

**FURAN SÜBSTİTÜE KONJUGE TRIAZOL
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE
KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMALARI**

Yüksek Lisans Tezi

Merve Akış

Eskişehir 2019

**FURAN SÜBSTİTÜE KONJUGE TRIAZOL BİLEŞİKLERİNİN
SENTEZİ VE KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMALARI**

Merve AKIŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Bilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üy. Sultan Funda GÖRKEM

Anadolu Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Ağustos 2019

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Merve AKIŞ'ın "Furan Sübstitüe Konjuge Triazol Bileşiklerinin Sentezi ve Kuantum Kimyasal Hesaplamaları" başlıklı tezi 21/08/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

<u>Jüri Üyeleri</u>	<u>Unvanı Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı) :	Dr. Öğr. Üy. S. Funda GÖRKEM	
Üye :	Doç. Dr. İlhami ÇELİK	
Üye :	Doç. Dr. Müjgan YAMAN	

Prof. Dr. Murat TANIŞLI
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

ÖZET

FURAN SÜBSTİTÜE KONJUGE TRIAZOL BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMALARI

Merve AKIŞ

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Bilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ağustos 2019

Danışman: Dr. Öğr. Üy. Sultan Funda GÖRKEM

Furan ve türevleri, tiyofenlere kıyasla organik elektroniklerde uzun yıllar dikkat çekmemiştir. Tiyofenden farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olması, oksijen atomunun kükürttten daha küçük olması ve yüksek elektronegativite, daha az aromatiklik ve zayıf moleküller arası etkileşimlerinden dolayı uzun süre ön yargı ile bakılmasına neden olmuştur. Bu tez çalışmasının amacı organik ışık yayıcı diyot (OLED) bileşeni olarak kullanılabilecek furan sübstitüe konjuge triazol bileşiklerinin sentezlemek ve bu bileşiklerin deneysel ve kuantum kimyasal hesaplamalarla, fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelemektir. İlk aşamada başlangıç maddesi ve sekiz hedef bileşik olan M1-M8 sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FTIR, ¹H-NMR, ¹³CNMR spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatılmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında, sentezlenen triazol bileşiklerinin FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-GB, HOMO-LUMO bant enerji aralıklarının teorik değerlerini elde etmek amacıyla DFT yöntemi kullanılarak bilgisayar destekli kimyasal hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmasının son aşamasında ise sentezlenen yeni triazol bileşiklerinin solvatokromik özellikleri beş farklı çözücü içerisinde UV-GB spektroskopisi kullanılarak araştırılmıştır. Elde edilen absorpsiyon spektrumlarından deneysel HOMO-LUMO bant enerji aralıkları ve UV-GB absorbans değerleri tespit edilmiştir. Deneysel ve hesaplanan veriler karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Triazol, Furan, HOMO-LUMO Bant Enerji Aralığı, OLED, DFT, B3LYP.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF FURAN SUBSTITUTED CONJUGATED TRIAZOLE COMPOUNDS AND QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS

Merve AKIŞ

Department of Chemistry

Programme in Organic Chemistry

Anadolu University, Graduate School of Sciences, August 2019

Supervisor: Dr. Lecturer Sultan Funda GÖRKEM

Furan and its derivatives have not attracted attention for many years in organic electronics compared to thiophenes. Due to its different physical and chemical properties than thiophene, oxygen atom is smaller than sulfur and has high electronegativity, less aromaticity and poor intermolecular interactions have led to prejudice. The aim of this thesis is to synthesize furan substituted conjugated triazole compounds which can be used as organic light emitting diode (OLED) component, and to investigate their physical and chemical properties by experimental and quantum chemical calculations. In the first step, the starting material and the target eight compounds M1-M8 were synthesized. The structures of the synthesized compounds were elucidated using FTIR, ^1H -NMR, ^{13}C NMR spectroscopic methods. In the second step of the study, computer assisted chemical calculations were performed by using DFT method to obtain the theoretical values of FTIR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-Vis., HOMO-LUMO band energy ranges of synthesized triazole compounds. In the last stage of the thesis, the solvatochromic properties of synthesized new triazole compounds were investigated using UV-Vis. spectroscopy in five different solvents. Experimental HOMO-LUMO band energy ranges and UV-Vis. absorbance values were determined from the obtained absorption spectra. Experimental and calculated data were compared.

Key Words: Triazole, Furan, HOMO-LUMO Band Gap Energy, OLED, DFT, B3LYP.

21/08/2019

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışmaolduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Merve AKIŞ

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanmasında ve çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübesiyle bana her zaman yol gösteren, her konuda hiçbir zaman destek ve yardımlarını esirgemeyen, öğrencilerini her zaman koruyup kollayan, şefkatini her daim hissettiğim çok değerli danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üy. Sultan Funda GÖRKEM tüm içtenliğimle saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Yorucu ve uzun yüksek lisans yolculuğumda babacan tavırlarıyla bilgi ve tecrübelerini paylaşan, sorunlarıma çözümler getiren, gerek teoride gerek laboratuvar çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen çok kıymetli hocam Sayın Doç. Dr. İlhami ÇELİK'e saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tezim için gerekli biliyayar programlarının kullanılmasında ve tedarik edilmesinde yardımlarını esirgemeyen arkadaşım Uğur ÖNER'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince evini bana misafirperverlikle açan ve desteklerini esirgemeyen arkadaşım İlbilge Merve ŞENOL'e teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarımda deneylerimde bilgi ve tecrübelerini paylaşan, değerli zamanını ve emeğini benimle paylaşan arkadaşım İbrahim DEMİRCİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Maddi-manevi hiçbir desteklerini esirgemeyen, varlıklarını her zaman yanımda hissettiğim canım aileme yanımda oldukları için sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Merve AKIŞ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	vi
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. FURAN	2
3. TRIAZOL BİLEŞİĞİ.....	4
4. OLED TEKNOLOJİSİ	6
5. KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMALARI	10
5.1. Kimyada Bilgisayar Kullanımı.....	10
5.1.1. Kimyasal yapının çizimi ve üç boyutlu (3D) görselleştirilmesi	11
5.1.2. Hesaplama ve simülasyon	12
5.1.3. Verilerin analizi ve depolanması.....	13
5.2. Konformasyon Analizi ve Enerji Minimizasyonu	13
5.3. Moleküler Mekanik (MM).....	15
5.4. Moleküler Dinamik (MD).....	19
5.5. . Kuantum Mekaniği.....	20
5.5.1. Born-Oppenheimer yaklaşımı.....	22
5.5.2. Hartree-Fock yaklaşımı.....	23
5.5.3. Yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT)	24
5.5.4. Yarı-deneyssel (Semiempirik) analiz.....	25
5.5.4.1. <i>Modified neglect of diatomic overlap (MNDO)</i>	26
5.5.4.2. <i>Austin Model 1 (AM1)</i>	27

5.5.4.3. Parametric method 3 (PM3)	27
5.5.4.4. PDDG/PM3 and PDDG/MNDO	27
5.6. Temel Setler (Baz Kümeleri)	28
5.6.1. Bölünmüş değerlik temel setleri (Split valence basis sets)	29
5.6.2. Polarize temel setleri (Polarised basis sets)	29
5.6.3. Yaygın temel setleri (Diffuse basis sets)	29
5.6.4. Yüksek açısal momentum esaslı temel setler (High angular momentum basis sets)	30
6. DENEYSEL-TEORİK ÇALIŞMALAR	31
6.1. Aletler ve Analizler	31
6.2. Çözücüler ve Kimyasallar	31
6.3. Deneysel Çalışmalar	32
6.3.1. N'-(Furan-2-karbonil)furan-2-karbohidrazid, Ma bileşiğinin sentezi	32
6.3.1. N-(Kloro(furan-2-il)metilen)furan-2-karbonhidrazonoil klorür, Mz bileşiğinin sentezi	33
6.3.1. 3,5-Di(furan-2-il)-4-fenil-4H-1,2,4-triazol, M1 bileşiğinin sentezi	34
6.3.1. 3,5-Di(furan-2-il)-4-(p-tolil)-4H-1,2,4-triazol, M2 bileşiğinin sentezi	35
6.3.1. 4-(4-Klorofenil)-3,5-di (furan-2-il)-4H-1,2,4-triazol, M3 bileşiğinin sentezi	36
6.3.1. 4-(4-Florofenil)-3,5-di(furan-2-il)-4H-1,2,4-triazol, M4 bileşiğinin sentezi	37
6.3.1. 4-(4-Bromofenil)-3,5-di(furan-2-il)-4H-1,2,4-triazol, M5 bileşiğinin sentezi	38
6.3.1. 3,5-Di(furan-2-il)-4-(4-iyodofenil)-4H-1,2,4-triazol, M6 bileşiğinin sentezi	39
6.3.1. 3,5-Di(furan-2-il)-4-(4-metoksifenil)-4H-1,2,4-triazol, M7 bileşiğinin sentezi	40

6.3.1. 3,5-Di(furan-2-il)-4-(4-nitrofenil)-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol, M8 bileşiğinin sentezi	41
6.4. Hesaplamalı Çalışmalar	42
7. DENEYSEL-HESAPLANAN SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	43
7.1. DeneySEL Sonuçlar	43
7.1.1. Ma-Mz bileşiklerinin sentezi ve NMR sonuçlarının tartışılması.....	43
7.1.2. M1–M8 bileşiklerinin sentezi ve NMR sonuçlarının tartışılması	46
7.1.3. M1-M8 bileşiklerinin FTIR Spektrum sonuçlarının incelenmesi.....	56
7.1.4. M1-M8 bileşiklerinin UV-GB Spektrum sonuçlarının incelenmesi ve HOMO-LUMO optik bant enerji aralıklarının belirlenmesi	57
7.1.5. M1-M8 bileşiklerinin solvatokromizm çalışmaları	60
7.2. TeorikSEL Sonuçlar	66
7.2.1. M1-M8 bileşiklerin molekül optimizasyonu	66
7.2.2. M1-M8 bileşiklerinin frekans hesaplamaları	67
7.2.3. M1-M8 bileşiklerinin Mulliken atomik yük hesaplamaları	71
7.2.4. M1-M8 bileşiklerinin uyarılma enerjisi hesaplamaları (UV-GB).....	72
7.2.1. M1-M8 bileşiklerinin UV-GB absorbanları ve HOMO-LUMO bant enerji aralıklarının deneysel ve teorik olarak karşılaştırılması	75
7.2.2. M1-M8 bileşiklerinin NMR hesaplamaları	79
8. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	95
KAYNAKÇA	98
EKLER	
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Furanın genel yapısı	2
Şekil 3.1. Triazolun izomeri	4
Şekil 4.1. Çift katmanlı OLED yapısı	7
Şekil 5.1. Temel setin genişlemesi.....	28
Şekil 7.1. N'-(furan-2-karbonil) furan-2-karbohidrazid, Ma bileşiğinin sentez mekanizması	43
Şekil 7.2. Ma bileşiğinin molekül yapısı	44
Şekil 7.3. N-(Kloro (furan-2-il) metilen) furan-2-karbonhidrazonoil klorür, Mz bileşiğinin sentez mekanizması.....	45
Şekil 7.4. Mz bileşiğinin molekül yapısı.....	46
Şekil 7.5. M1-M8 bileşiklerinin sentez mekanizması.....	47
Şekil 7.6. M1 bileşiğinin molekül yapısı.....	47
Şekil 7.7. M2 bileşiğinin molekül yapısı.....	48
Şekil 7.8. M3 bileşiğinin molekül yapısı.....	49
Şekil 7.9. M4 bileşiğinin molekül yapısı.....	51
Şekil 7.10. M5 bileşiğinin molekül yapısı.....	52
Şekil 7.11. M6 bileşiğinin molekül yapısı.....	53
Şekil 7.12. M7 bileşiğinin molekül yapısı.....	54
Şekil 7.13. M8 bileşiğinin molekül yapısı.....	55
Şekil 7.14. UV-GB spektrumundan yararlanarak HOMO-LUMO optik bant enerji aralığının bulunması	57
Şekil 7.15. M1 bileşiğinin solvatokromizm çalışması	61
Şekil 7.16. M2 bileşiğinin solvatokromizm çalışması	62
Şekil 7.17. M3 bileşiğinin solvatokromizm çalışması	62
Şekil 7.18. M4 bileşiğinin solvatokromizm çalışması.....	63
Şekil 7.19. M5 bileşiğinin solvatokromizm çalışması	64
Şekil 7.20. M6 bileşiğinin solvatokromizm çalışması	64
Şekil 7.21. M7 bileşiğinin solvatokromizm çalışması	65
Şekil 7.22. M8 bileşiğinin solvatokromizm çalışması	65
Şekil 7.23. M1-M8 bileşiklerinin gaz fazında hesaplanan HOMO-LUMO sınır orbitalleri ve bant enerji aralıkları.....	77

Şekil 7.24. M1-M8 bileşiklerinin ACN içerisinde hesaplanan HOMO-LUMO sınır orbitalleri ve bant enerji aralıkları	78
--	----

TABLÖLER DİZİNİ

Tablo 5.1. MM /Dinamik çalışmalarında kullanılan çeşitli kuvvet alanları	16
Tablo 7.1. M1-M8 bileşiklerinin deneysel FTIR spektrum verileri (KBr disk, ν cm ⁻¹).....	56
Tablo 7.2. M1 bileşiğinin deneysel UV-GB absorpsanları ve HOMO-LUMO bant enerjileri.....	58
Tablo 7.3. M2 bileşiğinin deneysel UV-GB absorpsanları ve HOMO-LUMO bant enerjileri.....	58
Tablo 7.4. M3 bileşiğinin deneysel UV-GB absorpsanları ve HOMO-LUMO bant enerjileri.....	58
Tablo 7.5. M4 bileşiğinin deneysel UV-GB absorpsanları ve HOMO-LUMO bant enerjileri.....	59
Tablo 7.6. M5 bileşiğinin deneysel UV-GB absorpsanları ve HOMO-LUMO bant enerjileri.....	59
Tablo 7.7. M6 bileşiğinin deneysel UV-GB absorpsanları ve HOMO-LUMO bant enerjileri.....	59
Tablo 7.8. M7 bileşiğinin deneysel UV-GB absorpsanları ve HOMO-LUMO bant enerjileri.....	60
Tablo 7.9. M8 bileşiğinin deneysel UV-GB absorpsanları ve HOMO-LUMO bant enerjileri.....	60
Tablo 7.10. M1-M8 bileşiklerinin konformasyon enerjileri	66
Tablo 7.11. M1 bileşiğinin gaz fazı ve çözücüler içerisindeki hesaplanan Elektronik ve Termal Serbest Enerji (ΔG) ve dipol momentleri.....	67
Tablo 7.12. M2 bileşiğinin gaz fazı ve çözücüler içerisindeki hesaplanan Elektronik ve Termal Serbest Enerji (ΔG) ve dipol momentleri.....	68
Tablo 7.13. M3 bileşiğinin gaz fazı ve çözücüler içerisindeki hesaplanan Elektronik ve Termal Serbest Enerji (ΔG) ve dipol momentleri.....	68
Tablo 7.14. M4 bileşiğinin gaz fazı ve çözücüler içerisindeki hesaplanan Elektronik ve Termal Serbest Enerji (ΔG) ve dipol momentleri.....	68
Tablo 7.15. M5 bileşiğinin gaz fazı ve çözücüler içerisindeki hesaplanan Elektronik ve Termal Serbest Enerji (ΔG) ve dipol momentleri.....	69
Tablo 7.16. M6 bileşiğinin gaz fazı ve çözücüler içerisindeki hesaplanan Elektronik ve Termal Serbest Enerji (ΔG) ve dipol momentleri.....	69

Tablo 7.17. M7 bileşiğinin gaz fazı ve çözücüler içerisindeki hesaplanan Elektronik ve Termal Serbest Enerji (ΔG) ve dipol momentleri.....	69
Tablo 7.18. M8 bileşiğinin gaz fazı ve çözücüler içerisindeki hesaplanan Elektronik ve Termal Serbest Enerji (ΔG) ve dipol momentleri.....	70
Tablo 7.19. M1-M8 bileşiklerinin hesaplanan titreşim frekansları	70
Tablo 7.20. M1 bileşiğinin hesaplanan UV-GB absorbansları ve HOMO-LUMO bant enerjileri	72
Tablo 7.21. M2 bileşiğinin hesaplanan UV-GB absorbansları ve HOMO-LUMO bant enerjileri	72
Tablo 7.22. M3 bileşiğinin hesaplanan UV-GB absorbansları ve HOMO-LUMO bant enerjileri	73
Tablo 7.23. M4 bileşiğinin hesaplanan UV-GB absorbansları ve HOMO-LUMO bant enerjileri	73
Tablo 7.24. M5 bileşiğinin hesaplanan UV-GB absorbansları ve HOMO-LUMO bant enerjileri	73
Tablo 7.25. M6 bileşiğinin hesaplanan UV-GB absorbansları ve HOMO-LUMO bant enerjileri	74
Tablo 7.26. M7 bileşiğinin hesaplanan UV-GB absorbansları ve HOMO-LUMO bant enerjileri	74
Tablo 7.27. M8 bileşiğinin hesaplanan UV-GB absorbansları ve HOMO-LUMO bant enerjileri	74
Tablo 7.28. M1-M8 bileşiklerinin hesaplanan (B3LYP/6-31G (d,p)) ve deneysel olarak bulunan HOMO-LUMO bant enerji aralığı	75
Tablo 7.29. M1-M8 bileşiklerinin hesaplanan (B3LYP/6-31G (d,p)) ve deneysel olarak bulunan UV-GB absorbans değerleri.....	76
Tablo 7.30. M1 bileşiğinin hesaplanan ^1H -NMR sonuçları.....	79
Tablo 7.31. M1 bileşiğinin hesaplanan ^{13}C -NMR sonuçları.....	80
Tablo 7.32. M2 bileşiğinin hesaplanan ^1H -NMR sonuçları.....	81
Tablo 7.33. M2 bileşiğinin hesaplanan ^{13}C -NMR sonuçları.....	82
Tablo 7.34. M3 bileşiğinin hesaplanan ^1H -NMR sonuçları.....	83
Tablo 7.35. M3 bileşiğinin hesaplanan ^{13}C -NMR sonuçları.....	84
Tablo 7.36. M4 bileşiğinin hesaplanan ^1H -NMR sonuçları.....	85
Tablo 7.37. M4 bileşiğinin hesaplanan ^{13}C -NMR sonuçları.....	86

Tablo 7.38. M5 bileşığının hesaplanan ^1H -NMR sonuçları.....	87
Tablo 7.39. M5 bileşığının hesaplanan ^{13}C -NMR sonuçları.....	88
Tablo 7.40. M6 bileşığının hesaplanan ^1H -NMR sonuçları.....	89
Tablo 7.41. M6 bileşığının hesaplanan ^{13}C -NMR sonuçları.....	90
Tablo 7.42. M7 bileşığının hesaplanan ^1H -NMR sonuçları.....	91
Tablo 7.43. M7 bileşığının hesaplanan ^{13}C -NMR sonuçları.....	92
Tablo 7.44. M8 bileşığının hesaplanan ^1H -NMR sonuçları.....	93
Tablo 7.45. M8 bileşığının hesaplanan ^{13}C -NMR sonuçları.....	94

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

UV-GB	: Mor ötesi- Görünür Bölge
FT-IR	: Fourier Transform Kızılötesi
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
¹³ C NMR	: Karbon-13 Nükleer Manyetik Rezonans
¹ H NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans
DFT	: Yoğunluk Fonksiyon Teorisi
AM1	: Austin model 1
PM3	: Parametrik yöntem 3
PM6	: Parametrik yöntem 6
B3LYP	: Becke-3-Lee-Yang-Parr
E _g *	: HOMO-LUMO bant enerji aralığı
λ _{max}	: Maksimum soğurma dalga boyu (nm)
HOMO	: En yüksek dolu moleküler orbital
LUMO	: En düşük boş moleküler orbital
DCM	: Diklorometan
DMSO	: Dimetil sülfoksit
DMF	: <i>N,N</i> -Dimetilformamid
CAN	: Asetonitril
EtOH	: Etanol
THF	: Tetrahidrofur
Et ₃ N	: Trietil amin
s	: Singlet
t	: Triplet
<i>J</i>	: Eşleşme Sabiti
m	: Multiplet
dd	: Dubletin dubleti
δ	: Kimyasal kayma değeri
OLED	: Organik ışık yayan diyot
LED	: Işık yayan diyot
ppm	: Milyonda bir birim
MHz	: Megahertz

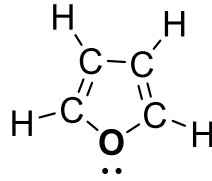
1. GİRİŞ

Heterosiklik bileşikler, halkada iki veya daha fazla farklı türde atom bulunan halkalı bir yapıya sahiptirler [1]. Yapısında karbon atomunun yanı sıra en az bir adet azot, oksijen veya kükürt gibi element içeren bir halka yapısına sahip organik bileşikler heterosiklik bileşikler olarak tanımlanır. En yaygın olan heterosiklik bileşikler beş veya altı atom içerir; bu halkaların kararlılıkları üç, dört, yedi veya daha büyük halkalarınkinden daha yüksektir. Bununla birlikte, beş veya altıdan farklı sayıda atom içeren birçok heterosiklik bileşik bilinmektedir [2].

