



Araştırma Makalesi

Triafulvalen, Pentafulvalen ve Heptafulvalenin Katyon ve Anyon Radikallerinin EPR Aşırı İnce-yapı Yapıları: Bir Teorik Çalışma

Fatih UCUN^{*1}, Sadun KÜÇÜK¹

¹*Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 32260, Isparta, Türkiye*

* yazışılan yazar e-posta: fatihucun@sdu.edu.tr

(Alınış / Received: 04.02.2022, Kabul / Accepted: 22.03.2022, Yayımlanma / Published: 27.05.2022)

Öz: Bu çalışmada triafulvalen, pentafulvalen ve heptafulvalen moleküllerinin katyon ve anyon radikallerinin EPR aşırı ince-yapı çiftlenim sabitleri ve spin yoğunlukları, B3LYP fonksiyonelli DFT ile LanL2DZ seviyesinde hesaplandı. Bütün katyon ve anyon radikallerinin EPR spektrumlarını oluşturan aşırı ince-yapı yapıları belirlendi. Triafulvalen ve heptafulvalenin anyon durumlarında spin yoğunluğu, hemen hemen yalnızca tekil bir halka üzerinde bulunurken onların katyon durumlarında bütün bir molekül üzerinde dağılmış olarak gözlemlendi. Çiftlenmemiş spinin bu dağılımının nedeni, onların Doğal Bağ Orbital (NBO) ve Mulliken yük analizleri ile araştırıldı. Bu analizler, moleküllerin anyon durumlarında halkalar arası C-C bağının halka C-C bağları arasındaki etkileşme enerjilerini her iki halka için farklı ve birini diğerine kıyasla oldukça yüksek gösterdi. EPR Simulator yazılım programı ile elde edilmiş simülasyon EPR spektrumları, deneysel spektrumlarla birlikte uyum içerisinde verildi.

Anahtar kelimeler: Fulvalen, İnce-yapı yarılmaması, EPR, DFT, Simülasyon

EPR Hyperfine Structures of Cation and Anion Radicals of Triafulvalene, Pentafulvalene and Heptafulvalene; A Theoretical Study

Abstract: In this study, the EPR hyperfine coupling constants and spin densities of cation and anion radicals of triafulvalene, pentafulvalene and heptafulvalene were calculated by using DFT method with B3LYP functional at LanL2DZ level. The hyperfine structures formed EPR spectra of all the cation and anion radicals were determined. It was seen that in the cation cases of triafulvalene and heptafulvalene spin density is delocalized throughout the molecule whereas in their anion cases it is essentially localized on only a single ring. The reason of this distribution of the unpaired spin was investigated by their Natural Bond Orbital (NBO) and Mulliken charge analyses. These analyses showed that in the anion cases of the molecules the interaction energies between the interring C-C bond and the ring C-C bonds are different for both the two rings and one of them is quite higher than the other. The simulated EPR spectra obtained by EPR Simulator software program were harmoniously given with together their experimental spectra.

Key words: Fulvalene, Hyperfine splitting, EPR, DFT, Simulation

1. Giriş

Heptafulvalenin katyon ve anyon radikallerinin elektron paramanyetik rezonans (EPR) spektrumları, Sevilla ve ark., tarafından elde edildi [1]. Heptafulvalenin katyon radikalının EPR aşırı ince-yapı yapısının, 4 özdeş protonlu 3 grup ile uyumlu olduğunu gözlemlendi. Bu, çiftlenmemiş spinin bütün bir molekül üzerinde dağılmış olması ile yani yerleşmemiş olması ile yorumlandı. Yine aynı çalışmada yazarlar, heptafulvalenin anyon radikalının EPR spektrumunun molekül içi etkileşimler nedeniyle sıcaklık ve çözücü bağımlı olduğunu gözlediler ve düşük sıcaklıkta anyonun EPR aşırı ince-yapı yapısının çiftlenmemiş spini yalnızca tekil bir halka üzerinde yoğunlaşmış olması ile uyumlu 2 özdeş protonlu 2 gruptan oluştuğunu buldular. Bazı yazarlar triafulvalen, pentafulvalen ve heptafulvalen katyon ve anyon radikallerinde spin yoğunluk dağılımlarındaki farklılığın nedenini açıklamak için değişken bağ uzunluğu tekniği ile birleştirilmiş açık-kabuk SCF MO metodunu kullandılar [2]. Başka bir çalışmada, kompleks EPR spektrumlarını analiz etmek ve polisiklik aromatik hidrokarbon radikal katyonlarının spin yoğunluk dağılımlarını belirlemek için Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT) kullanılması yararlı olacağı tespit edildi [3]. Chen ve Huang, HCS, izovalent HCO, HSiS ve HSiO radikallerinin aşırı ince-yapı değerlerini, DFT ile B3LYP ve MRSDCI fonksiyonellerini kullanarak hesapladılar [4]. BH_2 , CH_2^- , NH_2 , OH_2^+ , BH_3^- , CH_3 , NH_3^+ , H_2CO^+ ve CH_2CH radikallerinin izotropik aşırı ince-yapı çiftlenim sabitleri, gradyent-doğrulanmış yerel-spin-yoğunluk yaklaşımı ve Slater-tipi-orbital temel seti kullanarak DFT ile hesaplandı [5]. ^{14}N çekirdeği kapsayan aromatik radikallerin aşırı ince-yapı sabitleri, 6-31G*, N07D, TZVP, ve EPRIII temel setlerinde B3LYP ve PBE0 fonksiyonelleri kullanılarak yine DFT ile hesaplandı [6].

