W., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Throssell, K., Montgomery, J. A., Jr., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M. J., Heyd, J. J., Brothers, E. N., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Keith, T. A., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A. P., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Millam, J. M., Klene, M., Adamo, C., Cammi, R., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Farkas, O., Foresman, J. B. ve Fox, D. J., 2016. Gaussian 16 Rev.B.01, Wallingford CT.

- Fukui, K., 1982. The role of frontier orbitals in chemical reactions, *Science*, 218, 4574, 747–754.
- Glukhovtsev, M. N., 1997. Aromaticity today: energetic and structural criteria. *Journal of Chemical Education*, 74, 132.
- Gomberg, M., 1900. An instance of trivalent carbon: Triphenylmethyl, *Journal of the American Chemical Society*, 22, 11, 757–771.
- Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S. ve Krieg, H. A., 2010. Consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu, *The Journal of Chemical Physics*, 132, 154104.
- Grimme, S., Ehrlich, S. ve Goerigk, L., 2011. Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory, *Journal of Computational Chemistry*, 32, 1456–1465.
- Guo, Y., Yu, G. ve Liu, Y., 2010. Functional organic field-effect transistors, *Advanced Materials*, 22, 4427–4447.
- Günay, L., Pir, H. ve Atalay, Y., 2011. L-Asparaginyum pikrat molekülünün spektroskopik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi, *SAÜ Fen Edebiyat Dergisi*, 1, 15–32.
- Haug, A., 2005. *Theoretical solid state physics*, Pergamon, New York.
- Hicks, R. G., 2010. *In stable radicals*, John Wiley & Sons, New York.
- Hohenberg, W. ve Kohn, P., 1964. In homogeneous electron gas, *Physical Review*, 136, 864.
- Işıldar, M. S., 2018. Kromen halkasındaki heteroatom değişikliğinin halkanın aromatikliğine etkisi: NICS Modellemesi, Yüksek Lisans Tezi, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Katritzky, A. R., Jug, K. ve Oniciu, D. C., 2001. Quantitative measures of aromaticity for mono-, bi-, and hexatomic heteroaromatic ring systems and their interrelationships. *Chemical Review*, 101, 1421–1449.
- Knopfmacher, O., Hammock, M. L., Appleton, A. L., Schwartz, G., Mei, J., Lei, T., Pei, J. ve Bao, Z., 2014. Highly stable organic polymer field-effect transistor sensor for selective detection in the marine environment, *Nature Communications*, 5, 2954.
- Kohn, W. ve Sham, L. J., 1965. Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical Review*, 140(4A), A1133–A1138.

- Koike, H., Chikamatsu, M., Azumi, R., Tsutsumi, J. Y., Ogawa, K., Yamane, W., Nishiuchi, T., Kubo, T., Hasegawa, T. ve Kanai, K., 2016. Stable delocalized singlet biradical hydrocarbon for organic Field-Effect transistors, *Advanced Functional Materials*, 26, 277–283.
- Krygowski, T. M. ve Cyrański, M., 1996. Separation of the energetic and geometric contributions to the aromaticity of π -electron carbocyclics, *Tetrahedron*, 52, 5, 1713–1722.
- Kubo, T., Shimizu, A., Sakamoto, M., Uruichi, M., Yakushi, K., Nakano, M., Shiomi, D., Sato, K., Takui, T., Morita, Y. ve Nakasuji, K., 2005. Synthesis, intermolecular interaction, and semiconductive behavior of a delocalized singlet biradical hydrocarbon, *Angewandte Chemie International Edition*, 117, 6722–6726.
- Kubo, T., Shimizu, A., Uruichi, M., Yakushi, K., Nakano, M., Shiomi, D., Sato, K., Takui, T., Morita, Y ve Nakasuji, K., 2007. Singlet Biradical Character of Phenalenyl-Based Kekulé Hydrocarbon with Naphthoquinoid Structure. *Organic Letters*, 9, 81–84.
- Mahata, A., Chandra, S., Maiti, A., Rao, D. K., Yildiz, C. B., Sarkar, B. ve Jana, A., 2020. α,α' -diamino-p-quinodimethanes with three stable oxidation states, *Organic Letters*, 22, 21, 8332–8336.
- Mahata, A., Chrysochos, N., Krummenacher, I., Chandra, S., Braunschweig, H., Schulzke, C., Sarkar, B., Yildiz, C. B. ve Jana, A. 2021. α,α' -Diamino-p-tetrafluoroquinodimethane: Stability of one- and two-electron oxidized species and fixation of molecular oxygen, *Journal of Organic Chemistry*, 86, 15, 10467–10473.
- Maiti, A., Zhang, F., Krummenacher, I., Bhattacharyya, M., Mehta, S., Moos, M., Lambert, C., Engels, B., Mondal, A., Braunschweig, H., Ravat, P. ve Jana, A., 2021. Anionic boron- and carbon-based hetero-diradicaloids spanned by a p-phenylene bridge, *Journal of the American Chemical Society*, 143, 10, 3687–3692.
- Moss, R. A., Platz, M. S. ve Jones, M., 2004. *Reactive intermediate chemistry*, Wiley–Interscience, New York.
- Parr, R. G. ve Yang, W., 1989. *Density Functional Theory in Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York.
- Reed, A. E. ve Weinhold, F., 1983. Natural bond orbital analysis of near-Hartree–Fock water dimer, *The Journal of Chemical Physics*, 78, 6, 4066–4073.
- Rudebusch, G. E., Zafra, J. L., Jorner, K., Fukuda, K., Marshall, J. L., Arrechea-Marcos, I., Espejo, G. L., Ponce Ortiz, R., Gomez Garcia, C. J., Zakharov, L. N., Nakano, M., Ottosson, H., Casado, J. ve Haley, M. M., 2016. Diindeno-fusion of an anthracene as a design strategy for stable organic biradicals, *Nature Chemistry*, 8, 753–759.