Büyük heterosiklik gruplarında halka gerilmesi az önemli veya hiç önemli değildir. Bu nedenle, üç ve dört üyeli heterosiklerde halka açma reaksiyonları daha nadirdir. Önemli olan, bir bileşiğin bir heteroaren olarak kabul edilip edilemeyeceğidir. Heteroarenler için çeşitli aromatiklik kriterleri uygulanır ve sonuç olarak bu konuda farklı görüşler ifade edilir. Çeşitli sistem örnekleri ile gösterileceği gibi, heteroatomların doğası ve sayısı kritik faktörlerdir. Beş üyeli heterosikliklerin bir oksijen atomuna sahip ana bileşiği furandır [3].

2. FURAN

Furan, 5 üyeli oksijen içeren, heterosiklik, doymamış bir halka bileşiğidir. Endüstriyel olarak önemli ürünler sınıfında temel halka yapısı olarak bulunan furan çekirdeği çok sayıda biyolojik olarak aktif maddede de bulunur. Furan halkasını içeren bileşikler (ve ayrıca tetrahidrofuran halkası), genellikle furanlar olarak adlandırılır (Şekil 2.1) [4].



Şekil 2.1. Furanın genel yapısı

Furan; pirol, tetrahidrofuran ve tiyofenin organik sentezinde kullanılan bir çözücüdür. Reçineler için bir çözücü olarak da kullanılan furan, lakların, tarım kimyasallarının ve stabilizatörlerin üretiminde kullanılır. Furan göz, cilt ve mukus zarı tahrişine, yanma hissine ve ciddi şekilde korozyona neden olabilir. Furan, akciğer ödemi ve bronşiyol nekrozu üretebilir. Emilebilen furan narkoz ve tonik nöbetler noktasında merkezi sinir sistemi depresyonu yapabilir [5].

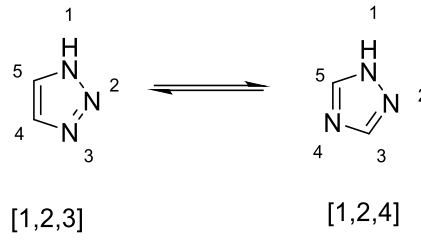
Bir tiyofen analogu olarak furan ve türevleri, organik elektroniklerde uzun yıllar dikkat çekmemiştir. Furan 1870 yılında keşfedilmiştir. Bununla birlikte, tiyofeninkinden oldukça farklı kimyasal / fiziksel özellikler sergiler. Oksijen atomunun kükürttten daha küçük olması ve yüksek elektronegativite, daha az aromatiklik ve zayıf moleküller arası heteroatom-heteroatom ve heteroatom- π etkileşimlerini sağlar. Bu, furan bazlı π -fonksiyonel materyallerin tiyofene göre daha düşük olduğu yanılıgısına yol açmaktadır [6, 7]. Son zamanlarda yapılan çalışmalara bakıldığında ise furan türevlerinin, tiyofenlerden daha iyi çözünürlüğe sahip olduklarını ve hatta daha iyi taşıyıcı transfer özellikleri gösterdiği farkedilmiştir [8–11]. Küçük atomik oksijen boyutunun, küçük burulma açıları olan furan bazlı π -konjugatlara sahip olduğu ve dolayısıyla katı halde moleküler istifleme ve yük taşıma için faydalı olan düzlemselliğe sahip olduğu tahmin edilmektedir [12, 13]. Diğer bir deyişle furan türevleri, tiyofen bazlı luminojenlerde gözlenen ağır atom

etkisinden muzdarip değildir. Bu nedenle, daha güçlü ııldama yapma eğilimindedirler ve ileri optoelektronik cihazların üretimi için ümit vaat etmektedirler [7].

Her ne kadar furan bazı malzemeler elektronikte umut verici bir uygulamaya sahip olsalar da, tiyofenin zengin çalışma geçmişleriyle karşılaştırıldığında, çoğu zaman malzeme bilimcileri tarafından göz ardı edilmektedir. Furanın yarı iletken özellik bakımından tiyofen kadar iyi olmadığı konusundaki yanlış anlamalara ek olarak, türevlerinin sentetik zorluğu da gelişimi için büyük bir engeldir. Oksidatif bağlama ve metal kaynaklı çapraz bağlama, furan içeren π -sistemlerinin sentezi için ana yöntemlerdir. Bununla birlikte, birinci yöntem zordur ve kolayca geri dönüşü olmayan oksidatif hasara yol açar. Öte yandan Suzuki ve Stille kenetlenmesi gibi metal kaynaklı çapraz bağlama, sentezlenmesi bakımından zor ve toksik olan önceden aktifleştirilmiş organometalik substratların (organik bor, organotin reaktifleri vb.) kullanılmasını gerektirir. Sonuç olarak, furan temelli π -fonksiyonel materyaller için yeni ve etkili sentetik yaklaşımların araştırılması oldukça arzu edilir [6, 7, 14, 15].

3. TRIAZOL BİLEŞİĞİ

Triazol, çok çeşitli farmakolojik aktiviteler sergileyen önemli bir heterosiklik bileşik sınıfıdır. Aynı zamanda pirodiazoller olarak da bilinir ve heterosiklik bir çekirdekte üç azot atomu içeren beş üyeli, doymamış bir halka sistemidir. Triazol bileşiği 1,2,3-triazol ve 1,2,4-triazol olmak üzere iki olası izomerik formda bulunur (Şekil 3.1) [16].



Şekil 3.1. Triazolun izomeri

Triazoller, 120-121°C'de erir ve 260°C'de kaynar. 1,132 g/cm³'lük bir yoğunluğa ve yaklaşık 10⁻¹⁰ Ω⁻¹cm⁻¹ iletkenliğe sahiptir. Triazol, su ve etanolde kolayca çözünürken eterde az çözünür. Triazoller, etkili bir tedavisi olmayan mantar enfeksiyonlarının tedavisi için ümit verici terapötik ajanlar oluşturur. Triazol türevleri, ipliksi mantarlara ve mayalara karşı ketokonazolden daha yüksek antifungal aktivite sergiler ve bunların antibakteriyel özellikleri de bildirilmiştir [37, 38] .

1,2,3-triazol olarak da bilinen vicinal veya v-triazoller, beş sıralı doymamış heterosikliklerdir, sırayla bağlı üç azot atomundan ve iki karbon atomundan oluşan halkadır. Basit monosiklik v-triazollere ek olarak, polisiklik kaynaşık halka türevleri de bilinmektedir [19]

1,2,4-triazol, üç azot atomu içeren beş üyeli bir aromatik halkaya sahiptir. 1,2,4-triazol, tarımsal kimyasallarının, farmasötik maddelerin, hidrolik sıvıların ve fotokimyasal ürünlerin sentezinde kullanılır. Ayrıca proton ileten elektrolitler için etkili çözücülerdir. 1,2,4-triazoller, çeşitli farmasötik aktif moleküllerde bulunan önemli bir heterosiklik sınıfıdır [40, 41].

1,2,4-triazollerin kullanım alanlarından bir diğeri de OLED (Organik ışık yayan diyot-Organic Light Emitting Diode) teknolojisidir. Son on yılda, OLED performanslarını iyileştirmek için farklı yapısal özelliklere sahip çok sayıda elektron taşıma malzemesi tasarlanmış ve sentezlenmiştir. Bu tür bir malzeme sistemi, elektron eksikliği olan triazol

parçasına bağlı olarak mükemmel elektron taşıma ve delik blok malzemeleri olduğu kanıtlanmış olan 1,2,4-triazol türevleridir. Yüksek triplet enerjili bir elektron taşıma malzemesine örnek olarak 3,5-bis (4-(difenilfosforil) fenil)-4-fenil-4H-1,2,4-triazol (TPO) ile bir triazol çekirdeği sentezlenmiştir. Bir elektron taşıma malzemesi olarak, TPO mükemmel yük taşıma ve delik blok yetenekleri göstermiştir. Elektron taşıma malzemesi olarak TPO kullanan cihazlar daha düşük sürüş voltajı ve daha yüksek verimlilik gösterir. TPO tabanlı cihazın en yüksek güç verimliliği, diğer cihazların yaklaşık iki katıdır [22].

4H-1,2,4-triazol (TAZ) bazlı moleküller, elektron taşıyıcı materyaller olarak yaygın olarak ve fosforesans yayıcılar için konakçı olarak kullanılır [22–28]. Yüksek delik hareketlerinden dolayı elektron taşıma malzemesi olarak 3-(bifenil-4-il)-5-(4-*tert*-bütülfenil)-4-fenil-4H-1,2,4-triazol (*t*-Bu-TAZ) bildirilmiştir. *t*-Bu-TAZ çoğunlukla, mavi fosforlu OLED'lerde, salıcı katman içindeki üçlü eksitonları sınırlayacak olan yüksek üçlü enerji seviyesi (2.75 eV) için etkili bir elektron aktarım ve delik bloke edici katman olarak görev yapmak üzere kullanılmıştır [29]. TAZ bazlı malzemeler, OLED'lerde ışık yayan bir katman olarak nadiren kullanılmaktadır [30–32]. Yayıcı tabaka olarak ağır metal komplekslerine dayanan fosforlu organik ışık yayan diyotların (Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes– PHOLED), hem tekli hem de üçlü eksitonları kullanabilmeleri, yüksek verim için çok önemli olduğu düşünülmektedir. Yayıcı katmandaki konakçı malzeme, elektronik olarak uyarılmış durumları oluşturmak amacıyla delikler ve elektronlar için yeniden birleştirme merkezi olarak hizmet eder. Sonuç olarak cihaz performansından yararlanabilir. Her bir yayıcı katmandaki delikli veya elektron taşıyıcı konağı olan çift salımlı tabakalar kullanılarak veya hem delik hem de elektron taşıyan taşıyıcılara sahip tek yayıcı bir tabaka kullanılarak çok yüksek verimli PHOLED'ler elde edilmiştir. 3-fenil-4-(1'-naftil)-5-fenil-1,2,4-triazol (TAZ) de yeşil PHOLED'ler için etkili bir elektron taşıyıcı konakçı olarak kullanılmıştır [27, 33].

4. OLED TEKNOLOJİSİ

Organik ışık yayan diyot, iki iletken katman arasına bir dizi organik ince film yerleştirilerek yapılan yassı ışık yayma teknolojisidir. OLED'ler, arka ışık gerektirmeyen ve bu nedenle sıvı kristal ekranlardan (Liquid Crystal Display-LCD-beyaz bir arka ışık gerektiren) daha ince ve daha verimli olan yayıcı ekranlardır. OLED'ler, televizyon ekranları, bilgisayar monitörleri, taşınabilir sistemler, taşınabilir oyun konsolları ve PDA (Personal Digital Assistant) gibi cihazlarda dijital görüntüler oluşturmak için kullanılır. OLED ekranlar ince ve yüksek verimli olmakla beraber şimdiye kadarki en iyi görüntü kalitesini sağlar. Bu ekranların çok yakın zamanda şeffaf, esnek, katlanabilir ve hatta gerilebilir hale getirilebilecekleri rapor edilmiştir. [16-18]

OLED'lerin tarihsel süreci André Bernanose ve meslektaşlarının, Fransa'da bulunan Nancy Üniversitesi'nde, 1950'lerin başında organik malzemelerdeki elektrolüminesans ile ilgili ilk çalışmalarına dayanır. Selüloz veya selofan ince tabakalarda biriken ya da çözünen akridin, portakal gibi malzemelere havada yüksek bir alternatif gerilim uyguladılar. Önerilen mekanizmaya boya moleküllerinin doğrudan uyarılması ya da elektronların uyarılmasıydı [19, 20].

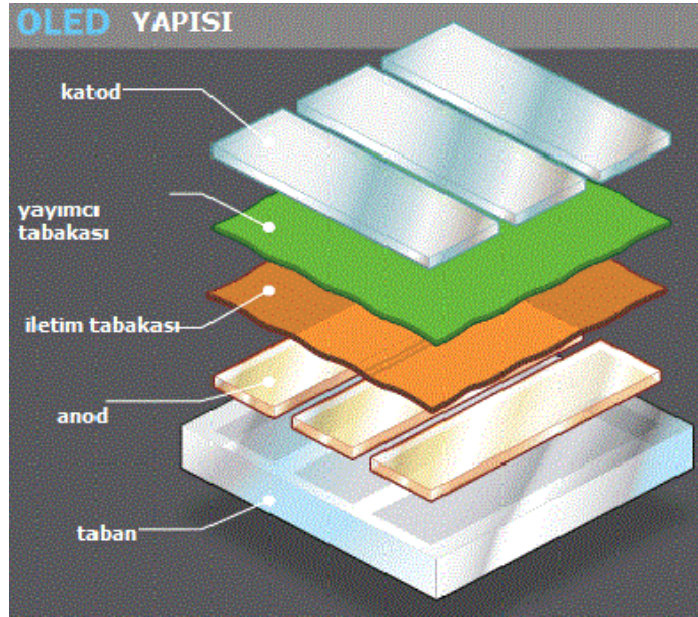
1960 yılında Martin Pope, New York Üniversitesi'ndeki çalışma arkadaşlarıyla birlikte, organik kristallere omik koyu enjeksiyonlu elektrot temasları geliştirdiler [21, 22]. Bu çalışmada delik ve elektron enjekte eden elektrot temasları için gerekli olan enerji gereksinimlerini (iş fonksiyonları) açıkladılar. Bu temaslar, tüm modern OLED cihazlarında şarj enjeksiyonunun temelidir. Pope ve grubu, 1963 yılında [41] ilk olarak tetrasen ile 400 voltta küçük bir yüzey alanına sahip gümüş elektrotu kullanarak, tek bir saf antrasen kristali ve katkılı antrasen kristalleri üzerinde, vakum altında, doğru akım elektrolüminesansını gözlemlediler. Önerilen mekanizma, moleküler floresansın alan hızlandırmalı elektron uyarımıydı. Pope ve grubu, 1965'te [42], harici bir elektrik alanının yokluğunda antrasen kristallerindeki elektrolüminesansın, ısı bir elektron ve deliğin rekombinasyonundan kaynaklandığını ve antrasenin enerji bakımından iletkenlik seviyesinin, eksitonun enerji seviyesinden daha yüksek olduğunu bildirdi. 1965 yılında Kanada'da bulunan Ulusal Araştırma Konseyi üyelerinden W. Helfrich ve W. G. Schneider, ilk kez bir antrasen tekli kristalinde, çift ve elektron enjekte eden elektrotları kullanan çift enjeksiyonlu rekombinasyon elektrolüminesansını üretti [43].

1987 yılında Amerikalı kimyagerler Ching W. Tang ve Steven Van Slyke, Eastman Kodak şirketinde ilk pratik OLED cihazını yaptılar [44]. Bu cihaz için, organik katmanın

ortasında rekombinasyon ve ışık emisyonu meydana gelmesi için ayrı bir delik taşıma ve elektron taşıma katmanlarına sahip iki katmanlı bir yapı kullanıldı; bu da çalışma voltajının düşmesine ve verimliliğin artmasına yol açtı.

1990 yılında J. H. Burroughes ve arkadaşları, Cambridge Üniversitesi'ndeki Cavendish Laboratuvarı'nda, 100 nm kalınlığında polimerik filmler (p-fenilen vinilen) kullanarak yüksek verimli yeşil ışık yayan bir cihaz üretmişlerdir [45].

Tipik bir OLED yapısı, anot ve katot arasında yer alan organik malzemeler katmanından oluşur (Şekil 4.1). Organik moleküller, molekülün bir kısmı ya da tamamı üzerinde konjugasyonun neden olduğu pi elektronlarının yerinden ayrılması sonucunda elektriksel olarak iletkenlerdir. Bu malzemeler yalıtkanlardan iletkenlere kadar değişen iletkenlik seviyelerine sahiptir ve bu nedenle organik yarı iletkenler olarak kabul edilir. Organik yarı iletkenlerin en yüksek dolu moleküler orbitalleri ve en düşük boş moleküler orbitalleri (HOMO ve LUMO), inorganik yarı iletkenlerin değerlik ve iletim bantlarına benzerdir.



Şekil 4.1. Çift katmanlı OLED yapısı

Çalışma sırasında, anotun katoda göre pozitif olacağı şekilde OLED boyunca bir voltaj uygulanır. Anotlar, optik şeffaflıklarının, elektriksel iletkenliklerinin ve kimyasal kararlılıklarının kalitesine göre seçilir. Elektron akımı katottan anota doğrudur çünkü elektronlar katottaki organik tabakanın LUMO'suna enjekte edilir ve anottaki HOMO'dan

çekilir. Bu son işlem, HOMO içine elektron deliklerinin enjeksiyonu olarak da tarif edilebilir [46].

Güç açıldığında katot, güç kaynağından elektron almaya ve anot ise onları kaybetmeye başlar. Bunun bir sonucu olarak, katoda bitişik olan yayıcı tabaka daha negatif yüklü ve iletken tabaka daha pozitif yüklü hale gelir. Pozitif yüklü parçacıklar (delikler) elektronlardan daha hareketli olduklarından, yayıcı tabakaya geçerler. Delikler elektronlara çarptığında her zaman fotonlar şeklinde hızlı enerji patlaması yaşanır. Delikler elektronlara çarpmaya devam eder ve güç açık olduğu sürece işlem de ışık üretir [47].

Son yirmi yılda OLED'lerde büyük ilerleme kaydedilmiştir. Kodak, basit bir çift katmanlı yapı [44] kullanarak ilk düşük voltaj OLED'i geliştirdiğinden, Kido ve grubu [48], farklı renkteki yayıcıların karıştırılmasıyla ilk beyaz OLED'i göstermiştir. Forrest ve grubu [49] daha sonra, yayıcıdaki ağır metal varlığının sağladığı verimli sistemler arası geçiş yoluyla hem tekli hem de üçlü eksikleri toplayarak cihazın verimliliğini dört katına çıkarmak için fosforlu yayıcıları piyasaya sürmüştür. Thompson ve grubu [50] kısa süre önce baskın olan IR-bazlı fosforların sentezi için bir platform geliştirmiştir. Leo ve grubu [51], çeşitli ışıklandırılmalı birleştirme teknikleri uygulayarak floresans tüplerinkinden bile daha fazla olan beyaz fosforlu OLED'ler için cihaz verimliliğini iki katına çıkarmıştır. Kısa bir süre önce Lu ve grubu, monokromatik OLED'ler için cihaz verimliliğini 2,5 kat artırarak rekor performans olacak yeşil OLED'e yol açabilecek benzersiz bir ışık bağlantı yaklaşımı geliştirmiştir [52].