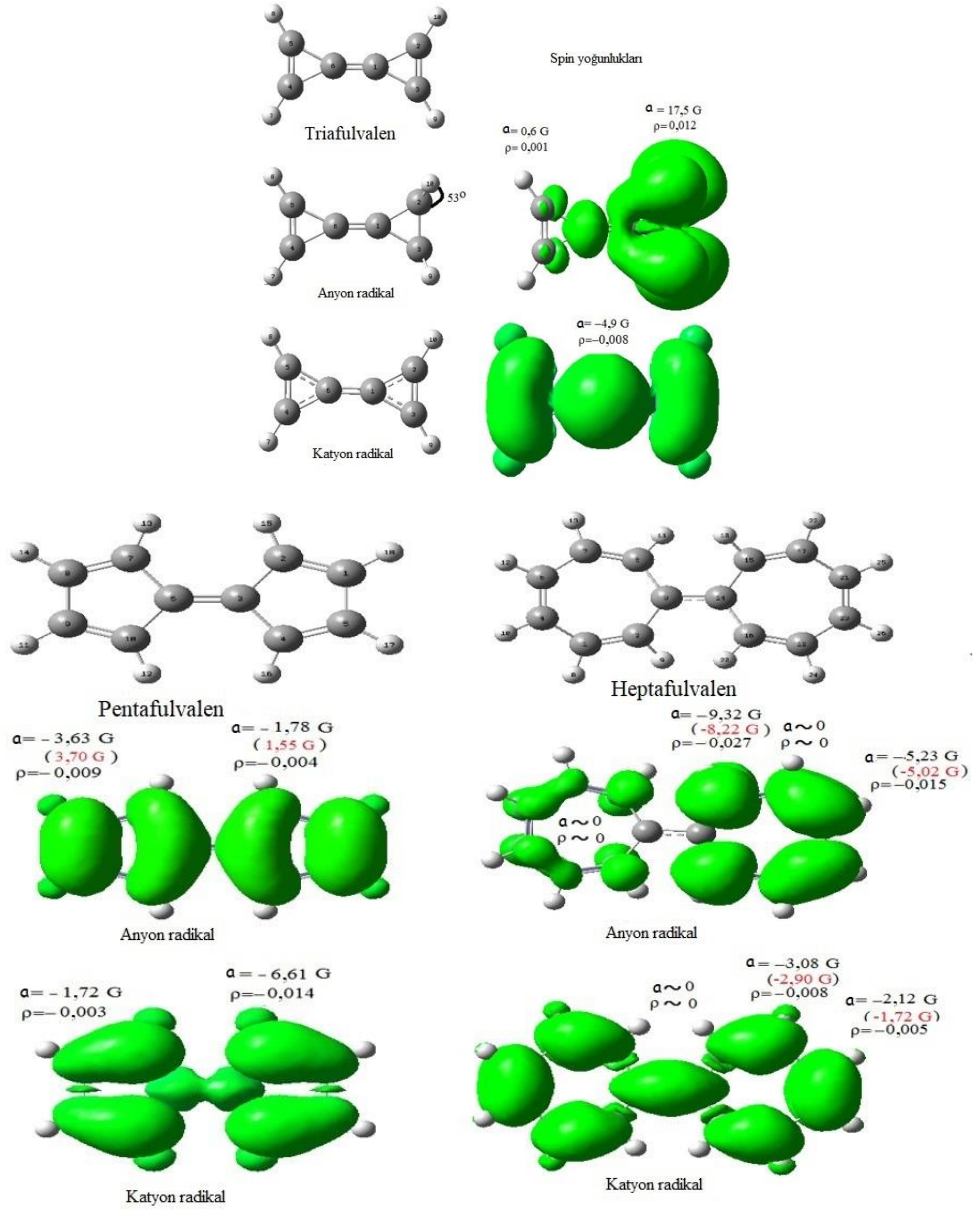
Bu çalışmada triafulvalen, pentafulvalen ve heptafulvalenin katyon ve anyon radikallerinin EPR aşırı ince-yapı çiftlenim sabitleri ve spin yoğunluk dağılımları LanL2DZ temel setinde B3LYP fonksiyoneli kullanılarak DFT ile hesaplandı. Bu çalışmayla bahsedilen moleküllerin, katyon ve anyon radikallerinin EPR aşırı ince-yapı yapılarının ve spin yoğunluk dağılım farklılıklarının araştırılması amaçlandı.