- Schleyer, P. ve Jiao, H., 1996. What is aromaticity?, *Pure and Applied Chemistry*, 68, 209–218.
- Schleyer, P. R., Kiran, B., Simion, D. V. ve Sorensen, T. S., 2000. Does Cr(CO)₃ complexation reduce the Aromaticity of benzene?, *Journal of American Chemical Society*, 122, 510.
- Schrödinger, E., 1926. An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules, *Physical Review*, 28, 6, 1049–1070.
- Skoog, D. A., Holler F. J. ve Nieman T. A., 1997. *Principles of instrumental analysis*, Saunders, Philadelphia.
- Sokolov, A. N., Tee, B. C. K., Bettinger, C. J., Tok, J. B. H. ve Bao, Z., 2012. Chemical and engineering approaches to enable organic field-effect transistors for electronic skin applications, *Accounts of Chemical Research*, 45, 361–371.
- Sun, Z., Ye, Q., Chi, C. ve Wu, J., 2012. Low band gap polycyclic hydrocarbons: from closed-shell near infrared dyes and semiconductors to open-shell radicals, *Chemical Society Reviews*, 41, 7857–7889.
- Tan, G. ve Wang, X., 2017. Isolable bis(triarylamine) dications: Analogues of Thiele's, Chichibabin's, ve Müller's hydrocarbons, *Accounts of Chemical Research*, 50, 1997–2006.
- Tsumura, A., Koezuka, H. ve Ando, T., 1986. Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film, *Applied Physics Letters*, 49, 1210–1212.
- Weigend, F. ve Ahlrichs, R., 2005. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7, 3297–305.
- Yang, X., Wang, Y., Byrne, R., Schneider, G. ve Yang, S., 2019. Concepts of artificial intelligence for computer-assisted drug discovery, *Chemical Reviews*, 119, 18, 10520–10594.
- Yildiz, C. B., Leszczyńska, K. I., González-Gallardo, S., Zimmer, M., Azizoglu, A., Biskup, T., Kay, C. W. M., Huch, V., Rzepa, H. S. ve Scheschkewitz, D., 2020. Equilibrium formation of stable all-silicon versions of 1,3-cyclobutanediyl, *Angewandte Chemie International Edition*, 59, 15087–15092.
- Zeng, Z., Shi, X., Chi, C., Lopez Navarrete, J. T., Casado, J. ve Wu, J., 2015. Pro-aromatic and anti-aromatic π -conjugated molecules: an irresistible wish to be diradicals, *Chemical Society Reviews*, 44, 6578–6596.
- Zhang, Y., Zheng, Y., Zhou, H., Miao, M. S., Wudl, F. ve Nguyen, T. Q., 2015. Temperature tunable self-doping in stable diradicaloid thin-film devices, *Advanced Materials*, 27, 7412–7419.

Zheng, Y., Miao, M. S., Dantelle, G., Eisenmenger, N. D., Wu, G., Yavuz, I., Chabiny, M. L., Houk, K. N. ve Wudl, F., 2015. A solid-state effect responsible for an organic quintet state at room temperature and ambient pressure, *Advanced Materials*, 27, 1718–1723.

Zhuoli, X., Hao, C. ve Guozhi, Z., 2023. Pd-Decorated WTe₂ Monolayer as a Favorable Sensing Material toward SF₆ Decomposed Species: A DFT Study, *ACS Omega*, 8, 4, 4244–4250

URL-1 <<https://goldbook.iupac.org/>>, Erişim tarihi: 19.10.2023.



ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Emel ERKAL

EĞİTİM BİLGİLERİ (Kurum ve Yıl)

Lisans : Anadolu Üniversitesi, Kimya Bölümü, 1988-1994

Yüksek Lisans : Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, 2022 – 2024

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLERİ

1. 04.09.1995 de Aksaray ili Gülağaç ilçesi Demirci Lisesi
2. Ekim 1999- Eylül 2005 75. Yıl Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi Kimya teknolojisi bölümünde Bölüm Şefi
3. Temmuz 2020 / Eylül 2023 Millî Eğitim Bakanlığı Ders Kitabı Yazım Komisyonu
4. 14.11.2000 de aylıkla ödüllendirme
5. 07.04.2005 ve 14.12.2009 da teşekkür belgesi
6. 21.01.2022, 01.06.2022, 15.08.2023 tarihlerinde bakanlık ve valilik tarafından verilen başarı belgeleri

TEZDEN ÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER

Kongrelerde Sunulan Makaleler

1. Erkal, E. ve Yıldız, C. B., 2023. Theoretical Investigations on Some Kekule Type of Hetero Diradical(oid)s, 2. International Selçuk Scientific Researches Congress, 21-22 October 2023, Konya, Turkey.