Geçtiğimiz on yıl boyunca, geleneksel LED (Light Emitting Diode-Işık Yayan Diyot) teknolojisi, enerji dönüşüm verimliliğini arttırmada özellikle GaN (Galyum Nitrat) tabanlı mavi LED'ler kullanılarak inanılmaz ilerleme kaydetmiştir. Bununla birlikte, geleneksel bileşik yarı iletken LED'ler, yeşil-sarı renk aralığında veya “Yeşil-Sarı” boşluk olarak bilinen LED üretiminde sorunludur. İnsan gözü bu dalga boyları için en yüksek hassasiyete (fotopik hassasiyet) sahip olduğu için bu talihsiz bir durumdur yani belirli bir görev için ayırt edilebilir bir sinyal üretmek için minimum enerji gerekir. OLED'ler için ise böyle bir sınırlama söz konusu değildir. OLED'lerin, insan gözüne en duyarlı olan görünür spektrum aralığında, özellikle inorganik LED'lere kıyasla yeşil kısımda üstün olduğu görülmekle birlikte, sarı, turuncu ve kırmızı OLED'lerde yapılacak iyileştirme için hala çok fazla alan bulunmaktadır [36]. Aslında, enerji farkı yasasından [53], sarı ve turuncu OLED'lerin verimliliğinin, kırmızı OLED'lerinkinden daha yüksek olacağı

tahmin edilmektedir. Mavi OLED'ler řu anda inorganik LED'lere kıyasla verimlilik açısından daha iyidir ancak bununla birlikte, mavi fosforların doğal kararsızlıkları nedeniyle ömürleri kısadır. Bu da aydınlatma için gereken daha yüksek parlaklık seviyelerinde hızlı bir verimlilik düşüşüne yol açmaktadır. Bu gözlemlere dayanarak, süper verimli katı hal aydınlatma oluşturmanın bir yolunun, beyaz ışık üretmek için bir armatürde mavi LED'leri ve yeşil ve kırmızı OLED'leri kullanmak olduğu ileri sürölmüşdür [51].

5. KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMALARI

Deneysel kimya, moleköl ve malzemelerin sentezine veya gözlemlenebilir özelliklerin ölçülmesine odaklanırken, teorik ve hesaplamalı kimya kimyasal olayları açıklamayı, deneyler ve gözlemlerle ilgili öngörülerde bulunmayı amaçlamaktadır. Teorik ve hesaplamalı kimyanın gelişimi ayrılmaz bir şekilde büyük deneysel keşiflerle bağlantılıdır. Aslında, teorik ve deneysel kimya arasındaki güçlü etkileşim, kimyanın, fiziksel bilimlerin titiz bir dalı olarak ortaya çıkmasına neden olmuştur. En geniş anlamıyla, teorik ve hesaplamalı kimyanın, doğrudan deneylerin veya kimyasal olayların gözlenmesini içermeyen herhangi bir yönü olduğu düşünülebilir. Teorik kimya, deneysel gözlemler hakkında öngörülerde bulunmak ve atomları, molekülleri ve materyalleri içeren olayları teorik çerçevede açıklar.

Hesaplamalı kimya, teorik kimya yöntemlerini kimyadaki geniş bir konu alanına uygulamak için bilgisayarları kullanır. Hesaplamalı kimyanın 1950'lerde ortaya çıkmaya başladığı iddia edilebilse de 1960'larda ve 1970'lerde dijital bilgisayar teknolojisindeki hızlı gelişmeler, hesaplamalı kimyanın kapasitesini önemli ölçüde arttırdı. Buna rağmen, hesaplamalı kimyanın önemli bir kimya dalı olduğu kabul edilmeden önce birkaç on yıl geçti. Durumdaki değişim, teorik yöntemlerde kaydedilen ilerlemelerin, güçlü algoritmaların ve yazılımların geliştirilmesinin ve bilgisayar teknolojisindeki yeniliğin bir sonucudur. Çok uzak olmayan bir gelecekte, kuantum bilgisayarların, dijital bilgisayar teknolojisindeki gelişmelerden daha etkileyici bir etkisi olabilir [54].

5.1. Kimyada Bilgisayar Kullanımı

Kimyadaki keşifler ve gelişmeler, basit elementlerin (toprak, su, hava ve ateş) kimyasal maddeleri oluşturduğunu öne süren Yunan filozofu Thales (M.Ö. 6. yüzyıl) zamanından bu yana uzun bir yol kat etti. Zamanla moleköl bileşim bilgisi, yapısal özellikler, kimyasalların özellikleri geliştirilmiştir ve bilgisayarlar bir dokümantasyon, analiz ve temsil aracı olarak bunun önemli bir parçası haline gelmiştir. Bilgisayar teknolojisinin kullanılması teorik kimya araştırmalarına önemli bir ivme kazandırdığını belirtmek gerekir. Ancak teorik temellerin keşfedilmesi ve geliştirilmesinin birincil öneme sahip olduğunu ve bilgisayarların sadece bir uygulama aracı olarak kullanıldığı unutulmamalıdır. Bilgisayarların spektroskopi ve kromatografi gibi çeşitli kimyasal

analiz sistemleri de dahil olmak üzere hemen hemen tüm teknik işlemlerde önemli bir rol oynadığı açıktır.

Teorik kimya, geniş ölçüde kimyasal bilginin matematiksel tasvirine tekabül ederken; hesaplamalı kimya, bilgisayarları kullanarak kimyanın çözülmesi için kullanılan tekniklerin bir koleksiyonunu belirtmek için kullanılır. Teknik olarak, model kelimesi bir sistemin idealize edilmiş bir tasvirine atıfta bulunur ve eğer matematiksel formalizmi göz önüne alırsak, bir model bir sistemin hesaplamalarını ve tahminlerini sağlamanın bir yoludur. Dolayısıyla moleküler modelleme, teorik kimyasal hesaplamaların çeşitli yönlerini kapsar. Teorik kimyanın alanı, bir kimyasal problemi gidermek için geliştirilen matematiksel temele bağlı olarak, hesaplamalı ya da hesaplamasız şekilde olabilir. Dolayısıyla, hesaplama dışı kısım, moleküler özellikler için analitik ifadelerin formülasyonu ile ilgilidir ve bir kimyasal problemin ele alınmasında yeterli matematiksel arka plan geliştirildiğinde, algoritma ve hesaplama araçları kullanılarak gerçekleştirilir [55].

Hesaplamalı teknolojinin teorik kimyada uygulanması, üç açıdan incelenebilir; görselleştirme, hesaplama ve analiz.

5.1.1. Kimyasal yapının çizimi ve üç boyutlu (3D) görselleştirilmesi

Bilgisayar teknolojisi, masaüstünde bir çalışma alanı kullanılarak kimyasal bir yapının çizilmesine olanak verir. Çizim araçlarından yararlanılarak çeşitli kimyasal bağ araçları, atomlar, zincirler, halka şablonlar ve diğer maddelerin bulunduğu yapılar çizilebilir. Yapılar, grafiksel olarak bilgisayar ekranındaki görüntülere dönüştürülen koordinatlar biçiminde kodlanmıştır. Aynı yapı farklı grafik formlarında gösterilebilir, bunlardan bazıları Corey-Pauling-Koltun (CPK), çubuk, top ve çubuk, boşluk doldurma, ağ ve şerit içerir. Bunlardan, şerit tipi gösterimi genellikle proteinler ve nükleik asitler gibi büyük moleküller için kullanılır [56].

Kullanıcı, uygun bir grafiksel dönüşüm paketi kullanarak, yapının üç boyutlu (3D) bir görselini elde edebilir. Moleküler modelleme paketlerinin çoğu basit ve iki boyutlu (2D) yapı açıldığında veya çizim alanına yapıştırıldığında, 2D yapısının 3D'ye doğrudan dönüştürülmesini sağlar. Ancak bilgisayarın görsel düzleminin 2D olduğu gözlenebilir ve bu nedenle, eksenlerde bazı değişiklikler yapılarak bir 3D moleküler görünüm elde edilebilir. Bu, atomların/bağların daha az renklendirmek, kullanıcıdan uzaklaştırmak veya bağ uzunluklarını kısaltmak suretiyle gerçekleştirilir.

Uygun bir ara yüz sağlayarak bilgisayarlar, yapı bakımından bileşik bilgilerin depolanmasına olanak sağlar. Molekülleri kaydetmek için .cdx, .mol, .skc, ve .rxn gibi çeşitli formatlar kullanılabilir. Kimyasal yapıların çizilmesi, herhangi bir moleküler modelleme işlemi için gereklidir, çünkü çizimler daha fazla analiz yapmak için input (giriş) dosyalarının başlangıcı olarak kullanılır. Bir bilgisayar ekranında kimyasal bir yapının görselleştirilmesi, tamamen grafiksel dönüşümün bir parçası olduğu düşünülebilir. Yapılar, farklı form ve şekillerde yazılım algoritmalarıyla oluşturulan kartezyen/kutupsal koordinatlarla gösterilir.

5.1.2. Hesaplama ve simülasyon

Kimyasal yapıların çizilmesinin ardından moleküler modellemenin diğer basamağı kimyasal bilginin ölçülmesidir. Kimyasal nitelikleri atomik ve elektronik seviyelerde keşfetmek amacıyla bilim adamları, fizik, kimya ve matematik bilgilerini birleştirerek moleküler ortamda farklı teoriler geliştirdiler. Bu teoriler, elektronik seviyedeki kimyasal yapıyı karakterize etmek için uzun ve karmaşık moleküler mekanik ve kuantum kimyasal hesaplamaları içerir. Hesaplama programlarının kullanılması, bu tür hesaplamaların daha az zamanda, yüksek bir güvenilirlik ve doğrulukla yapılmasını sağlamıştır. Başka bir deyişle hesaplamalı kimya araçları, kullanıcıların bazı basit komutlar ve diğer ara yüzler sağlayarak karmaşık analiz yapmalarını sağlar. Analizin ardından, türetilmiş özellikler, bir kimyasal karakterizasyon planında olduğu gibi QSAR analizinde, bağımsız değişkenler olarak analizin çeşitli yönlerinde kullanılabilir. Uygun bir algoritma kullanarak, bilgisayarlar, moleküler topoloji, geometrik özellikler, termodinamik özellikler ve diğerleri gibi birçok moleküler niteliği kolaylıkla hesaplayabilirler.

Bilgisayar uygulamaları kullanılarak;

- Konformasyon analizi ve enerji minimizasyonu
- MM ve kuantum mekaniğine dayalı hesaplamalar
- Çeşitli moleküler özelliklerin belirlenmesi (yük, elektrostatik potansiyel, topolojik özellikler, termodinamik özellikler vb.)
- İlaç-reseptör etkileşimi çalışmalarını ve yapı aktivite ilişkilerini araştırmak (yerleştirme, farmakofor gelişimi, CoMFA vb.)

gibi kimyasal özelliklerin hesaplanması yapılabilir.

5.1.3. Verilerin analizi ve depolanması

Bilgisayarlar, matematiksel bir algoritma kullanarak büyük miktarda veriyi işleyebilme ve analiz edebilme yetenekleriyle bilinir. Kimyasal bilginin nicelleştirilmesi ve analizi önemli miktarda matematik verisi sağlar ve bu işlemler çeşitli hesaplama uygulamaları kullanılarak düzgün bir şekilde yapılır. 1960'lardan önce, bilgisayar kullanılmadan QSAR tekniğinin dokümantasyonu ve analizleri yapıldı. Zaman geçtikçe, kimyasalların, bitiş noktaların ve tanımlayıcıların sayısı artmış ve verilerin depolanması, işlenmesi ve çevrimiçi kullanılabilirliği için uygun bir platform gerektirmiştir. Kimyasal verilerin analizini yapmak için çeşitli matematiksel teknikler ve uygun istatistiksel ölçütler birleştirilir ve silico hesaplama araçlarında olduğu gibi kullanılır. Bu araçların birçoğu, çoklu doğrusal regresyon (MLR), kısmi en küçük kareler (PLS), doğrusal ayırıcı analiz (LDA) ve genetik fonksiyon yaklaşımı (GFA), ardından istatistiksel doğrulama gibi teknikleri kullanan nicel matematiksel modellerin geliştirilmesine olanak sağlar. Bu nedenle, bilgisayarların kimyasal verilerin analizlerine yönelik katkıları şöyledir:

- Verilerin işlenmesi
- Tahmini modellerin geliştirilmesi
- Çok sayıda istatistiksel analiz
- Verilerin depolanması

şeklinde sıralanabilir [57].

5.2. Konformasyon Analizi ve Enerji Minimizasyonu

Konformasyon terimi, bir molekül içindeki atomların, tekli bağlar etrafında dönmesi ile birbirine dönüştürülebilen bir dizilimi ifade eder. Kovalent bağın niteliği atomlar arasındaki orbital hibridizasyonun durumuna bağlıdır. Farklı kimyasal bağ türleri, spesifik enerji değerleri ile karakterize edilir, karbon-karbon tekli bağ gibi sigma bağının (σ) etrafında serbest hareketi tüm molekülün enerjisinde değişiklikler meydana getirebilir, bu da onu olumlu ya da olumsuz bir enerji durumunda bırakabilir. Eğer bir molekül uzayda çeşitli moleküler dizilişlere uğrarsa, temel olarak tüm olası konformerlerini içeren asıl yapı ile ilgili sorular sorulabilir. Molekülün farklı yapılarının enerjisi aynı veya benzer olduğunda, birinden diğerine serbest bir konformasyon değişikliği gerçekleştirebilir. Belirli fiziksel özellikler göz önüne alındığında, karbon-karbon sigma bağı etrafındaki dönmenin, bir molekülün potansiyel enerjisinin farklı

şekillerde değiştiğine dair kanıtlar veren bir enerji bariyeri tarafından izlendiği gözlenmiştir. Yapısal konformerlerin gösterimi için en yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri Newman projeksiyonudur ve adını keşifcisi M.S. Newman'dan almıştır [58].

Barton [59] çoğu reaktif türün araştırılmasıyla ilgili konformasyonel analizin araştırılmasına katkıda bulunan öncülerden biri olarak kabul edilmektedir. Barton konformasyonel analizi, uzayda bir molekülün atomlarının çakışmayan düzenlemeleri olarak tanımladı ve uzayda bir molekülün atomları ve süstitüe edilmiş sikloheksanların reaktivitesinin izlenmesinde süstitüentlerin ekvatorial ve eksensel yöneliminin etkisini tasvir ettiği bilinmektedir. Bu nedenle, konformasyonel analiz, bir molekülün minimum enerji yapılarını veya konformerlerini, enerjisel olarak kararlı formunu bulmaya yöneliktir.

Konformasyon analizi, molekülün gerçek davranışını tanımlayan ve enerji yüzeyinde minimum noktalarda bulunan uygun moleküler konformerlerin tanımlanması için bir araştırmayı içerir. Bir molekülün düşük enerjili bir konformerinin tanımlanması, burulma açısının sistemik değişimini, burulma açısının rassal değişimini, Kartezyen koordinatların stokastik varyasyonunu, içsel mesafelerin rassal değişimini ve kullanılan yöntemleri içeren farklı arama algoritmaları, moleküler dinamik (MD) ve halkaların çevrilmesi, esnetilmesi veya halkaların genel şekillerde eşleştirilmesi kullanılarak elde edilebilir [60].

Çizilen kimyasal yapılar enerji bakımından elverişli olmadığından uzayda moleküllerin uygun yapılarla sahip olabilmesi için enerjilerinin azaltılması gerekir. Bir molekülün potansiyel enerjisi, gerilme, bükülme ve burulma gibi farklı enerji bileşenleri içerir; bu nedenle bir enerji azaltma programı kullanıldığında, molekül minimum enerji değerine ulaşacaktır ve kullanılan program uygun değilse çalışmayı durdurabilir. Başka bir deyişle, bir enerji minimizasyonu, başlangıç moleküler düzenlemesine yapısal olarak en yakın olan ilk kararlı konformer bulduktan sonra durabilir. Bu noktada minimum kısmi enerji olarak tanımlanan yapısal değişiklik düşük bir enerji değişimi sağlar, dolayısıyla minimizasyonu durdurabilir. Bununla birlikte yapısal minimizasyon enerji engelinden önce durduğu için uygun konformer sağlanmayabilir (genellikle sağlanmaz). Bu enerji engeli uygun algoritmalar kullanılarak önlenebilir [61].

5.3. Moleküler Mekanik (MM)

Moleküler mekanik (MM), bir yapı oluşturan atomların çekirdeğinin göreceli konumlarının çekici ve itici kuvvetleri çalıştırmanın bir fonksiyonu olduğunu varsayar [62]. Farklı tipte bağ germe, açı bükme, burulma enerjisi ve diğer bağlanmamış nitelikler klasik fizik denklemleri kullanılarak hesaplanır, kuvvet etkileşimleri olarak da bilinen çeşitli etkileşimler ve enerjiler verilir. Böylece, bir molekülün toplam potansiyel enerjisi, çekirdeklerin etkisini göz önünde bulundurarak ve elektronların etkisinden kaçınarak yapıdaki atomlar arasındaki tüm farklı çekici ve itici kuvvet türlerinin toplamı olarak ifade edilir. Mekanik yayların birleştiği küreleri dikkate alan bir varsayımsal mekanik model kullanılır, burada küre ve yay sırasıyla atom ve kovalent bağı temsil eder, böylece klasik mekanik yasaların uygulanmasına izin verir. Toplam enerjinin bileşenlerini gösteren denklemin genel bir formu aşağıdaki şekilde gösterilebilir (5.1).

$$E_{\text{Total}} = \sum E_{\text{Stretching}} + \sum E_{\text{Bend}} + \sum E_{\text{van der Waals}} + \sum E_{\text{Coulombic}} + \sum E_{\text{Torsion}} \quad (5.1)$$

Moleküllerin sterik enerjisi önce kuvvet alanları kullanılarak hesaplanır, ardından sterik enerjinin en aza inilmesi için konformasyon ayarlanması yapılır. MM'deki hesaplama yöntemlerinden biri, kuvvet alanını oluşturan fonksiyonların ve parametrelerin belirlenmesi için atom tiplerini kullanır. Bir karbon atomu gibi tek bir element, seçimi hibridizasyon ve kimyasal çevre gibi çeşitli özelliklere bağlı olan farklı MM atom tipleri tarafından belirlenebilir. Bazı MM kuvvet alanlarının örnekleri farklı yazılım paketlerinde uygulanan MM2, MM3, MMFF, Amber, Dreiding ve UFF'dir. Çeşitli kuvvet alanlarında uygulanan temel özelliklerin listesi (Tablo 5.1) verilmiştir [63–71] .

Tablo 5.1. *MM /Dinamik çalışmalarında kullanılan çeşitli kuvvet alanları*

No	Adı	Özellikleri
1	MM2	Ketonlar, eterler ve aromatik bileşikler gibi ortak fonksiyonel gruplar içeren basit moleküler yapılar için uygulanabilir. Bununla birlikte MM2, heteroatom içermeyen organik bileşiklere daha uygulanabilir. Bir kimyasal bağın gerçek potansiyel fonksiyonunu karakterize etmek için MM2, bağların anharmonik parçalanmasını dikkate alarak bağlanan etkileşime terimler ekler. MM2 kuvvet alanı, denge bağ uzunlukları ve açıları arasındaki değişikliği gösteren hibridizasyon modelini ve bağlanma ortaklarını dikkate alır. MM2 kuvvet alanıyla ilgili daha önemlisi van der Waals etkileşimlerinin hesaplanması için Lennard-Jones denklemi yerine Buckingham denklemini kullanmasıdır.
2	MM3	Karmaşık potansiyel fonksiyonları içeren MM2 kuvvet alanının daha karmaşık bir versiyonudur. MM2 algoritması üzerinde, sıkışmış hidrokarbonlardaki yüksek dönme engellerinin düzeltilmesi gibi, van der Waals parametresinde, kısa mesafeye yerleştirildiğinde güçlü H/H bağlanmayan itmeyi engellemek için, bükülme-gerinme etkileşimi, tutulmuş ve aşamalı konformasyonlar arasında bağ uzunluğunun ayırt edilmesi ve benzende kristal salmastra tanımlamak için bağ dipol moment düzeltmesinin uygulanması gibi birçok düzeltme ve modifikasyon göz önünde bulundurulur.
3	MM4	Küçük halka sistemleri hariç, alkanlar ve sikloalkanlar gibi bileşikler için titreşim frekansları, dönme engelleri vb. gibi gelişmiş hesaplamalar yapar. Burulma-bükme ve bükme-burulma-bükme gibi özel etkileşimler içerir.