2. Materyal ve Metot

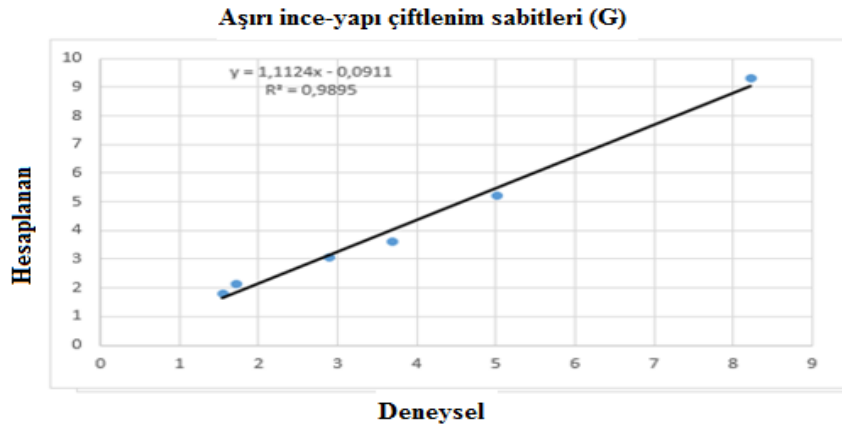
Kuantum kimyasal hesaplamalarda Gaussian 09 yazılım paket programı kullanıldı [7]. Hesaplanan sonuçların görüntülenmesi Gauss View 5.0 programı ile yapıldı [8]. DFT, atom ve moleküllerin kimyasal etkileşimlerini modellemede içyapılar düşünülerek hem gaz fazda [9] hem de katalitik yüzeylerde [10] genişçe kullanılmıştır. Bu ve girişte de belirttiğimiz nedenlerle, çalışmamızda da Schrödinger denklemleri, DFT [11, 12] ile Becke hibrit üç-parametre değişken fonksiyonelli [13], Lee, Yang, ve Par'ın elektronik korelasyonu (B3LYP) [14] ile desteklenmiş biçimde kullanılarak çözüldü. Bizim önceki çalışmalarımız DFT(B3LYP)/LanL2DZ temel setinin aşırı ince-yapı sabiti hesaplamalarında deneysel sonuçlarla uyum açısından oldukça iyi değerler verdiğini gösterdi [15, 16]. Bu nedenle bu çalışmamızda da DFT(B3LYP) hesaplarımızda LanL2DZ temel seti kullanıldı. Simülasyon EPR spektrumları, EPR Simulator yazılım programı kullanılarak elde edildi [17].

3. Bulgular

Bütün moleküllerin katyon ve anyon radikaller için hesaplanan aşırı ince-yapı çiftlenim sabitleri (hfccs) ve spin yoğunluk dağılımları Şekil 1'de gösterilmiştir. Şekilde kıyaslamak için deneysel değerler parantez içinde kırmızı renkli olarak verilmiştir [18].



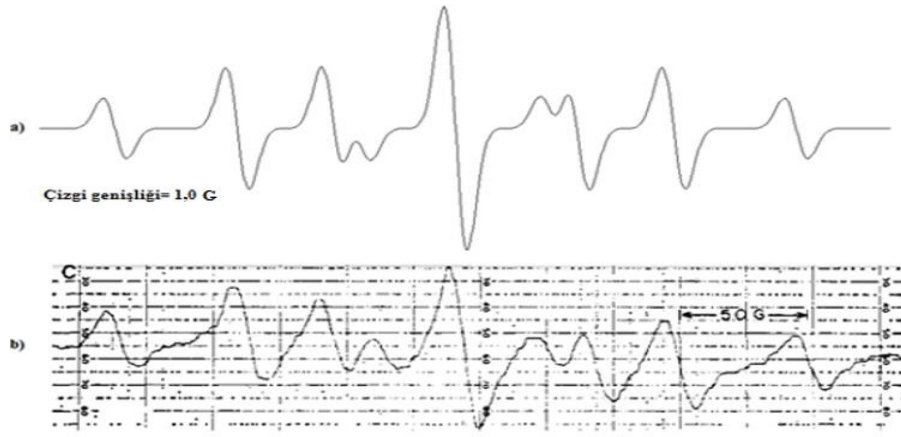
Şekil 1. Triafulvalen, pentafulvalen ve heptafulvalenin katyon ve anyon radikalleri için hesaplanan hffcs ve spin yoğunlukları. Deneysel değerler parantez içinde kırmızı renkte verilmiştir [18].



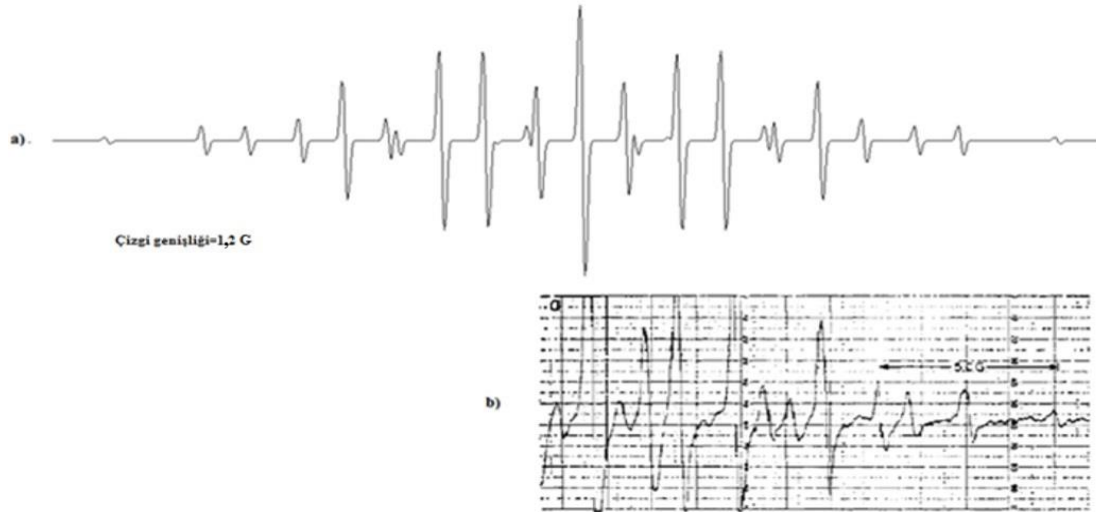
Şekil 2. Bütün radikallerin deneysel ve teorik hffcs arasındaki korelasyon grafiği.

Hesaplanan değerlerin tekil bir gaz molekülü için elde edildiğine ve çoklu etkileşimlerin olduğu deneysel sonuçlarla tam bir uyum beklenilmeyeceği düşünülerek, deneysel ve teorik değerlerin uyum içinde olduğunu söyleyebiliriz. Bütün radikaller için elde edilen teorik ve deneysel hfcs arasındaki korelasyon grafiği Şekil 2’de gösterilmiştir. Şekilde $R^2 = 0,989$ olarak belirtilen korelasyon değeri de onların uyum içinde olduğunu gösterir.