4	MMFF (Merck Molecular Force Field)	Merck moleküler kuvvet alanı (MMFF), MM/dinamik simülasyon işlemi için kullanılan geniş kapsamlı yüksek kaliteli verilerden oluşan bir kuvvet alanıdır. Bu güç alanı birkaç güncellenmiş versiyondan oluşur; bununla birlikte temel parametreler, bağ germe, açılı bükme, germe-bükülme etkileşimleri, üçlü koordinat merkezlerinde düzlem-dışı bükülme, van der Waals kuvveti, burulma ve elektrostatik etkileşimlerin özelliklerini içerir.
5	AMBER (Assisted Model Building with Energy Refinement)	AMBER, verilerin etkili bir şekilde işlenmesi için; PREP (kalıntı hazırlama), LINK (kalıntı birleştirme), EDIT (yapısal değişiklik), PARM (parametre ekler), MINM (enerji bölümlenme minimizasyonu), ANAL (rms karşılaştırması) vb. gibi çeşitli alt birimlerden oluşur.
6	DREIDING	Atomların birleşiminden elde edilen bilgiler yerine hibridizasyon durumunu göz önünde bulundurarak genel kuvvet sabitlerinin ve geometri parametrelerinin kullanılmasını amaçlamaktadır. DREIDING, tüm bağ mesafelerini hesaplamak, atomik yarıçapları ve ayrıca tek bir kuvvet sabitini hesaplamak için her bir bağ, açıyı ve ters çevirmeyi göstermek, burulma gerilimini belirtmek için altı değer ile birlikte kullanır. Beş karakterli anımsatıcı bir etiketle tanımlanan atom türleri, DREIDING kuvvet alanının bileşenleri olarak kullanılır ve potansiyel enerjinin, atomik mesafeye bağlı değerlik (E_{val}) ve bağlanmayan (E_{nb}) etkileşiminin toplamı olarak kabul edilir. Bağ gerilmesi, harmonik osilatör dikkate alınarak veya Mors fonksiyonu kullanılarak tanımlanır.
7	UFF	Evrensel kuvvet alanı (UFF); elemente, hibridizasyon durumuna ve sahip olduğu bağlantıya odaklanır. UFF,

	(Universal Force Field)	açısal bozulmayı tanımlayan fonksiyonel formlar için büyük genlik yer değiştirmelerine izin verir. Moleküler mekanik kuvvet alanı olmasının yanı sıra UFF bir MD enerji hesaplama algoritmasında kullanılabilir. UFF formalizminde; hibridizasyon durumuna, hibridizasyon açılarına, van der Waals etkileşimini tanımlayan parametrelere, burulma ve inversiyon engellerine ve bir dizi etkili atom yüküne bağlı olan atomik bağ yarıçapları kullanılır.
8	CHARMM (Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics)	HARvard Makromoleküler Mekanik Kimyası (CHARMM), konformasyonel ve yol seçme yöntemleri, serbest enerji tahminleri, moleküler minimizasyon, MD, analiz teknikleri ve çok partikül sistemlerini içeren, model oluşturma sağlayan uygun bir simülasyon programı sunar. CHARMM, peptitler, proteinler, protez grupları, küçük moleküllü ligandlar, nükleik asitler, lipitler ve karbonhidratlar gibi biyomoleküllerin incelenmesi için kullanılabilir. Çeşitli enerji fonksiyonlarını ve modellerini içeren yapılarda kullanılabilir.
9	OPLS (Optimized Potentials for Liquid Simulations)	Sıvı simülasyonları için optimize edilmiş potansiyeller (OPLS), atom çekirdeğiyle karbon merkezli birleşik atomlar olarak kabul edilen CH_n grupları haricinde etkileşim bölgesi ile eklenir. H-bağını belirtmek için özel fonksiyonlar kullanılır ve Lennard-Jones etkileşim potansiyeli için standart kombinasyon kuralları kullanılır.
10	ECEPP (Empirical Conformational Energy Program for Peptides)	Peptitler için ampirik konformasyonel enerji programı (ECEPP), bir dizi tutarlı ve standartlaştırılmış parametreler kullanarak amino asit kalıntılarının geometrisini ve interatomik etkileşimin fonksiyonlarını tanımlar. ECEPP, deneysel veriler ile tanımlanır ve yeni verilerin geliştirilmesinden sonra güncellenir.

MM kuvvet alanı kullanılarak bir moleküler modelin geliştirilmesi iki yolla elde edilebilir:

- Bir ticari güç alanı programının bir bilgisayarda kullanılması
- Uygun yapısal parçaları birleştirmek için bir moleküler modelleme programının bir veri tabanının kullanılması.

İlk durumda kullanıcılar mevcut paketlerden uygun moleküler mekanik kuvvet alanını seçebilirler. Bu durumda kuvvet alanı denkleminin ilgili değerleri girdi olarak verilmektedir. Bilgisayarlar enerji minimize işlemine tabi tutulan model için başlangıç E_{Total} değerini hesaplar ve ardından minimize yapıya karşılık gelen son bir koordinat grubu hesaplanır. Bu son yapının koordinatları, enerji minimize edilmiş yapının görselleştirilmesi için uygun grafiksel dönüşüme uğrar. İkinci durumda istenen konfigürasyonun (hibridizasyon vb.) kısımları, sterik engel içermeyen bir formda uygun bir moleküler modelleme programının mevcut veri tabanından toplanır. Bütün yapı minimize enerjiye sahip bir konformasyonda bulunmayabilir. Minimizasyon sırasında molekülün sterik engellemeye izin verecek şekilde büküldüğü ve koordinatların buna göre değiştiği gözlemlenebilir.

5.4. Moleküler Dinamik (MD)

Moleküler dinamik çok parçacıklı sistemlerin fiziksel özelliklerini klasik fizik yasalarından yola çıkarak belirli bir zaman aralığında analiz etme amaçlı kullanılan bir tekniktir. Genellikle biyolojik yapılar ve katı malzemelerin termodinamik ya da mekanik özelliklerini anlamak için uygulanır. Bir sistemdeki parçacıkların tek tek zamana bağlı hareketinin belirlenmesi, verilen sistemin özelliklerinin aksi takdirde erişilemez olan belirli bir zaman ölçeğinde ölçülmesine olanak sağlar.

MD kavramı teorik fizikçiler tarafından yapılan deneyler sayesinde ortaya çıktı. Alder ve Wainwright [72] atom etkileşiminin mükemmel çarpışmalar yoluyla gerçekleştiği ‘sert küre’ modelini kullanarak sıvının dinamiklerini inceleyen ilk kişi olarak kabul edilir. Bu çalışmayı Rahman'ın [73] düzgün ve sürekli potansiyel kullanarak gerçek atom etkileşimlerini taklit eden simülasyon deneyi izledi. MD simülasyonunun gelişimi ile ilgili daha önemli bir husus, MD'nin kimya ve fiziğin birkaç alanında uygulanmasına izin veren devrimsel hesaplama algoritması ve teknolojisindeki gelişmelere bağlanabilir. 1970'ten itibaren MD simülasyonu, makromoleküllerin yapısı

ve dinamikleri için yani çeşitli araştırma grupları arasında protein ve nükleik asitler için yaygın olarak kullanılan bir simülasyon yöntemi haline gelmiştir.

MD teknikleri modelin yapısı ve matematiksel formalizmi dikkate alınarak iki tipte incelenebilir;

- *Klasik mekanik yaklaşımı:* Moleküller atomların hafif topları gösterdiği ve bağların elastik çubukları temsil ettiği top ve çubuk modeline benzeyen klasik nesneler olarak kabul edilir. Burada verilen sistemin dinamikleri klasik mekanik yasalarına göre değerlendirilir.
- *Kuantum mekaniği yaklaşımı:* Bu yaklaşım aynı zamanda ilk MD simülasyonu ilkesi olarak adlandırılır ve kimyasal bağların kuantum özelliğini göz önünde bulunduran Car ve Parinello'nun öncü çalışmalarından kaynaklanır. Değerlik elektronlarının elektron yoğunluğu fonksiyonu ile tanımlanan bir sistemdeki bağ, kuantum denklemleri kullanılarak belirlenirken iyonların dinamikleri (iç elektronları ile çekirdekler) klasik işleme tabi tutulur. Kuantum MD simülasyonları, klasik formalizmin gerekli bir geliştirmesidir ve daha fazla hesaplama kaynağı tüketme pahasına birçok biyolojik problem hakkında değerli bilgiler sağlarlar.

MD simülasyonu için temel gereksinim aslında basittir; tüm parçacıkların başlangıç konumlarını ve hızlarını tanımlayan bir dizi koşulu ve tüm parçacıklar arasındaki kuvvetleri tanımlayan etkileşim potansiyelini içerir. Ayrıca sistemin evriminin zaman içindeki tespiti ve sistemde ele alınan tüm parçacıklar için bir hareket denklemleri çözülerek yapılır. Klasik mekanik durumunda klasik parçacıkların hareketini tanımlamak için Newton yasası uygulanır [74].

5.5. . Kuantum Mekaniği

Bilimsel araştırmaların ilerlemesi ile birlikte Erwin Schrödinger [75] elektron hareketinin enerjisi bakımından matematiksel ifadesini inceleyerek 1926'da kuantum mekaniği teorisini geliştirdi. Elektronun dalgaların özelliklerini parçacıklarla birlikte gösterdiği varsayılmıştır ve bu nedenle Schrödinger tarafından geliştirilen matematiksel denklemler dalga denklemleri olarak adlandırılmıştır. Bir dalga denklemi, her biri elektron için farklı bir enerji seviyesini gösteren, dalga fonksiyonu olarak adlandırılan bir dizi çözüme sahiptir. Bir dalga fonksiyonu zamana bağlı bir durum fonksiyonu olarak

tanımlanır çünkü sistemin özelliklerini ve yapısını da tanımlamaktadır. Basit bir sistem için bile tüm dalga denklemlerini çözmek zahmetlidir. Schrödinger dalga denkleminin temel prensibinin matematiksel ifadesi (5.2) şöyledir;

$$H\psi = E\psi \quad (5.2)$$

Ψ , zamana bağlı dalga fonksiyonunu gösterir, H Hamilton operatörüdür ve $E\psi$ moleküler yapıya ait tüm parçacıkların toplam potansiyelini ve kinetik enerjisini temsil eder. x , y ve z eksenleriyle sınırlanan yapının üç boyutlu hareketi dikkate alındığında dalga denklemi aşağıdaki diferansiyel form ile temsil edilir:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V)\psi = 0 \quad (5.3)$$

(5.3) denkleminde m kütleyi, h Planck sabitini, E ve V ise sırasıyla toplam ve potansiyel enerjiyi temsil eder. Kısmi türevler için bir Laplacian operatörü ∇^2 kullanılarak,

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V)\psi = 0 \quad (5.4)$$

daha kısa bir şekilde gösterilebilir. Analiz edilen moleküler yapının karmaşıklığı E ve ψ 'nin spesifik matematiksel formunu tanımlar. Hamilton operatörü, tüm olası enerji bileşenlerini hesaba katan elektron-elektron, elektron-çekirdek ve çekirdek-çekirdek arasındaki etkileşim terimleriyle tanımlanır.

Kuantum mekanik hesaplamaları, çekirdekler ve elektronlar arasındaki etkileşimi açıklayan kuantum fiziği teorileri kullanılarak yapılır. Kuantum mekanik hesaplamaları sırasında göz önüne alınan yaklaşımlar şunlardır:

- Elektronların hızlı hareketini sağlayan çekirdekler, nükleer enerjiyi elektronların enerjisinden ayırarak hareketsiz olarak kabul edilir.
- Diğer elektronların ve çekirdeklerin etkisinin ortalama olduğu düşünüldüğünde elektronların hareketinin bağımsız olduğu kabul edilir.

Kuantum mekanik hesaplamaları ab initio metodu, yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT) tekniğini ve yarı-deneysel analiz gibi farklı yaklaşımlar içerir. Kuantum kimyasal ab initio yöntemleri, yüksek kaliteli doğru sonuçlar veren yakınsak bir yaklaşım kullanarak mutlak çözümü sağlamayı amaçlamaktadır. Bununla birlikte, yüksek işletme maliyeti ve zaman tüketimi düşünüldüğünde bu yöntemler küçük moleküller ile sınırlıdır. Ab initio dışındaki yöntemler daha az önemli terimlerden kaçınır ve birkaç varsayım uygulayarak hesaplama prosedürünü hızlandırmaya çalışır. DFT yaklaşımı, maliyeti göz önünde bulundurarak uygun bir performans sunar ve orta büyüklükteki moleküller için makul düzeyde kesin sonuçlar verirken yarı-deneysel hesaplamalar, bütünleşik parametreleştirmelerden dolayı doğrulukları engellenmesine rağmen büyük sistemler için çok verimli ve uygulanabilir.

5.5.1. Born-Oppenheimer yaklaşımı

Çeşitli dalga fonksiyonlarının hesaplama yükünü azaltmak için ünlü Born-Oppenheimer (BO) yaklaşımı (katkıda bulunan Max Born ve J. Robert Oppenheimer) zamana bağlı Schrödinger denkleminin bir çözüm sağlamak için kullanılmıştır [76]. BO yaklaşımı çekirdeğin elektronlara göre durağan olduğunu varsayar ve böylece çekirdeğin kinetik enerjisini ilişkinin dışında bırakır, böylece daha basit hale getirir. Başka bir deyişle BO yaklaşımı, elektronik dalga fonksiyonunun çekirdeğin konumuna bağlı olduğunu ve hızının değil, hızlı elektronların kararmış bir potansiyelinin çekirdek hareket tarafından gözlemlendiğini göz önünde bulundurarak elektronun hareketi ile çekirdek hareketini birbirinden ayırır.

Matematiksel olarak aşağıdaki denklem yazılabilir; burada r_i , elektronun konumunu belirtir ve R_j , çekirdeğin konumunu temsil eder:

$$\Psi_{molekül}(r_i, R_j) = \psi_{elektron}(r_i, R_j) \cdot \psi_{çekirdek}(R_j) \quad (5.5)$$

42 elektron ve 12 çekirdek içeren benzen molekülü için Schrödinger denklemini kullanan enerji ve moleküler dalga fonksiyonlarını elde etmek için, 162 değişkenli bir kısmi diferansiyel öz değer denklemi dikkate alınmalıdır.

5.5.2. Hartree-Fock yaklaşımı

Hartree-Fock (HF) yaklaşımı olarak bilinen *self-consistent field* (SCF) yöntemi, Hartree [77] ve Fock [78] tarafından yapılan çalışmalara atfedilir. Etkileşim halindeki tanecikler göz önüne alındığında, r_i taneciğin koordinatları ve spin hareketlerini gösteren çok elektronlu dalga fonksiyonu $\psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$ şeklinde tanımlanabilir. Hartree, tek parçacıklı fonksiyonların sonucu olarak çok elektronlu bir dalga fonksiyonunun kullanışlı bir yaklaşımını sağlamıştır (5.6).

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \phi(r_1) \times \phi(r_2) \times \dots \times \phi(r_n) \quad (5.6)$$

Burada her fonksiyon $\phi_i(r_i)$, diğer elektronların ortalamaalanına ait potansiyel terimi ile tek elektronlu Schrödinger denkleminde karşılık gelir. Tek parçacık fonksiyonu $\phi_i(r_i)$ için, aşağıdaki denklem Hartree tarafından önerilmiştir:

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta + v(r) + \sum_{j=1, j \neq i}^N \int \frac{|\phi_j(r')|^2}{|r-r'|} d' \right] \phi_i(r) = E_i \phi_i(r) \quad (5.7)$$

N , toplam elektron sayısını temsil eder. $V(r)$ terimi, bir nükleer yük parametresi Z ile ilgilidir: $v(r) = -Z/r$. Bu durumda bir elektronun, burada bulunan bütün elektronlar tarafından belirlenir ve bir elektronun SCF altında olduğu kabul edilir. HF yaklaşımının doğrusal ve yerel olmayan parametreler içermesi Schrödinger denkleminde ayrılmasına neden olur. $\Phi_i(r)$ fonksiyonlarının ortogonal olmayan yapısı nedeniyle HF denklemi, $\Phi_i(r)$ fonksiyonlarının ortogonal olmayan yapısı ile karakterize edilen dışlama ilkesinin ihlal edilmesi elektronun kendi içinde tutarlı potansiyeli ile bağlıdır.

Çok elektronlu yapıların (atomlar, moleküller, kümeler ve fullerenler vb.) dinamik özelliklerinin temel hal enerjisini hesaplamak, rastgele faz yaklaşımı (RPA) ve değişim ile rastgele faz yaklaşımı (RPAE) gibi yöntemleri kullanarak araştırılması temel olarak HF 'yi kullanır [79].

5.5.3. Yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT)

DFT'nin ideolojik kökleri çok parçacıklı sistemleri karakterize etmek için elektron yoğunluğunun kullanıldığını düşünen Thomas [80] ve Fermi'nin [81] hipotezinden kaynaklanmaktadır. Elektronik hareketlerin ilişkisiz olacağı varsayılmaktadır ve elektronların kinetik enerjisi, serbest elektronlar üzerinde yerel bir yaklaşım kullanılarak gösterilmektedir. Thomas-Fermi denklemi (5.8), yoğunluk fonksiyonuna dayalı teorilere ilkel bir yaklaşım sunar ve aşağıdaki integral ile tanımlanabilir:

$$n(r) = N \int dr_2 \dots \int dr_N \psi^*(r, r_2, \dots, r_N) \times \psi(r, r_2, \dots, r_N) \quad (5.8)$$

Burada $n(r)$ elektronun yoğunluğunu gösterir. Thomas-Fermi'nin ardından DFT teorisindeki çeşitli gelişmeler Dirac, Slater ve Gaspar'ın önemli katkılarıyla gerçekleşti. DFT formalizmindeki keşiflerin, HF formalizminin boşluklarını doldurarak gerçekleştiğini belirtmek ilginçtir. Örneğin Gaspar, Cu^+ iyonunu incelerken HF öz fonksiyonlarının daha iyi değerlerini elde etti. Slater, değişken yoğunluğa sahip bir sistemde değişim potansiyeline yaklaşmanın, yoğunluğa yerel bağımlılığa ($[n(r)]^{1/3}$) sahip bir terim dahil ederek gerçekleştirilebileceğini gösterdi. Yoğunluğa bu tür bir bağımlılık, homojen bir sistemdeki değişim potansiyeline değil, aynı döngünün elektronu tarafından boşaltılan bir elektronun yakınındaki bir bölgeyi temsil eden 'Fermi deliği' olarak bilinen bir değişim fikrinden yararlanır [82]. Basit yerel yoğunluk (Local Density-LD) yaklaşımı, katı maddelerin incelenmesi için çok faydalı bir araç olmuştur. Hohenberg ve Kohn [83] 1964 yılında DFT için gerçek teoremi sağladı ve daha sonra Levy tarafından bu teorem sadeleştirildi ve değiştirildi [84]. Dış bir potansiyel $V_{\text{ext}}(r)$ içinde hareket eden N elektronları için Hamilton operatörü aşağıdaki gibi gösterilebilir:

$$H = T + V_{ee} + \sum_{i=1}^N V_{\text{ext}}(r_i) \quad (5.9)$$

T ve V_{ee} sırasıyla kinetik ve elektron-elektron etkileşim operatörlerini belirtir.