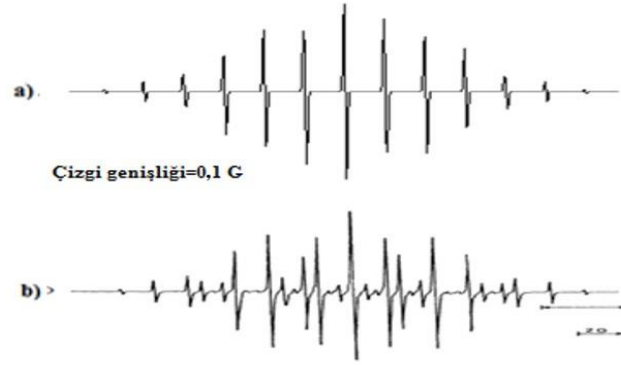
Şekil 1’de de görüldüğü gibi triafulvalenin anyon radikalının EPR aşırı ince-yapı yapısı, yalnızca 2 özdeş protonlu 1 gruptan ($a = 17,5$ G) oluşur. Çünkü diğer gruba ait aşırı ince-yapı sabiti sıfıra çok yakındır ($a = 0,5$ G). Buna uygun olarak spin yoğunluğu da şekilde de görüldüğü gibi hemen hemen yalnızca tekil bir halka üzerinde yoğunlaşmıştır. Triafulvalenin katyon radikalının EPR aşırı ince-yapısı ise 4 özdeş protonlu 1 grup ($a = - 4,9$ G) ile uyumludur. Bu nedenle, katyon radikali için spin yoğunluğu, bütün bir molekül üzerine dağılmış olarak gözlenecektir (bkz Şekil 1). Pentafulvalenin katyon ve anyon radikallerinin her ikisinin de aşırı ince-yapı yapısı, 2 özdeş protonlu 2 gruptan oluşur. Fakat Şekil 1’de de görüldüğü gibi anyon durumunda spin yoğunluğu dış sette daha büyük katyon durumunda ise iç sette daha büyüktür. Son olarak, Şekil 1’deki aşırı ince-yapı



Şekil 3. Heptafulvalenin anyon radikalının a) simülasyon ve b) deneysel [1] EPR spektrumları.



Şekil 4. Heptafulvalenin katyon radikalının a) simülasyon ve b) deneysel [1] EPR spektrumları. Deneysel spektrumun yarısı gösterilmiştir.



Şekil 5. Pentafulvalenin anyon radikalinin a) simülasyon ve b) deneysel [17] EPR spektrumları.

sabitleri değerlerinden, heptafulvalenin anyon radikalinin EPR aşırı ince-yapı yapısının, 2 özdeş protonlu 2 grupla uyumlu olduğunu, katyon radikalının ise 4 özdeş protonlu 2 grupla uyumlu olduğunu söyleyebiliriz. Bu nedenle spin yoğunluğu şekilde de görüldüğü gibi anyon durumunda hemen hemen tekil bir halka üzerinde bulunurken katyon durumunda bütün bir molekül üzerine dağılmıştır. Bu durum, triafulvalenin katyon ve anyon radikal durumlarına benzerdir. O halde burada, triafulvalen ve heptafulvalenin anyon durumlarında çiftlenmemiş elektron yoğunluğu, hemen hemen yalnızca tekil bir halka üzerinde bulunurken, katyon durumlarında bütün bir molekül üzerine dağılmıştır diyebiliriz.

Tablo 1. Moleküllerin B3LYP/LanL2DZ seviyesinde hesaplanmış elektronik, bağıl ve LUMO-HOMO enerji farkı değerleri.

Molekül	Elektronik (Hartree/par.)	Bağıl (kcal/mol)	$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ (Hartree/par.)
Triafülvalen			
Nötral	-230,732438	0,0	0,18293
Anyon	-230,694468	23,8	0,06218
Katyon	-230,493972	149,7	0,15076
Pentafulvalen			
Nötral	-385,736214	0,0	0,11322
Anyon	-385,787924	-32,4	0,17907
Katyon	-385,446713	181,7	0,11056
Heptafulvalen			
Nötral	-540,530301	0,0	0,10518
Anyon	-540,546419	-10,1	0,04579
Katyon	-540,315643	134,7	0,07809

Şekil 3-5 incelediğimiz moleküllerin bazı katyon ve anyon radikallerinin deneysel ve simülasyon EPR spektrumlarını gösterir. Simülasyon spektrumları teorik aşırı ince-yapı sabitlerinin EPR Simulator programında kullanılmasıyla elde edilmiştir. En uygun çizgi genişlik değerleri spektrumların altında belirtilmiştir. Görüldüğü gibi simülasyon spektrumları deneysel spektrumlarla uyum içerisindedir.

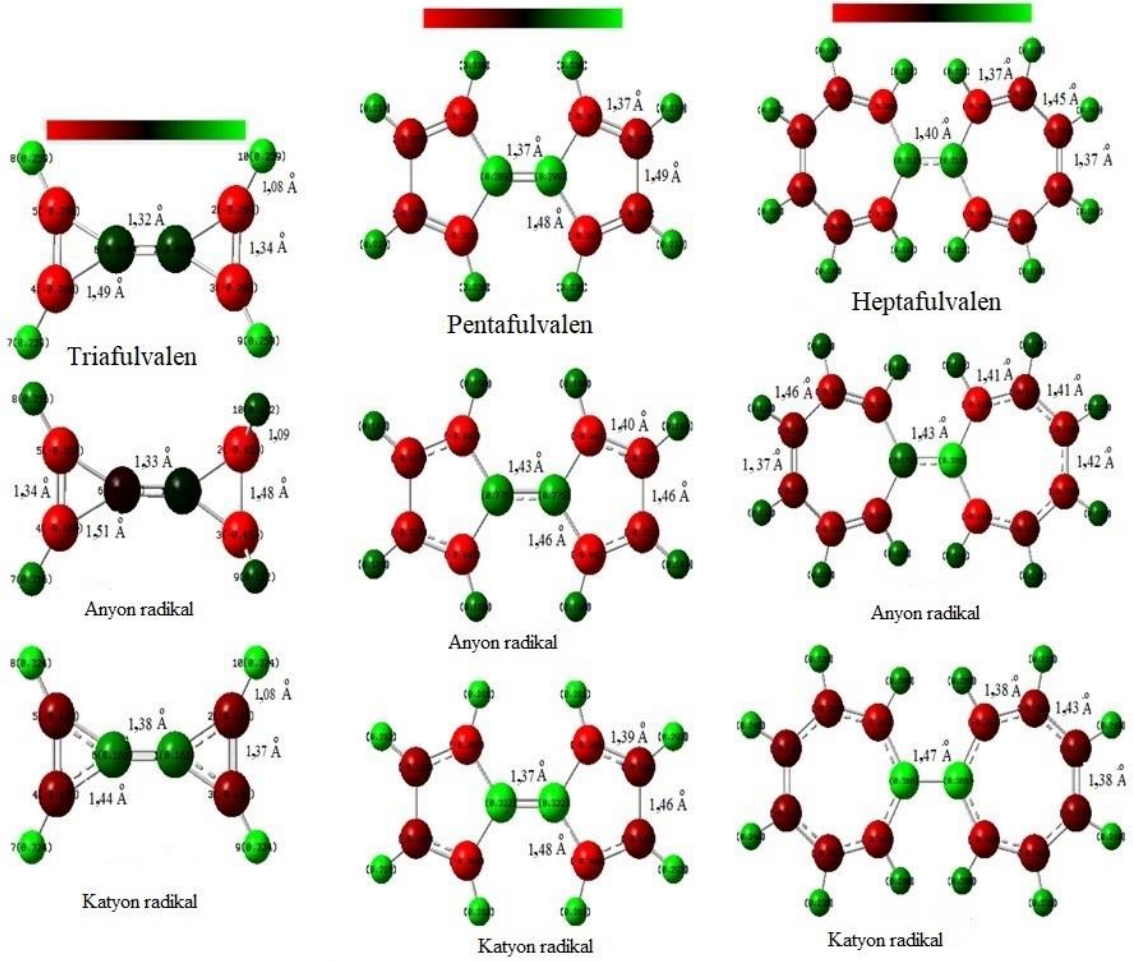
En yüksek dolu moleküler orbital HOMO (ya da SOMO yarı dolu moleküler orbitaller yani radikaller için) enerjisi, elektron verme kabiliyetini gösterirken en düşük boş moleküler orbital LUMO enerjisi, elektron alma kabiliyetini gösterir. LUMO-HOMO enerji aralığı ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) değeri, bir molekülün reaktifliğinin fonksiyonu olarak önemli bir parametredir. Düşük enerji aralıklı bir molekül (yumuşak molekül de denir) yüksek kimyasal reaktifliğe sahipken yüksek enerji aralıklı bir molekül (sert molekül de denir) düşük kimyasal reaktifliğe sahiptir [19]. Bütün moleküller ve onların katyon ve anyon radikalleri için DFT(B3LYP)LanL2DZ seviyesinde hesaplanmış elektronik, bağıl ve LUMO-HOMO enerji aralığı değerleri Tablo 1’de verilmiştir. Tablodan anlaşılacağı

gibi pentafulvalen and heptafulvalenin anyon radikalleri daha karardır ve triafulvalen ve heptafulvalenin anyon radikalleri daha yksek kimyasal reaktifliğe sahiptir.