Dalga fonksiyonu olarak ψ_{GS} ve yoğunluk olarak $n_{\text{GS}}(r)$ dikkate alındığında, temel enerji E_{GS} aşağıdaki gibi gösterilebilir:

$$\begin{aligned}
E_{GS} &= \int dr V_{ext}(r) n_{GS}(r) + \langle \Psi_{GS} | T + V_{ee} | \Psi_{GS} \rangle \\
&= \int dr V_{ext}(r) n_{GS}(r) + F[n_{GS}]
\end{aligned} \tag{5.10}$$

$V_{ext}(r)$ 'nin dış potansiyel olduğu ve $F[n]$ terimi, herhangi bir spesifik sistemden veya dış potansiyelden işlevsel olarak bağımsız olan bir yoğunluğu temsil eder. Kohn ve Sham [85], bir değişim ve korelasyon enerji terimi kullanarak yavaşça değişen bir yoğunluğun sınırlayıcı durumuna LD yaklaşımının uygulanmasını betimlemiştir:

$$E_{xc}^{LD} = \int dr n(r) \varepsilon_{xc}[n(r)] \tag{5.11}$$

Burada $E_{xc}[n]$, n yoğunluğu ile karakterize edilen homojen bir elektron gazının partikülü başına değişim ve korelasyon enerjisini belirtir. Sonlu elektron sisteminin HF benzeri hesaplanması için Kohn-Sham teorisinin kullanılmasının, gerçek HF yönteminden daha küçük bir enerji değerine yol açtığı gözlemlendi. HF teorisinin dezavantajları aslında DFT formalizminde çözüldü; örneğin HF'deki tek parçacık değişim potansiyelinin yerel olmayışı, KS teorisinde LD yaklaşımı ile aşılar. DFT kullanılarak birçok moleküler nitelik (yani titreşim frekansları, atomizasyon enerjileri, iyonlaşma enerjileri, elektrik ve manyetik özellikler, reaksiyon yolları vb.) hesaplanabilir.

5.5.4. Yarı-deneysel (Semiempirik) analiz

Teknik olarak yarı-deneysel terimi, karmaşık hesaplamaları basitleştirmek için varsayımlar, genellemeler veya yaklaşımları kullanan yöntem ve tekniklerdir. Kuantum kimyasal yöntemlerin yarı deneysel analizi, Schrödinger dalga denkleminin çözülmesi, büyük hesaplamalarını basitleştirmek için integral yaklaşımlar ve parametreler kullanır. Yarı-deneysel analizden elde edilen sonuçlar büyük moleküller ile başa çıkmak için gerçekçi bir strateji sunmaya çalışsa da yeterli değildir. Yarı-deneysel yöntemler, ab initio formalizmi ile başlar, ardından hesaplamaları hızlandırmak için daha az önemli terimlerin varsayılmasından kaçınılır. Ancak, formalizmde varsayım hatalarına karşı bir telafi ölçüsü olarak güvenilir teorik veya deneysel verilere göre kalibrasyon ile deneysel parametreler kullanılır.

Kimyasal bileşiklerin elektronik yapısını ele almak için yarı-deneysel yaklaşım, bir bağlantı matrisi kullanarak, doymamış moleküllerin MO değerlerinin üretilmesi için bir

π -elektronik formalizmini içeren, Hückel MO (HMO) yöntemini içerir [86]. Bu yöntemin kayda değer bir iyileştirmesi, Hoffman'ın [87] hesaplama için tüm değerlik elektronlarını kullanan genişletilmiş Hückel teorisidir. Bu yöntemler orbital etkileşimleri hesaba katan nitel MO teorisinin gelişimine önemli katkı sağlar. Pariser-Parr-Pople [88] formalizminde ise çekirdek, Hamiltonyan'a sahip ve isteğe bağlı olarak homojen olarak doldurulmuş bir küre olarak tanımlanır. Bu teori aynı zamanda σ -elektron ayarının π -elektronik dağılımına dahil edilmesini sağlar. Pople ve diğ. [89] rotasyonel değişmezlik dahil olmak üzere çeşitli tutarlılık kriterlerini karşılayan bir integral yaklaşım hiyerarşisi getirdi. Elektron etkileşimi integralinde farklı bir örtüşme örtüsünün başka ayarlamalar yapılmaksızın ihmal edilmesi sonucu elde edilen sonuçlar s, p orbital değiştirme gibi hibritler veya eksenlerin dönüşü gibi ayarlanan atomik yörünge tabanının basit dönüşümüne sabit olmadığını göstermiştir. Bu çalışma, atomik orbitaller arasında dönüşüm için değişmez olan iki şemanın geliştirilmesini sağlamıştır: yani, diferansiyel örtüşme (CNDO)'nın tamamen ihmal ve diatomik diferansiyel örtüşme (NDDO) ihmal. Modern yarı-deneysel analizler, başarılı hesaplama sonuçları elde etmek için büyük ölçüde NDDO ve INDO'nun (aralarındaki diferansiyel örtüşme ihmal) formalizmini kullanır.

5.5.4.1. Modified neglect of diatomic overlap (MNDO)

Diatomik örtüşme (MNDO) yaklaşımının değiştirilmiş ihmal, Dewar ve Thiel [90] tarafından keşfedilmiş ve izole edilmiş atomlar için spektroskopik verilerden bir merkezli, iki elektronlu integrallerin parametrelerinin belirlenmesi için NDDO algoritmasına dayanmaktadır. Diğer iki elektronlu integrallerin klasik elektrostatiklerden gelen çok kutuplu etkileşimlerin formalizmi kullanılarak tahmin edilmesi amaçlanmaktadır. Klasik MNDO modelleri baz setleri olarak s ve p orbitalleri kullanırken, hipervalent sülfür türlerinin ve geçiş metallerinin tasviri için en son MNDO/d yönteminde d orbitalleri eklenir. MNDO formalizminin dezavantajları, güçlü moleküller arası itmenin neden olduğu H-bağını ve oluşum sıcaklıklarının tahminindeki tutarsızlığı açıklamada yetersiz kalmıştır.

5.5.4.2. Austin Model 1 (AM1)

Dewar ve diğ. [91] NDDO algoritmasına bir yaklaşım olarak parametrik Austin model 1 (AM1) geliştirdi. MNDO'dan farklı olarak iki elektron integrali, van der Waals etkileşimlerini fiziksel olmayan bir çekim kuvveti olarak taklit eden nükleer-nükleer çekirdek itme fonksiyonunun (CRF) modifiye edilmiş bir versiyonu kullanılarak buraya yaklaşılmıştır. Bu modifikasyon dipol momentlerinde, iyonlaşma potansiyellerinde ve moleküler geometrilerde değişiklikler yaparak modeli onardı. MNDO programında hidrojen bağlarını çoğaltma problemi, AM1 yönteminde hesaplama süresinde herhangi bir artış olmadan aşıldı. Diğer avantajlar, MNDO yöntemine göre oluşum ısısı gibi bazı özelliklerin hesaplanmasının iyileştirilmesini içerir. AM1 yönteminin dezavantajları, yapıların sistematik olarak fazla tahmin edilmesini ve su dimerinin en düşük enerji geometrisinin yanlış tahminini içerir.

5.5.4.3. Parametric method 3 (PM3)

Parametrik yöntem 3 (PM3), Stewart [92] tarafından AM1'dekine benzer bir Hamilton operatörü kullanılarak fakat ayrı bir parametreleştirme stratejisi kullanılarak geliştirilmiştir. PM3 formalizmi, nispeten az sayıda atom verisi kullanan AM1 stratejisinin aksine, çok sayıda moleküler özelliğin yeniden üretilmesinde parametrelendirilir. PM3 yöntemi, elektronik özelliklerin hesaplanması için daha geniş bir uygulamaya sahiptir ve AM1'den daha hassas termokimyasal veriler sağlar ve son genişletilmiş versiyonlar, geçiş metallerinin dahil edilmesine izin verir.

5.5.4.4. PDDG/PM3 and PDDG/MNDO

William Jorgensen ve arkadaşları [93], mevcut MNDO ve PM3 yöntemlerinde çift yönlü mesafeli Gaussian (PDDG) modifikasyonu kullanarak yarı-deneysel kuantum kimyasal hesaplamalar alanında iki yeni formalizm geliştirdiler. PDDG/PM3 ve PDDG/MNDO yöntemleri, CRF'nin yeniden fonksiyonelleştirilmiş fonksiyonel grup spesifik geliştirmesini kullanır ve önceki NDDO yöntemlerinin (yani PM5, PM3, AM1 ve MNDO formalizmi) doğruluğunu artırır. PDDG modifikasyonunun dahil edilmesi, van der Waals'ın atomlar arasındaki çekiciliğinin daha iyi hesaplanmasını, oluşum değerlerinin ısısının doğru tahmin edilmesi, moleküller arası komplekslerin güvenilir bir şekilde hesaplanması, hidrokarbon izomerlerinin nispi stabilitesinin üstesinden gelmek,

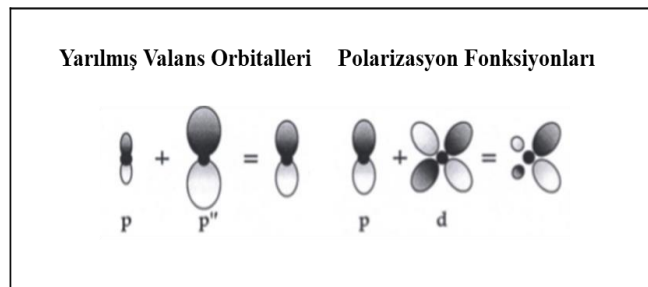
küçük halkaların ve çoklu heteroatom içeren moleküllerin enerjileri ve diğer konuların güvenilir bir şekilde hesaplamasına olanak sağlamıştır. PDDG izomerizasyon enerjisinin iç tutarlılığının iyileştirilmesi, Gauss hesaplamalarının kullanıma bağlı olarak gerçekleştirildiği bir hibrit seviye (yoğunluk fonksiyonel) olan B3LYP/6-31G yönteminde daha iyi sonuçlara sahiptir.

5.6. Temel Setler (Baz Kümeleri)

Genel olarak temel set, diferansiyel bir denklemi çözmek için kullanılan matematiksel fonksiyonların bir çeşididir. Kuantum kimyasal hesaplamalarda "temel küme" terimi, bir sistemin istenen kimyasal özelliklerini elde etmek için optimize edilmiş gaussian tipi fonksiyonların atomik orbitallerine uygulanır.

Standart ab initio uygulamaları genellikle hem boyut olarak hem de farklı atomik orbitallerdeki elektronların tarifinde farklılık gösteren temel set seçenekleri sunar. Daha büyük baz kümeleri, daha fazla ve daha büyük baz fonksiyonları içerir. Bu nedenle daha büyük baz kümeleri, 'gerçek' moleküler dalga fonksiyonuna yaklaşımı daha iyi düzeltebilir ancak buna karşılık daha fazla bilgisayar kaynağı gerektirir. Alternatif olarak doğru dalga fonksiyonları atomlardaki farklı elektron davranışlarından elde edilebilir. Örneğin, büyük atomlar içeren moleküller ($Z > 30$) genellikle, göreceli olayları açıklayan iç kabuk elektronlarının yaklaşık işlemlerini içeren baz kümeleri kullanılarak modellenir.

'Minimal' baz kümeleri, her bir atomu tanımlamak için gereken minimum AO baz fonksiyon sayısını içerir (örneğin, H ve He içindir; Li ile Ne için 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z). Minimal bir baz kümesinin bir örneği, atomik Slater-tipi yörüngelere yaklaşmak için baz fonksiyonu başına üç gauss-tipi fonksiyon (3G) kullanan STO-3G'dir). Her ne kadar minimal baz kümeler moleküler enerjilerin tutarlı ve doğru tahminleri için önerilmese de basit yapıları, kimyasal bağın kalitatif yönlerini görselleştirmek için iyi bir araç sağlar [94].



Şekil 5.1. Temel setin genişlemesi

5.6.1. Bölünmüş değerlik temel setleri (Split valence basis sets)

Bölünmüş değerlik temel setlerinde her değerlik atomik orbitaline ek temel işlevler sunulur. Elde edilen doğrusal kombinasyon, atomik orbitallerin belirli bir moleküler ortam için bağımsız olarak ayarlanmasını sağlar. Bölünmüş değerlik temel kümeleri, değerlik yörüngelerine atanan işlevlerin sayısı ile karakterize edilir. 'İkili zeta' baz kümeleri değerlik elektronlarını tanımlamak için iki temel işlevi kullanır, 'üçlü zeta' baz kümeleri üç işlevi kullanır ve benzeri. Pople ve arkadaşları [95] tarafından geliştirilen temel kümeler, iç ve dış kabuk elektronlarını tanımlamak için kullanılan gauss fonksiyonlarının sayısı ile belirtilir. Bu nedenle '6-21G', iki primitiften oluşan bir sınırlı gaussian ve bir primitif içeren bir dış değerlik kabuğundan oluşan altı primitif gauss iç değerlik kabuğundan oluşan bir sınırlı gaussiana sahip bir iç kabuk atomik yörüngesini tanımlar. Diğer bölünmüş değerlik baz kümeleri 3-21G, 4-31G ve 6-311G'yi içerir.

5.6.2. Polarize temel setleri (Polarised basis sets)

Polarizasyon fonksiyonları, kimyasal bağ tanımlarını iyileştirerek homojen olmayan yüklerin atomun çekirdeğinden uzağa taşınmasına yardımcı olmak için baz olarak kullanılabilir. Polarizasyon fonksiyonları, izole edilmiş atom için gerekli olanlardan daha yüksek açısal momentum kuantum sayısının yörüngesini tanımlar (örneğin, H ve He için p-tipi fonksiyonlar ve $Z > 2$ 'li atomlar için d-tipi fonksiyonlar) ve değerlik elektronu kabuklarına eklenir. Örneğin 6-31G (d) temel seti, her bir hidrojen olmayan atomun 6-31G tarifine altı d-tipi gauss primiti ekleyerek yapılır. 6-31G (d, p), ağır atomlar için 6-31G (d) ile aynıdır ancak hidrojen ve helyum atomlarına bir dizi gauss tipi fonksiyon ekler. Hidrojene p-orbitallerin eklenmesi, hidrojenin bir köprü atomu olduğu sistemlerde özellikle önemlidir.

5.6.3. Yaygın temel setleri (Diffuse basis sets)

Önemli elektron yoğunluğuna sahip türler (örneğin; anyonlar, yalnız çiftler ve uyarılmış durumlar) atomun çekirdeğinden uzaklaşırken, en dıştaki bağlanmış zayıf elektronları hesaba katmak için yaygın fonksiyonlar gerektirir. Elektron ilgileri, proton ilgileri, inversiyon bariyerleri ve anyonlardaki bağ açılarının hesaplanması için difüze setler önerilmektedir. Hidrojen içermeyen atomlara yaygın s ve p tipi gauss fonksiyonlarının eklenmesi, '3-21 G' de olduğu gibi, bir artı (+) işareti ile belirtilir. Hem

hidrojen hem de daha büyük atomlara difüz fonksiyonların eklenmesi çift artı (++) ile gösterilir.

5.6.4. Yüksek açısai momentum esasli temel setler (High angular momentum basis sets)

Çoklu polarizasyon işlevlerine sahip temel kümeler birçok sistem için pratiktir ve Hartee-Fock hesaplamaları için genel olarak gerekli olmasa da elektron korelasyon yöntemlerinde elektronlar arasındaki etkileşimi tanımlamak için yararlıdır. Yüksek açısai momentum temelli küme örnekleri şunları içerir:

- 6-31G (2d)- iki d-fonksiyonu ağır atomlara eklenir,
- 6-311G (2df, pd)-(311) değerlik fonksiyonlarının yanı sıra, ağır atomlara iki d fonksiyonu ve bir f fonksiyonu eklenir ve p ve d fonksiyonları hidrojene eklenir,
- 6-311G (3df, 2df, p) - $Z > 11$, iki d fonksiyonu ve bir f fonksiyonu birinci sıradaki atomlara (Li ila Ne) ve bir p fonksiyonuna sahip hidrojenlere üç d fonksiyonu ve bir f fonksiyonu eklenir.

Diffüz fonksiyonlarla zenginleştirilmiş yüksek açısai momentum esasli kümeler mevcut en sofistike baz kümeleri temsil eder. Enerjik moleküller nitro gruplarının varlığından dolayı karmaşık bir elektronik yapıya sahiptir. Bu nedenle enerjik materyallerin en doğru ab initio çalışmaları, yüksek açısai momentum ve difüze atomik orbitaller ile desteklenmiş oldukça sofistike polarize bölünmüş değer temelli kümelerle üretilir. Bununla birlikte, ayarlanan optimum bazın büyüklüğü, özellikle de elektron korelasyon yöntemleri ile kullanıldığında sonuçta enerjik molekülün boyutu, mevcut miktar hesaplama gücü ve çalışmalar için ayrılan süre ile belirlenir. Örneğin, RDX (1,3,5 trinitro-1,3,5-triazaklorohekzan)'in konformasyonel çalışmaları, 1991'de [96] gerçekleştirilen ilkel HF/STO-3G kalibrasyonlarından B3LYP yoğunluk fonksiyonel teorisi ve 6-311G (d, p) kullanılarak 1997'de [97] daha karmaşık araştırmalara kadar uzanmaktadır.

6. DENEYSEL-TEORİK ÇALIŞMALAR

6.1. Aletler ve Analizler

Deneysel çalışmaların ölçümlerinde Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü cihazlarından faydalanılmıştır. UV-GB analizleri SHIMADZU UV-3150 UV-GB-NIR spektrofotometre cihazı ile yapıldı. IR analizleri Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR spektrometre cihazı ile yapıldı. NMR spektrumları DMSO- d_6 veya $CDCl_3-d_1$ içinde Agilent Premium Compact+AR spektrometresi ile 1H için 400 MHz ve ^{13}C için 100 MHz’de kaydedildi. Erime noktaları MettlerToledo MP90 cihazı ile tespit edildi. Teorik hesaplamaların tümü için 1 adet Lenovo™ ideapad 320, 7th Gen intel core i5-2,5 GHz işlemci, NVIDIA GeForce ekran kartı, 12 GB RAM, 64 bit işletim sistemli, Windows 10 home single language windows sürümlü kişisel bilgisayar kullanıldı.

6.2. Çözücüler ve Kimyasallar

Başlangıç maddesinin sentezinde kullanılan hidrazin monohidrat ($NH_2NH_2.H_2O$), trietilamin (Et_3N), furan-2-karbonil klorür ($C_5H_3ClO_2$), fosfor pentaklorür (PCl_5) ve diğer kullanılan anilin, 4-metoksianilin, 4-nitroanilin, 4-kloroanilin, 4-bromoanilin, 4-iyodoanilin, 4-floroanilin, ve 4-metilenamin kimyasalları hiçbir saflaştırma işlemi yapılmadan olduğu gibi kullanılmıştır.

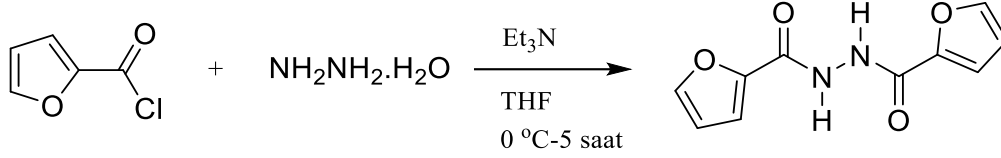
Çözücü olarak kullanılan Tetrahidrofuran (THF), Dimetilformamid (DMF), Diklorometan (DCM), etil alkol ($EtOH$), Dimetil sülfoksit (DMSO), toluen, hekzan , etil asetat gibi kimyasallar uygun saflaştırma işlemlerinden geçirilerek kullanılmıştır.