Tablo 2. NBO bazında Fock Matrisinin B3LYP/LanL2DZ seviyesinde hesaplanmış ikinci mertebeden pertürbasyon teorisi ile seçilen NBO çiftleri için stabilizasyon enerjileri [E(2)]. Enerji değerleri kkal/mol birimindedir.

Molekül	Verici	Alıcı	Nötral	Anyon	Katyon
Triafulvalen	C2-C3	C1-C6	66,75	51,64	11,49
	C4-C5			23,26	
Pentafulvalen	C1-C2	C3-C6	62,10	23,56	2,71
	C4-C5				
	C7-C8				
	C9-C10				
Heptafulvalen	C1-C2	C3-C14	6,99	78,79	2,03
	C5-C7				
	C15-C17			9,62	
	C16-C19				

Tablo 2, Doğal Bağ Orbital (NBO) bazında Fock Matrisinin ikinci mertebeden pertürbasyon teorisi ile DFT(B3LYP)/LanL2DZ seviyesinde hesaplanmış seçilen NBO çiftleri için stabilizasyon enerji değerlerini [E(2)] gösterir. Büyük E(2) değeri, elektron verici ve elektron alıcılar arasındaki etkileşimlerin daha güçlü olduğu anlamına gelir. Görüldüğü gibi triafulvalen ve heptafulvalenin anyon durumlarında halkalar arası C-C bağının (alıcı), halka C-C bağları (verici) arasındaki etkileşme enerjileri, her iki halka için farklı ve halkalardan biriyle olan etkileşim enerjileri, diğerinkine kıyasla oldukça yüksektir. Örneğin heptafulvalen için katyon durumunda halkalar arası C-C bağının, her iki halkadaki tabloda belirtilen C-C bağları ile olan etkileşim enerjileri eşit ve bu 2,03 kkal/mol dur. Bu nedenle spin yoğunluk dağılımları her iki halka için aynıdır. Fakat anyon durumunda bir halkadaki C-C bağları ile olan etkileşim enerjileri 9,62 kkal/mol iken diğer halkadakiler için 78,79 kkal/mol olarak bulunmuştur. Bu durum, her iki halkanın spin yoğunluk dağılımlarının farklılığın ortaya koyar. Bu yorum, Şekil 6'da verilen Mulliken yükleri ile de desteklenebilir. Şekilde de görüldüğü gibi moleküllerin anyon durumlarında halkalar arası elektronik geçişin zayıf olacağını gösterecek biçimde, halkalar arası karbon atomlarının her ikisindeki veya en azından birindeki yük sıfıra yaklaşmaktadır. Şekil 6'da ayrıca, bütün moleküllerin ve onların katyon ve anyon durumlarındaki bağ uzunlukları da gösterilmiştir.



Şekil 6. Bütün moleküllerin ve onların kasyon ve anyon radikalleri için hesaplanmış Mulliken atomik yükler ve bağ uzunlukları.

4. Sonuç ve Yorum

Triafulvalen, pentafulvalen ve heptafulvalenin kasyon ve anyon radikallerinin EPR aşırı ince-yapı çiftlenim sabitleri ve spin yoğunlukları, DFT(B3LYP)/LanL2DZ seviyesinde hesaplandı. Triafulvalen ve heptafulvalenin anyon radikalleri durumlarında çiftlenmemiş spin, hemen hemen yalnızca tekil bir halka üzerinde yoğunlaşırken, kasyon radikalleri durumlarında bütün bir molekül üzerine dağılmış olarak gözlemlendi. Spin yoğunluğundaki bu dağılım farklılıkları, kasyon ve anyon radikallerinin NBO ve Mulliken yük analizleri ile araştırıldı. NBO analizi, halkalar arası C-C bağının, halka C-C bağları arasındaki etkileşim enerjilerini, moleküllerin kasyon durumlarında her iki halka için eşit iken anyon durumlarında her iki halka için farklı ve birini diğerine kıyasla oldukça yüksek gösterdi. Bu durum, anyon radikallerinde çiftlenmemiş elektronun, hemen hemen yalnızca tekil bir halka üzerine yerleşmesinin nedeni olarak açıklandı. EPR Simulator yazılım programında teorik aşırı ince-yapı sabitleri kullanılarak elde edilen EPR simülasyon spektrumları, deneysel spektrumlar ile uyumlu bir şekilde verildi.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyanı

Fatih Ucu: Araştırma, Hesaplama, Veri Analizi, İnceleme ve Düzenleme.
Sadun Küçük: Araştırma, Hesaplama, Materyal, Analiz, Orijinal Taslak Yazımı.