2 N HCl ve ince tabaka kromatografisi için kullanılan 1:1; 1:2 ve 1:3 etil asetat-hekzan çözeltisi laboratuvar ortamında uygun koşullarda hazırlanmıştır.

Kullanılan tüm kimyasallar ve çözücüler yine Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü laboratuvarından ve deposundan temin edilmiştir.

6.3. Deneysel Çalışmalar

6.3.1. *N'*-(Furan-2-karbonil)furan-2-karbohidrazid, Ma bileşiğinin sentezi



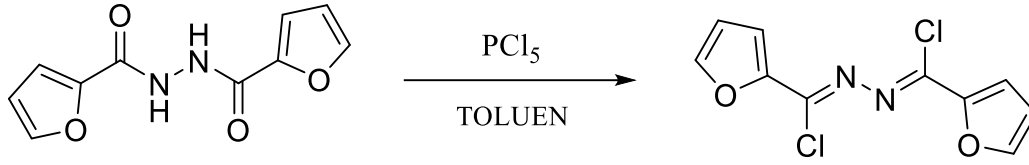
Ma

Hidrazin monohidrat (1,45 ml, 30 mmol, 1 eşdeğer gram) içerisine azot (N₂) atmosferi altında buz banyosunda 60 ml THF eklendi. Ardından, trietilamin (Et₃N) (12,5 ml, 90 mmol, 3 eşdeğer gram) şırınga yardımıyla ilave edildi. Karışıma furan 2-karbonil klorür (5,89 ml, 60 mmol, 2 eşdeğer gram) damla damla dikkatli şekilde eklendi. Şeffaf renkteki karışım beyaz çökelek yapısını aldı. Reaksiyon karışımı buz banyosu içerisinde 5 saate yakın karıştırıldı. Reaksiyon takibi ince tabaka kromatografisi ile yapıldı. 5 saatin sonunda düzenek bozuldu. Döner buharlaştırıcıda THF uçuruldu. Beyaz toz katı, DMSO eklenerek ısı tabancası yardımıyla şeffaf sarı renk alıncaya kadar çözdürüldü. Soğumaya bırakıldı. Karışıma saf su eklenerek tekrar beyaz krem formu oluşması sağlandı. Süzüldü. Süzüntü etil alkol ile yıkanarak kurutulmaya bırakıldı. Ürün % 51 verimle elde edildi. Beyaz katı erime noktası: 232-234 °C

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C): δ (ppm) 10.4 (s, 2H), 7.9 (s, 2H), 7.2 (d, *J*=3.2 Hz, 2H), 6.6 (d, *J*=1.6 Hz, 2H)

¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C): δ (ppm) 157.7, 146.6, 146.3, 115.1, 112.4

6.3.1. N-(Kloro(furan-2-il)metilen)furan-2-karbonhidrazonoil klorür, Mz bileşiğinin sentezi



Ma

Mz

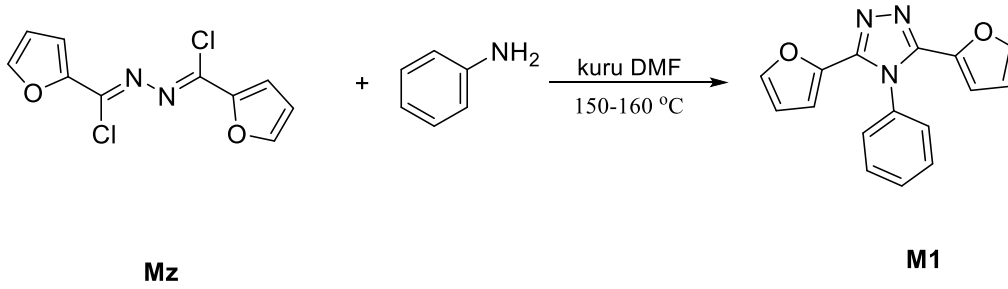
N'-(furan-2-karbonil)furan-2-karbohidrazid (3,3645 g, 15,28 mmol, 1 eşdeğer gram) beyaz katısı, 20 ml kuru tolüen içerisinde çözündü. PCl₅ (7,32 g, 35,15 mmol, 2,3 eşdeğer gram) 15 ml kuru tolüen içerisinde çözündü. N₂ atmosferinde PCl₅ çözeltisi reaksiyon karışımına yavaş yavaş ilave edildi ve renksiz olan karışım sarı renge dönüştü. 110 °C' de geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile takip edildi. 4 saatin sonunda düzenek bozuldu. Tolüen döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Oluşan sarı katı, saf su ile yıkandı ve süzüldü. Süzüntü önce etil alkol daha sonra DCM içerisinde ısı tabancası ile ısıtılarak kristallendirildi. Ürün % 36 verim ile elde edildi.

Sarı katı EN: 175-177 °C

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃-d₁, 25 °C): δ (ppm) 7.6 (s, 2H), 7.2 (s, 2H), 6.6 (s, 2H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃-d₁, 25 °C): δ (ppm) 147.3, 146.8, 136.8, 117.9, 112.4

6.3.1. 3,5-Di(furan-2-il)-4-fenil-4H-1,2,4-triazol, M1 bileşığının sentezi



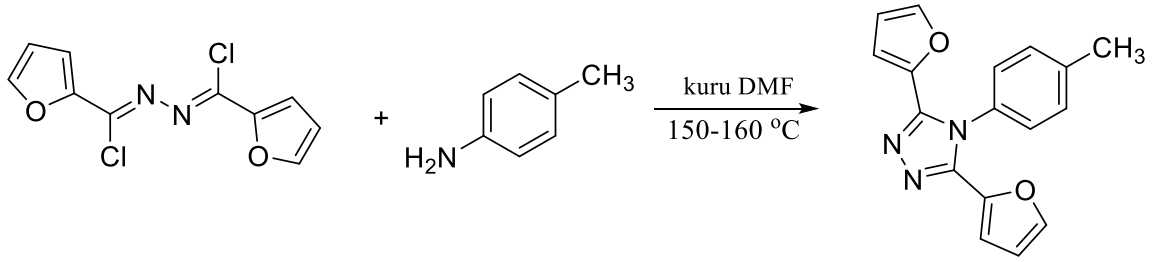
N–(Kloro(furan-2-il)metilen)furan-2-karbonhidrazonoil klorür (257 mg, 1 mmol, 1 eşdeğer gram) maddesi 3,5 ml DMF ile N₂ atmosferinde karıştırıldı. Reaksiyon karışımına anilin (0,182 ml, 2 mmol, 2 eşdeğer gram) damla damla şırınga yardımıyla eklendi. 150-160 °C’ de geri soğutucu altında kaynatıldı. İnce tabaka kromatografisi ile reaksiyon takibi yapıldı. 3 saat sonunda reaksiyon karışımı soğumaya bırakıldı. 10 ml 2 N HCl yavaş yavaş eklenerek ortam asitlendirildi. Karışım, 30 dakika daha karıştırıldı. Süzme işlemi yapıldı. Süzüntü kurutuldu. Ürün % 78 verimle elde edildi.

Pudra renkli katı EN: 258-259 °C

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃-*d*₁, 25 °C): δ (ppm) 7.6-7.6 (m, 3H), 7.4 (s, 2H), 7.4 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 6.3 (s, 1H), 6.1 (s, 2H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃-*d*₁, 25 °C): δ (ppm) 147.1, 144.5, 140.9, 134.4, 130.7, 130.1, 127.8, 112.2, 111.4

6.3.1. 3,5-Di(furan-2-il)-4-(p-tolil)-4H-1,2,4-triazol, M2 bileşığının sentezi



Mz

M2

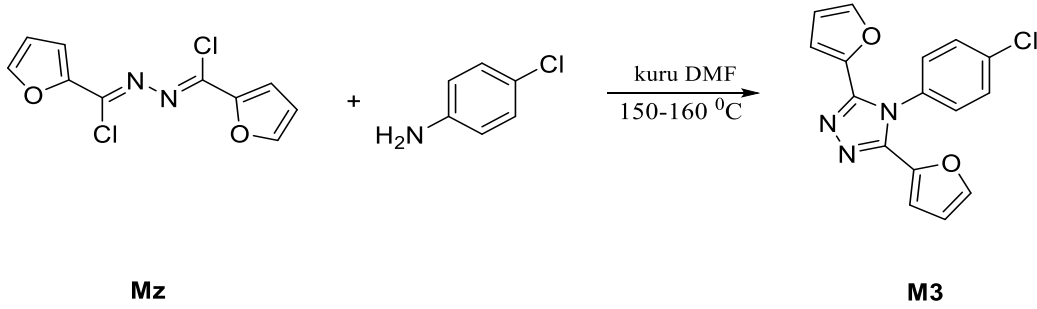
N-(Kloro(furan-2-il)metilen)furan-2-karbonhidrazonoil klorür (257 mg, 1 mmol, 1 eşdeğer gram) maddesi 3,5 ml DMF ile N₂ atmosferinde karıştırıldı. Reaksiyon karışımına 4-metilanilin (214,3 mg, 2 mmol, 2 eşdeğer gram) eklendi. 150-160 °C' de geri soğutucu altında kaynatıldı. İnce tabaka kromatografisi ile reaksiyon takibi yapıldı. 18 saat sonunda reaksiyon karışımı soğumaya bırakıldı. 10 ml 2 N HCl yavaş yavaş eklenerek ortam asitlendirildi. Karışım 30 dakika daha karıştırıldı. Süzme işlemi yapıldı. Süzüntü kurutuldu. Ürün % 66 verimle elde edildi.

Siyah renkli katı EN:258-260 °C

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃-d₁, 25 °C): δ (ppm) 7.4 (d, J=0,8 Hz, 2H), 7.8 (d, J=7.6 Hz, 2H), 6.3 (q, J=1.8 Hz, 2H), 6.2 (d, J=3.6 Hz, 2H), 2.5 (s, 3H)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃-d₁, 25 °C): δ (ppm) 147.0, 144.6, 141.2, 140.2, 131.5, 130.7, 127.5, 112.6, 111.5, 21.4

6.3.1. 4-(4-Klorofenil)-3,5-di (furan-2-il)-4H-1,2,4-triazol, M3 bileşiğinin sentezi



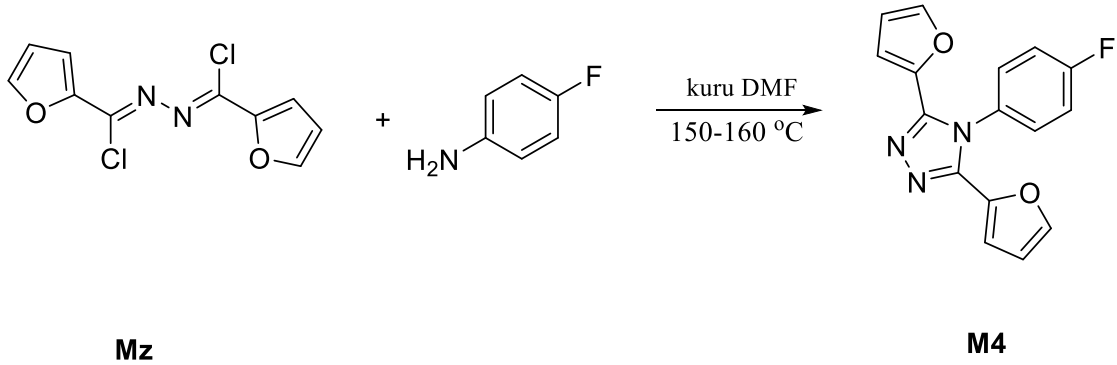
N-(Kloro(furan-2-il)metilen)furan-2-karbonhidrazonoil klorür (257 mg, 1 mmol, 1 eşdeğer gram) maddesi 3,5 ml DMF ile N₂ atmosferinde karıştırıldı. Reaksiyon karışımına 4-kloroanilin (255 mg, 2 mmol, 2 eşdeğer gram) eklendi. 150-160 °C’de geri soğutucu altında kaynatıldı. İnce tabaka kromatografisi ile reaksiyon takibi yapıldı. 3 saat sonunda reaksiyon karışımı soğumaya bırakıldı. 10 ml 2 N HCl yavaş yavaş eklenerek ortam asitlendirildi. Karışım 30 dakika daha karıştırıldı. Süzme işlemi yapıldı. Süzüntü kurutuldu. Ürün % 80 verimle elde edildi.

Gülkurusu renkli katı EN: 232-234 °C

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃-*d*₁, 25 °C): δ (ppm) 7.6 (d, *J*=8.4 Hz, 2H) 7.4 (d, *J*=1.6 Hz, 2H), 7.4 (d, *J*=8.8 Hz, 2H), 6.6 (d, *J*=3.6 Hz, 2H), 6.4 (q, *J*=1.8, 2H)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃-*d*₁, 25 °C): δ (ppm) 146.5, 145.3, 139.8, 137.1, 132.4, 130.4, 129.2, 114.2, 111.8

6.3.1. 4-(4-Florofenil)-3,5-di(furan-2-il)-4H-1,2,4-triazol, M4 bileşığının sentezi



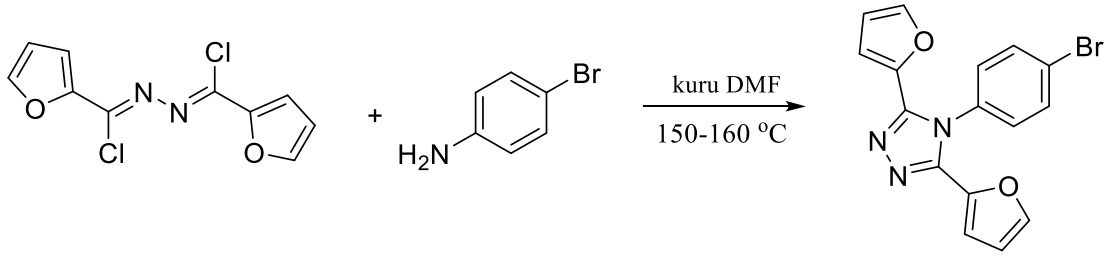
N-(Kloro(furan-2-il)metilen)furan-2-karbonhidrazonoil klorür (195,4 mg, 0,76 mmol, 1 eşdeğer gram) maddesi 3,5 ml DMF ile N₂ atmosferinde karıştırıldı. Reaksiyon karışımına 4-floroanilin (0,143ml, 1,52 mmol, 2 eşdeğer gram) eklendi. 150-160 °C’ de geri soğutucu altında kaynatıldı. İnce tabaka kromatografisi ile reaksiyon takibi yapıldı. 3 saat sonunda reaksiyon karışımı soğumaya bırakıldı. 10 ml 2 N HCl yavaş yavaş eklenerek ortam asitlendirildi. Karışım, 30 dakika daha karıştırıldı. Süzme işlemi yapıldı. Süzüntü kurutuldu. Ürün % 69 verimle elde edildi.

Koyu gri renkli katı EN: 246-248 °C

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃-*d*₁, 25 °C): δ (ppm) 7.4 (s, 2H), 7.3 (q, *J*=5.6, 2H), 6.4 (t, *J*=1.8, 2H)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃-*d*₁, 25 °C): δ (ppm) 164.7, 162.2, 147.4, 144.4, 141.2, 130.5, 129.9, 129.8, 117.3, 117.0, 112.0, 111.4

6.3.1. 4-(4-Bromofenil)-3,5-di(furan-2-il)-4H-1,2,4-triazol, M5 bileşiminin sentezi



Mz

M5

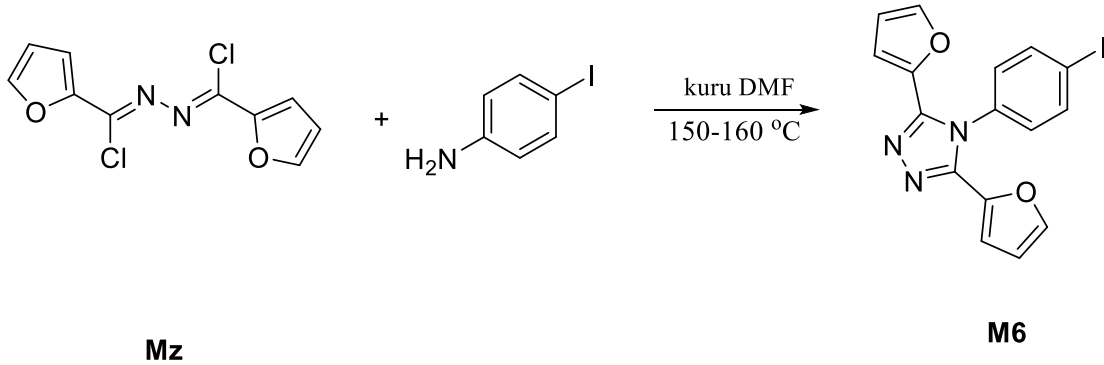
N-(Kloro(furan-2-il)metilen)furan-2-karbonhidrazonoil klorür (218 mg, 0,85 mmol, 1 eşdeğer gram) maddesi 3,5 ml DMF ile N₂ atmosferinde karıştırıldı. Reaksiyon karışımına 4-bromoanilin (292 mg, 1,70 mmol, 2 eşdeğer gram) eklendi. 150-160 °C' de geri soğutucu altında kaynatıldı. İnce tabaka kromatografisi ile reaksiyon takibi yapıldı. 3 saat sonunda reaksiyon karışımı soğumaya bırakıldı. 10 ml 2 N HCl yavaş yavaş eklenerek ortam asitlendirildi. Karışım, 30 dakika daha karıştırıldı. Süzme işlemi yapıldı. Süzüntü kurutuldu. Ürün % 77 verimle elde edildi.

Tarçın renkli katı EN: 256-258 °C

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃-*d*₁, 25 °C): δ (ppm) 7.6 (d, *J*=3.6 Hz, 2H), 7.4 (d, *J*=1.2 Hz, 2H), 7.3 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 6.5 (d, *J*=3.6 Hz, 2H), 6.4 (q, *J*=1.4 Hz, 2H)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃-*d*₁, 25 °C): δ (ppm) 146.8, 144.8, 140.5, 133.3, 133.3, 129.5, 124.9, 113.1, 111.6

6.3.1. 3,5-Di(furan-2-il)-4-(4-iyodofenil)-4H-1,2,4-triazol, M6 bileşığının sentezi



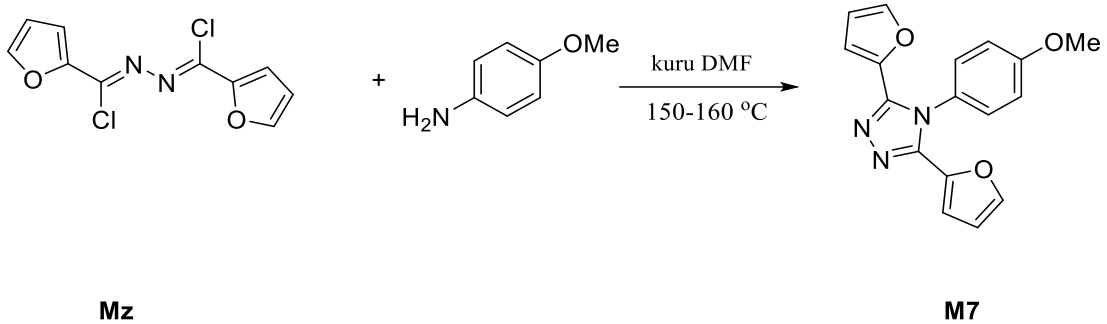
N-(Kloro(furan-2-il)metilen)furan-2-karbonhidrazonoil klorür (195,4 mg, 0,76 mmol, 1 eşdeğer gram) maddesi 3,5 ml DMF ile N₂ atmosferinde karıştırıldı. Reaksiyon karışımına 4-iyodoanilin (332,88 mg, 1,52 mmol, 2 eşdeğer gram) eklendi. 150-160 °C’ de geri soğutucu altında kaynatıldı. İnce tabaka kromatografisi ile reaksiyon takibi yapıldı. 3 saat sonunda reaksiyon karışımı soğumaya bırakıldı. 10 ml 2 N HCl yavaş yavaş eklenerek ortam asitlendirildi. Karışım 30 dakika daha karıştırıldı. Süzme işlemi yapıldı. Süzüntü kurutuldu. Ürün % 68 verimle elde edildi.

Tarçın renkli katı EN: 266-268 °C

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C): δ (ppm) 8.0 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.8 (s, 2H), 7.4 (d, *J*=8.4 Hz, 2H), 6.5 (t, *J*=1.6 Hz, 2H), 6.1 (d, *J*=3.2 Hz, 2H)

¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C): δ (ppm) 147.0, 145.5, 141.3, 139.4, 134.4, 130.6, 112.2, 112.1, 98.0

6.3.1. 3,5-Di(furan-2-il)-4-(4-metoksifenil)-4H-1,2,4-triazol, M7 bileşiminin sentezi



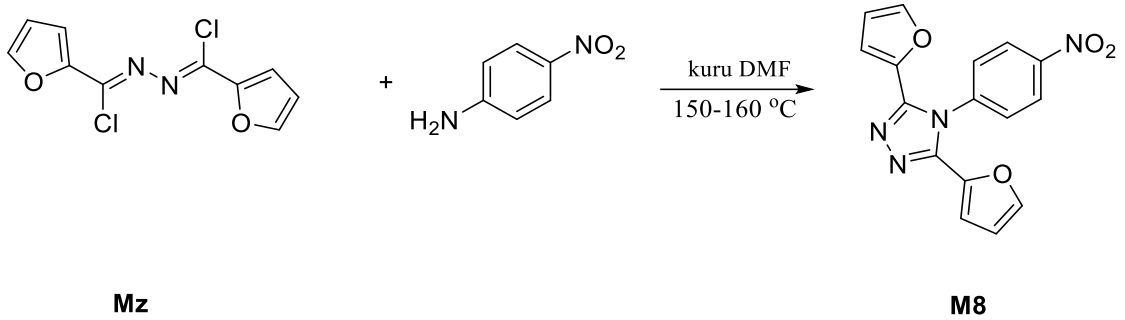
N-(Kloro(furan-2-il)metilen)furan-2-karbonhidrazonoil klorür (257 mg, 1 mmol, 1 eşdeğer gram) maddesi 5,5 ml DMF ile N₂ atmosferinde karıştırıldı. Reaksiyon karışımına 4-metoksianilin (246 mg, 2 mmol, 2 eşdeğer gram) eklendi. 150-160 °C’ de geri soğutucu altında kaynatıldı. İnce tabaka kromatografisi ile reaksiyon takibi yapıldı. 3 saat sonunda reaksiyon karışımı soğumaya bırakıldı. 10 ml 2 N HCl yavaş yavaş eklenerek ortam asitlendirildi. Karışım 30 dakika daha karıştırıldı. Süzme işlemi yapıldı. Süzüntü kurutuldu. Ürün % 96 verimle elde edildi.

Koyu pudra renkli katı EN: 218-219 °C

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C): δ (ppm) 7.8 (s, 2H), 7.5 (d, *J*=8.4 Hz, 2H), 7.1 (d, *J*=8.4 Hz, 2H), 6.5 (t, *J*=1.8 Hz, 2H), 5.9 (d, *J*=3.2 Hz, 2H), 3.8 (s, 3H)

¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C): δ (ppm) 160.9, 147.6, 145.3, 141.5, 129.7, 126.9, 115.6, 112.1, 111.6, 50.0

6.3.1. 3,5-Di(furan-2-il)-4-(4-nitrofenil)-4H-1,2,4-triazol, M8 bileşiğinin sentezi



N-(Kloro(furan-2-il)metilen)furan-2-karbonhidrazonoil klorür (257 mg, 1 mmol, 1 eşdeğer gram) maddesi 3,5 ml DMF ile N₂ atmosferinde karıştırıldı. Reaksiyon karışımına 4-nitroanilin (276mg, 2 mmol, 2 eşdeğer gram) eklendi. 150-160 °C’ de geri soğutucu altında kaynatıldı. İnce tabaka kromatografisi ile ara ara kontroller yapıldı. 20 saat sonunda düzenek bozuldu. Soğumaya bırakıldı. 10 ml 2 N HCl yavaş yavaş eklenerek ortam asitlendirildi. Balık yardımı ile 30 dakika karıştırıldı. Süzme işlemi yapıldı. Süzüntü eter ile kristallendirilmeye çalışıldı. Hekzan eklendi. Tekrardan etil asetat eklenerek ısı tabancası ile çözülmeye çalışıldı. 1 ml hekzan eklendi. DCM eklendi ve süzüldü. Ürün % 24 verimle elde edildi.

Dore renkli katı EN: 236-238 °C

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃-d₁, 25 °C): δ (ppm) 8.4 (d, J=8.4, 2H), 7.6 (d, J=8.4 Hz, 2H), 7.3 (s, 2H), 6.6 (s, 2H), 6.4 (s, 2H)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃-d₁, 25 °C): δ (ppm) 148.6, 146.9, 144.9, 140.8, 140.1, 129.3, 124.9, 112.8, 111.7

6.4. Hesaplamalı Çalışmalar

Moleküllerin teorik hesaplamalar kısmında, M1-M8 serisinin, ilk önce gaz fazında daha sonra 5 farklı çözücü içerisinde optimizasyon, frekans, UV-GB, FTIR ve NMR hesaplamaları üzerine çalışılmıştır. Görsel ve yapısal çizimler için ChemDraw Professional 15.0 programı kullanıldı. Yapıların minimize enerjilerini elde etmek için Chem3D 15.0 programından yararlanılmıştır. ChemDraw, profesyonel bilim insanlarının, fen öğrencilerinin ve bilimsel yazarların kimyasal yapılar hakkında bilgi sahibi olmalarını sağlayan bir araçtır. Teorik hesaplamalar için gerekli komutlar GaussView 5.0.8 ara yüz programı yardımıyla hazırlanmıştır. Yürütülen tüm teorik hesaplamalar için Gaussian 09W paket programı kullanılmıştır [98–100].

7. DENEYSEL-HESAPLANAN SONUÇLAR VE TARTIŞMA

7.1. Deneysel Sonuçlar

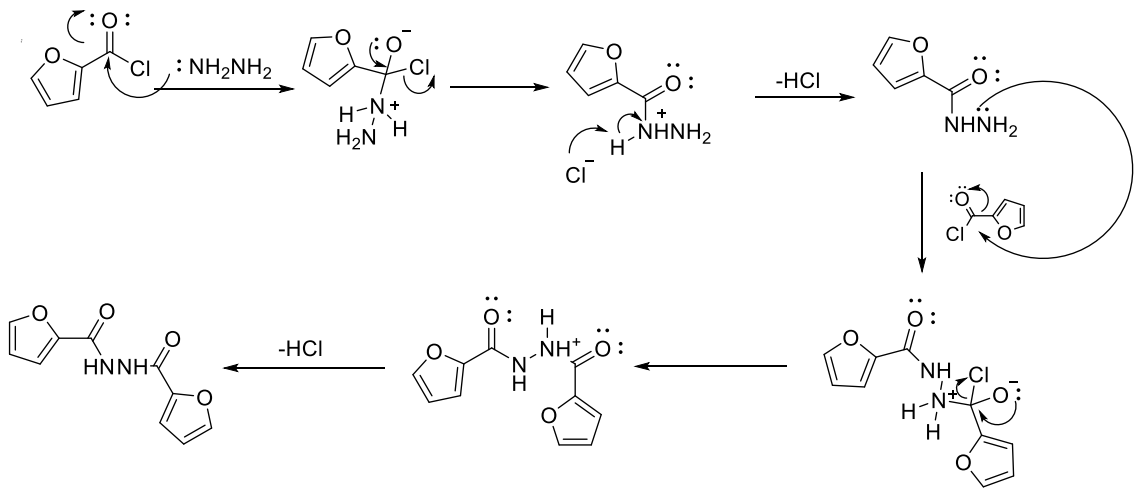
Bu çalışma kapsamında sentezlenen bütün bileşikler, başlangıç maddesi de dahil olmak üzere özgün maddelerdir.

7.1.1. Ma-Mz bileşiklerinin sentezi ve NMR sonuçlarının tartışılması

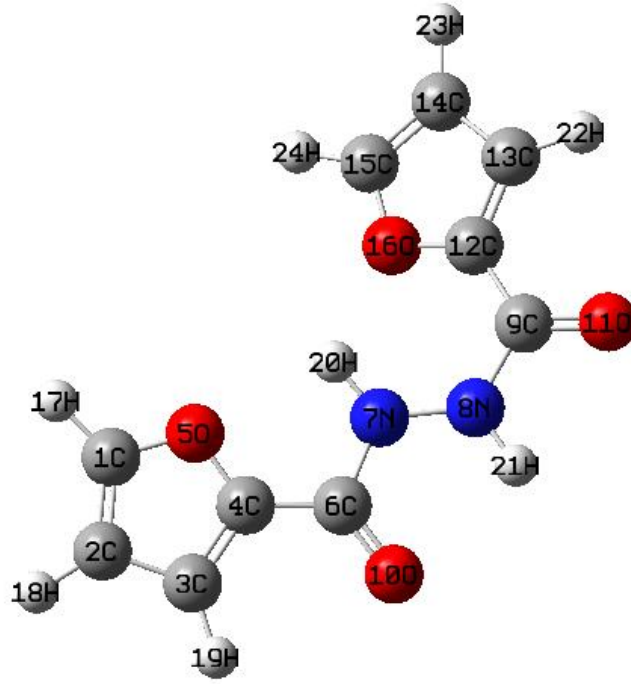
Başlangıç maddesinin ilk basamağı olan Ma bileşiğinin sentezi için, 2 eşdeğer gram furan 2-karbonil klorür, 3 eşdeğer gram trietilamin bazı ve 1 eşdeğer gram hidrazin monohidrat, THF kullanılarak deney reaksiyonu kuruldu. Deney reaksiyonu ekzotermik olduğu için buz banyosu kullanıldı. Gerekli saflaştırma işlemlerinin ardından beyaz renkli bir katı oluştu. Ma bileşiği toplamda iki kez sentezlendi. Oluşan ürünün verimi % 51, erime noktası 232-234 °C olarak elde edilmiştir.

Tez boyunca sentezlenen bütün bileşikler, başlangıç maddesi de dahil olmak üzere özgün maddelerdir ve literatürde daha önce sentezlenmemiştir.

N'-(Furan-2-karbonil) furan-2-karbohidrazid, Ma bileşiğinin sentez mekanizması Şekil 7.1'de verilmiştir.



Şekil 7.1. N'-(furan-2-karbonil) furan-2-karbohidrazid, Ma bileşiğinin sentez mekanizması



Şekil 7.2. Ma bileşiğinin molekül yapısı

Ma bileşiğinin ^1H -NMR spektrumuna bakıldığında (EK-1) 10.35 ppm'de gözlenen pik N-H grubundaki H_{20} ve H_{21} protonlarına ait singlet piki gözlenmiştir. 7.90 ppm'de ise H_{17} ve H_{24} protonlarına ait singlet piki gözlenmiştir. Furanda bulunan oksijenin etkisinden dolayı bu protonların çevresinin elektronca yoksun olduğu görülmektedir. Oksijen üzerinde bulunan ortaklaşmamış elektronlar karbonil grubuna rezonans olduğu düşünülürse H_{19} ve H_{22} protonları elektronca yoksunlaşmaktadır. Bu protonlar spektrumda 7.23 ppm'de dublet piki olarak gözlenmiştir. Bu piklerin kimyasal kaymasının değerlerinin aşağı alanda geldiği gözlenmektedir. H_{18} ve H_{23} protonlarının ise elektron yoğunluğu fazla olduğu için yukarı alana kayması beklenir. H_{18} ve H_{23} spektrumda 6.65 ppm dublet piki vermiştir. 3.33 ppm'de gözlenen pikin ise DMSO dan gelen su piki olduğu düşünülmektedir. Su pikinin görülme nedeni ise DMSO nemlenebilen bir çözücü olmasından kaynaklanmaktadır

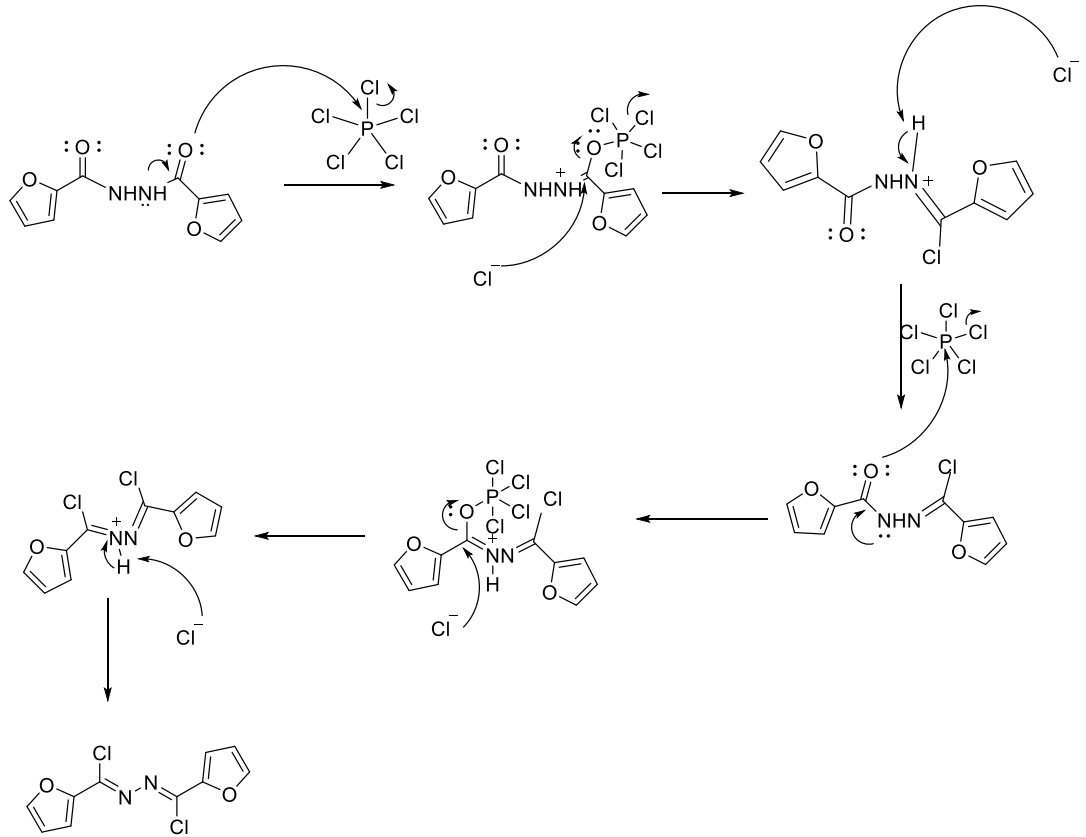
^{13}C -NMR spektrumunda ise (EK-2) 157.8 ppm'de gözlenen pikin karbonil grubundaki kuarterner C_6 ve C_9 karbonlarına ait olduğu düşünülmektedir. 146.5 ppm'de gözlenen pik ise furanda bulunan diğer kuarterner C_4 ve C_{12} karbon atomları olduğu gözlemlenmiştir. 146.3 ppm'de gözlenen pik ise furanın ikinci konumunda bulunan C_1 ve C_{15} karbonlarına aittir. Bu karbonlar elektronca yoksun olduklarından kimyasal

kaymanın yukarı alana doğru gelmesi beklendik bir durumdur. 115.1 ppm piki C_3 ve C_{13} karbonlarına, 112.4 ppm piki ise C_2 ve C_{14} karbonlarına ait olduğu gözlenmiştir. Spektrumda gözlemlenen 40 ppm civarı pikler ise çözücüye ait piklerdir.

1 eşdeğer gram Ma bileşiği ile 2,3 eşdeğer gram PCl_5 toluen içerisinde çözünerek başlangıç maddesinin son basamağı olan Mz bileşiği elde edildi. Saflaştırma ve kristallendirme işleminin ardından sarı renkli katı oluştu. Oluşan ürünün verimi % 36, erime noktası 175-177 °C

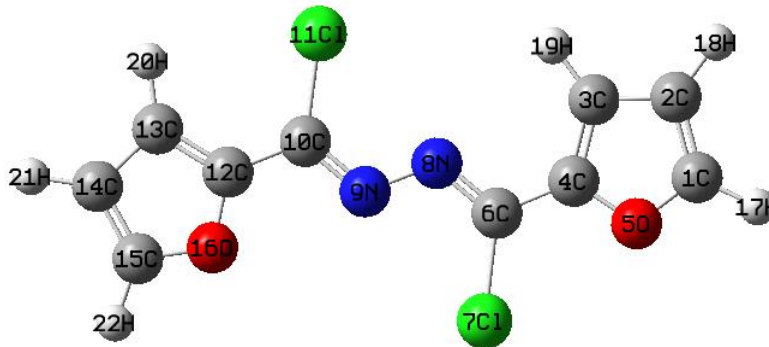
N-(Kloro (furan-2-il) metilen) furan-2-karbonhidrazonoil klorür, Mz bileşiğinin sentez mekanizması Şekil 7.3'te verilmiştir.

M1-M8 bileşiklerinin sentezi Mz bileşiği üzerinden gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7.3. *N*-(Kloro (furan-2-il) metilen) furan-2-karbonhidrazonoil klorür, Mz bileşiğinin sentez mekanizması

M1-M8 bileşiklerinin sentezi Mz bileşiği üzerinden gerçekleştirilmiştir.



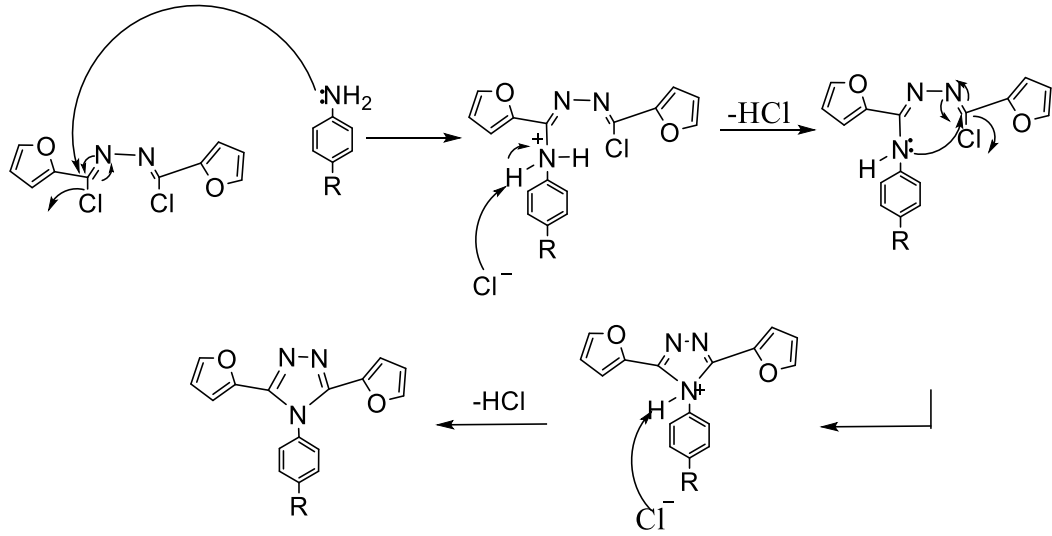
Şekil 7.4. Mz bileşiğinin molekül yapısı

Mz bileşiğinin ^1H -NMR spektrumuna bakıldığında (EK-4) 7.64 ppm’de gelen pikin furanda bulunan H_{22} ve H_{17} protonlarına ait singlet piki gözlenmektedir. Bu protonların elektron yoğunluğu düşük olduğu için aşağı alanda gelmesi beklenir. Spektrumda gözlemlenen 7.18 ppm piki H_{20} ve H_{19} protonlarına ait singlet piki vermiştir. H_{21} ve H_{18} protonlarının elektron yoğunluğu diğer protonlara göre daha yüksek olduğu düşünüldüğünde kimyasal kaymanın yukarı alana doğru olması beklenir. Spektruma bakıldığında 6.56 ppm’de gözlemlenen pik bu protonlara aittir.