Çatışma Beyanı

Bu çalışmanın yazarları olarak herhangi bir çatışma beyanımız bulunmadığını bildiririz.

Etik Kurul Onayı ve Aydınlatılmış Onam Bilgileri

Bu çalışmanın yazarları olarak herhangi bir etik kurul onayı ve/veya aydınlatılmış onam bilgileri beyanımız bulunmadığını bildiririz.

Kaynakça

- [1] M. D. Sevilla, S. H. Fiajser, G. Vincow, and H. J. Dauben Jr., "Heptafulvalene cation and anion radicals," *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 4139-4142, 1969.
- [2] A. Toyota and T. Nakajima, "The ground-state electronic properties of cation and anion radicals of heptafulvalene, pentafulvalene and triafulvalene," *Chem. Phys. Lett.*, 6, 144-146, 1970.
- [3] T. Wang, F. M. Tang, and Y. F. Wu, "A combined EPR and DFT study of the overcrowded aromatic radical cations from Friedel-Crafts alkylation reactions," *J. Mol. Struct.*, 1002, 128-134, 2011.
- [4] Bo-Z. Chen and Ming-B. Huang, "Hyperfine structure in HCS and related radicals: a theoretical" *Chem. Phys. Lett.*, 308, 256-262, 1999.
- [5] N. Ishii and T. Shimizu, "Density-functional-theory calculations of isotropic hyperfine coupling constants of radicals," *Chem. Phys. Lett.*, 225, 462-466, 1994.
- [6] L. Hermosilla, G. Vega, C. Sieiro, and P. Calle, "DFT calculations of isotropic hyperfine coupling constants of nitrogen aromatic radicals: the challenge of nitroxide radicals," *J. Chem. Theory Comput.* 7, 169-179, 2011.
- [7] M. J. Frisch et. al., Gaussian 09 Revision D.01, Gaussian Inc, Pittsburgh PA 2009.
- [8] A. Frish, A. B. Nielsen and A.J. Holder, Gauss View User Manual, Gaussian Inc, Pittsburg PA 2001.
- [9] Y. Wang, G. Fu, Y. Zhang, X. Xu, and H. Wan, "O-atom transfer reaction from N₂O to CO: A theoretical investigation," *Chem. Phys. Lett.*, 475, 202-207, 2009.
- [10] D. Tiana, C. Zenga, H. Wanga, Xianming Chenga, Y. Zhenga, C. Xiangd, K. Lia, and X. Zhu, "Effect of transition metal Fe adsorption on CeO₂(110) surface in themethane activation and oxygen vacancy formation: a density functional theory study," *Appl. Surf. Sci.*, 416, 547-564, 2017.
- [11] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev.*, 136, b864-b871, 1964.
- [12] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Phys. Rev.*, 140, a1133-a1138, 1965.
- [13] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior," *Phys. Rev. A.*, 38, 3098-3100, 1988.
- [14] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density," *Phys. Rev. B.*, 37,785-789, 1988.
- [15] S. Nardali, F. Uçun, and M. Karakaya, "Calculated hyperfine coupling constants for 5,5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide radical products in water and benzene," *Russian J. Phys. Chem. A*, 91, 2137-2148, 2017.
- [16] F. Uçun and S. G. Aydın, "Calculated optimized structures and hyperfine coupling constants of some radical adducts of α -phenyl-N-tert-buthyl nitrene in water and benzene solutions," *J. Organomet. Chem.*, 759, 27-32, 2014.
- [17] <https://www.eprsimulator.org/isotropic.html>
- [18] A. G. Davies, J. R. M. Giles, and J. Lusztyk, "The electron spin resonance spectrum of the fulvalene radical anion," *Royal Soc. Chem.*, 747-749, 1981.
- [19] W. Yang and R. G. Parr, "Hardness, softness and the Fukui function in the electronic theory of metals and catalysis," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 82, 6723-6726, 1985.