Mz bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumuna bakıldığında (EK-5) 147.3 ppm’de gelen pik Cl atomunun bağlı olduğu C_6 ve C_{10} kuarterner karbon atomlarına ait olduğu gözlenmektedir. 146.8 ppm piki C_1 ve C_{15} karbonlarına aittir. Yapıdaki diğer kuarterner karbonlar olan C_4 ve C_{12} karbonları 136.8 ppm piki vermiştir. Spektruma bakıldığında kuarterner karbonları kısa pikler verdiği gözlenir. 117.9 ppm’de gelen pik C_{14} ve C_2 karbonlarına aittir. C_3 ve C_{13} karbonları ise 112.4 ppm’de pik vermiştir. Spektrumda 76-78 ppm arası gözlenen pikin çözücüye ait olduğu tahmin edilmektedir

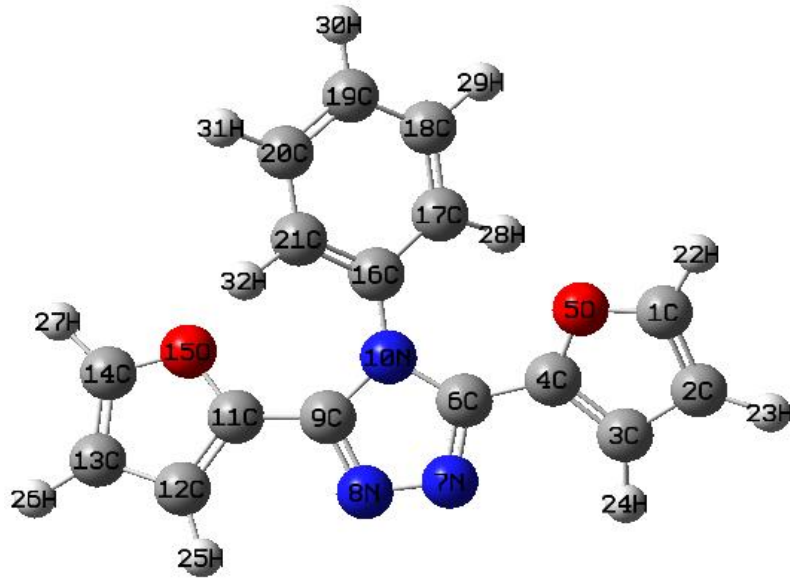
7.1.2. M1–M8 bileşiklerinin sentezi ve NMR sonuçlarının tartışılması

Tez bileşikleri sentezlenirken 8 bileşik için de aynı prosedür uygulanmıştır. Mz bileşiğinden yola çıkıldı. Azot ortamında DMF çözücüsü kullanılarak reaksiyon kuruldu. Belirli aralıklarla ince tabaka kromatografisi tayini yapıldı. Başlangıç maddesi tükendiğinde soğumaya bırakıldı. 2 N HCl kullanılarak asitlendirme işlemi yapıldı. Daha sonra saflaştırma işlemi yapıldı.



R: -H, -CH₃, -Cl, -Br, -I, -F, -OCH₃, -NO₂

Şekil 7.5. M1-M8 bileşiklerinin sentez mekanizması

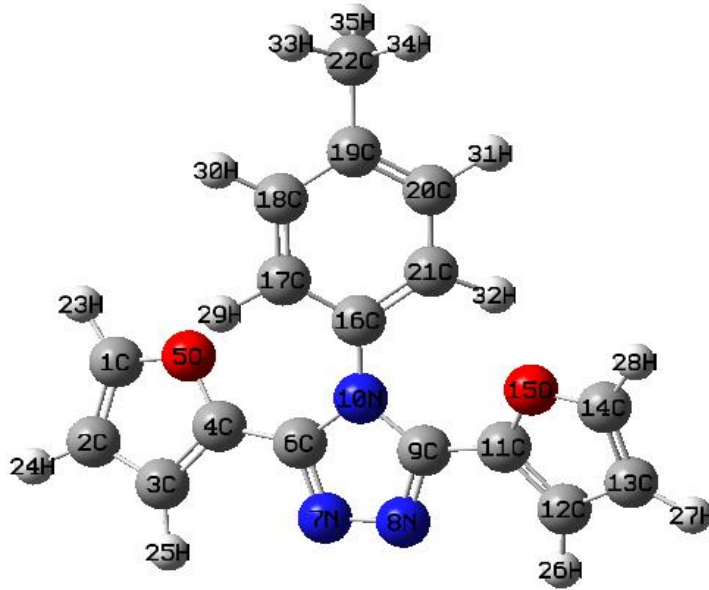


Şekil 7.6. M1 bileşiğinin molekül yapısı

M1 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumuna bakıldığında (EK-7) toplam 11 proton piki beklenmektedir. Spektrum incelendiğinde H₂₉, H₃₀ ve H₃₁ protonlarının kimyasal çevrelerine bakıldığında yani komşu protonlarına bakıldığında dubletin dubleti ya da triplet piklerin gelmesi beklenir. Fakat bu üç protonun spektrumda multipelet yarıma

göstermiştir. Bu protonlara ait pik 7.61 ppm’de gözlenir. 7.42 ppm’de gözlemlenen singlet piki H₂₈ ve H₃₂ protonlarına aittir. H₂₂ ve H₂₇ protonları 7.37 ppm’de dublet pik vermiştir. 6.33 ppm singlet piki H₂₃ ve H₂₆ protonlarına ait olduğu gözlenmektedir. H₂₄ ve H₂₅ protonları ise 6.15 ppm’de singlet piki verir.

M1 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumuna bakıldığında (EK-8) karbon sayısı uyumludur. Spektrum incelendiğinde 147.1 ppm’de gözlemlenen pik triazol halkasında bulunan quarterner C₅ ve C₉ karbonlarına aittir. 144.5 ppm pik için furan halkasında bulunan C₄ ve C₁₁ diğer bir quarterner karbonlarını gösterir. 140.9 ppm’de C₁ ve C₁₄ piki gözlenir. C₁₆ quarterner karbon atomu 134.4 ppm’de pik verir. 130.7 ppmde C₁₈ ve C₂₀ karbon atomların piki gözlemlenir. 130.1 ppm C₁₉ karbonuna, 127.8 ppm piki ise C₁₇ ve C₂₁ karbonlarına aittir. 112.2 ppm piki C₃ ve C₁₂ karbonlarına, 111.4 ppm’de gözlemlenen pik ise C₂ ve C₁₃ piklerine aittir. Spektrumda gelen 76 ile 78 ppm arası gelen pikler çözücü kalıntılarını gösterir.

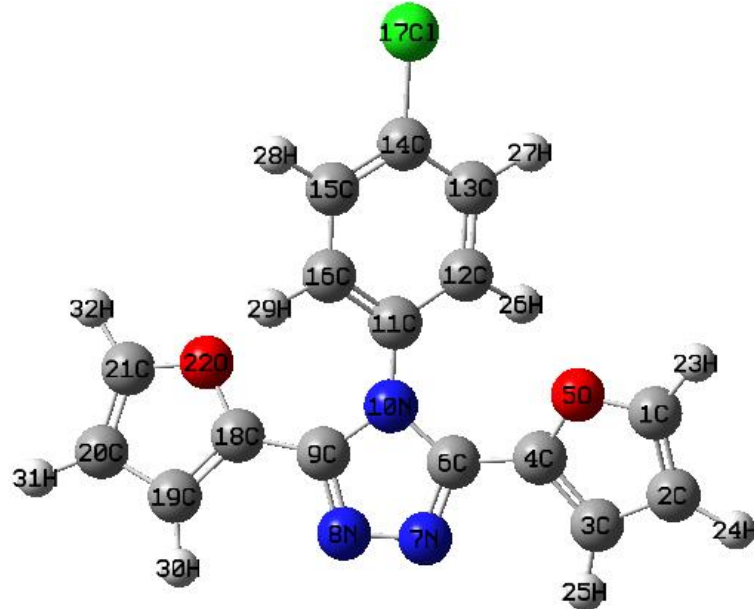


Şekil 7.7. M2 bileşiğinin molekül yapısı

M2 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumuna bakıldığında (EK-10) H₂₅ ve H₂₆ protonlarının 7.44 ppm dublet piki verildiği görülmektedir. Yapıdaki elektron yoğunluğu en düşük protonlar oldukları için kimyasal kaymasının aşağı alanda gelmesi beklenir. 7.38 ppm’de gelen dublet piki furan halkasında bulunan H₂₃ ve H₂₈ protonlarına ait olduğu

gözlenmektedir. Benzen halkasında bulunan H₂₉ ve H₃₂ protonları spektrumda 7.24 ppm dublet piki verir. 6.34 ppm'de gelen quartet piki ise yine benzen halkasında bulunan H₃₀ ve H₃₁ protonlarına aittir. Furan halkası üzerinde bulunan H₂₄ ve H₂₇ protonları aromatik yapıda elektron diğer protonlara nazaran daha yüksek olduğu düşünülmektedir. Bu yüzden spektrum da yukarı alana kimyasal kaymayarak 6,20 ppm dublet piki verir. H₃₃, H₃₄ ve H₃₅ protonlarının ise spektrumda 2.50 ppm singlet piki verdiği gözlenmektedir

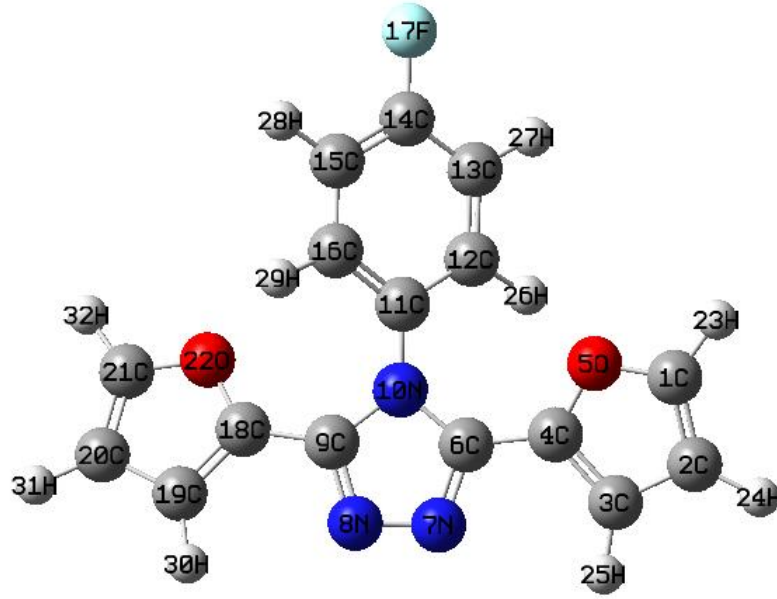
M2 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumuna bakıldığında (EK-11) 147.0 ppm'de gözlenen pik triazol halkasında bulunan C₆ ve C₉ quarterner karbonlarına aittir. Furan halkasında bulunan diğer quarterner karbonları 144.6 ppm pik vermiştir. 141.2 ppm piki C₁ ve C₁₄ karbonlarına ait olduğu gözlenir. Yapıda benzen halkası üzerinde bulunan quarterner karbonları sırasıyla C₁₉ karbonu 140.7 ppm ve C₁₆ karbonu ise 131.5 ppm pikini verir. 130.7 ppm'de gelen pik C₁₈ ve C₂₀, 127.5 ppm'de gelen pik ise C₁₇ ve C₂₁ karbonlarına ait olduğu gözlenmektedir. Furan halkasında bulunan C₃ ve C₁₂ karbonları 112.6 ppm pik verirken C₂ ve C₁₃ karbonları 111.4 ppm pik vermiştir. Spektruma bakıldığında 76 ile 78 ppm arasında gözlemlenen pik çözücü kalıntısına ait pikleri verir. Son olarak yapıda benzen halkasına bağlı metile ait C₂₂ karbonu spektrumda 21.4 ppm'lik bir pik verdiği gözlemlenir.



Şekil 7.8. M3 bileşiğinin molekül yapısı

M3 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumuna bakıldığında (EK-13) H_{25} ve H_{30} protonları 7.57 ppm'de dublet piki vermiştir. 7.44 ppm'de gözlenen dublet piki ise furan halkası üzerindeki H_{23} ve H_{32} protonlarına aittir. Benzen halkası üzerinde bulunan protonlar incelendiğinde H_{25} ve H_{29} protonları 7.4 ppm'de dublet piki olduğu gözlenir. Bahsedilen protonlar kimyasal çevrelerinden dolayı elektron yoğunluğu düşük protonlardır ve bu protonlara ait piklerin aşağı alan bölgesine kayması beklenir. Spektruma bakıldığında 7.25 ppm'lik bir pik görülmektedir. Bu pik herhangi bir proton barındırmadığı için çözücünden geldiği söylenebilir. 6.59 ppm'de gözlenen pik ise benzen üzerinde bulunan H_{27} ve H_{28} protonlarına ait dublet pikidir. Furan halkasında bulunan H_{24} ve H_{31} protonları ise 6.42 ppm'de quartet piki vermiştir. Spektrumda 1 ile 3 ppm arasında gözlemlenen pikler ise proton barındırmadıkları için çözücü kalıntısı pikidir

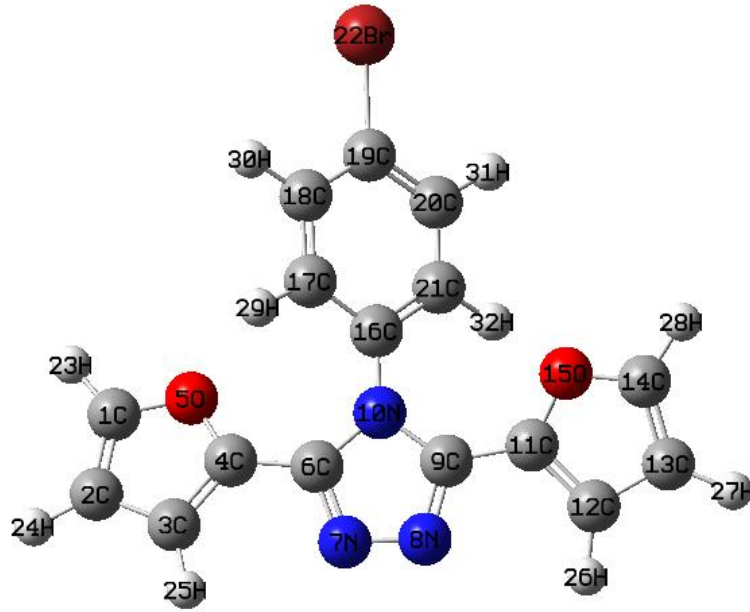
M3 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumuna bakıldığında (EK 14) 146.5 ppm'de gelen quarterner karbon piki triazol halkasında bulunan C_6 ve C_9 karbonlarına aittir. 145.3 ppm piki furan halkasında bulunan quarterner karbon atomu olan C_4 ve C_{18} karbonlarının olduğu gözlenir. C_1 ve C_{21} karbonları spektrumda 139.8 ppm'de pik vermiştir. Benzen üzerindeki quarterner karbonlara bakıldığında C_{11} karbonu için 137.1 ppm piki, C_{14} karbonu için ise 132.4 ppm piki gözlenir. Sırasıyla spektrumda bulunan karbon pikleri için 130.4 ppm'de gelen pik C_{13} ve C_{15} karbon atomları, 139.2 ppm'de gelen pik ise C_{12} ve C_{15} karbon atomlarına aittir. C_3 ve C_{19} karbon atomları 114.2 ppm'de pik vermiştir. 111.8 ppm'de gözlenen pik ise C_2 ve C_{20} karbonları için gözlenmiştir. Spektrumda gözlemlenen 76 ile 78 ppm arası pik ve 34.8 ppm pik çözücü kalıntısına ait piklerdir.



Şekil 7.9. M4 bileşiğinin molekül yapısı

M4 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumuna bakıldığında (EK-16) 7.41 ppm'de gözlemlenen proton piki H_{25} ve H_{30} protonlarına ait singlet pikidir. 7.38 ppm'de quartet piki veren protonlar H_{23} ve H_{32} protonlarıdır. Benzen halkasında bulunan H_{26} ve H_{29} protonları için spektrumda 7.26 ppm'de quartet piki gözlenmektedir. 6.37 ppm'de gelen triplet piki H_{27} ve H_{28} protonlarına aittir. H_{24} ve H_{31} protonları elektron yoğunluğu bakımından diğerlerine göre yüksek olduğu için kimyasal kayma yukarı alana doğrudur ve spektrumda 6.28 ppm'lik dublet pikini verir.

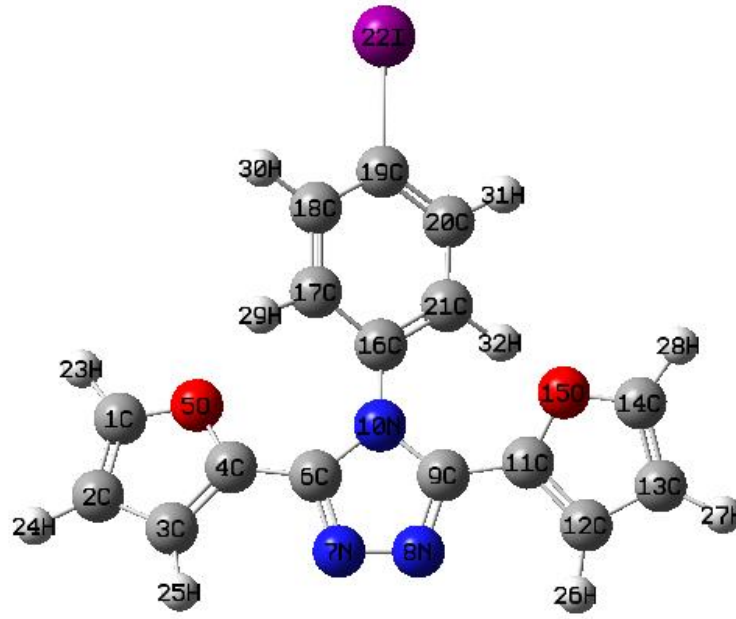
M4 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumuna bakıldığında (EK-17) F atomuna bağlı C_{14} quarterner karbon atomu 164.7 ppm'de pik verildiği görülmektedir. 162.2 ppm pik triazol halkasında bulunan C_6 ve C_{19} quarterner karbon atomlarına aittir. 147.4 ppm'lik karbon piki ise furanda bulunan C_4 ve C_{18} quarterner karbon atomlarına ait olduğu gözlenmektedir. C_1 ve C_{21} karbon atomları ise spektrumda 144.4 ppm'lik pike karşılık gelir. 141.2 ppm'de gözlemlenen pik C_{11} quarterner karbon atomuna aittir. Sırasıyla 130.5 ppm'de gelen pik C_{12} ve C_{16} karbon atomlarına; 129.9 ppm'de gelen pik C_{13} ve C_{15} karbon atomlarına; 117.3 ppm'de gelen pik C_3 ve C_{19} karbon atomlarına aittir. 117.0 ppm ve 112.0 ppm'de gelen pikler ise flor atomu tarafından yarıлма gösteren komşu karbonlara aittir. 111.4 ppm'de pik ise C_2 ve C_{20} karbon atomlarına ait olduğu gözlenmiştir.



Şekil 7.10. M5 bileşiğinin molekül yapısı

M5 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumuna bakıldığında (EK-19) 7.61 ppm'de gözlemlenen dublet pik H_{25} ve H_{26} protonlarına aittir. 7.42 ppm'de gelen dublet piki H_{23} ve H_{28} protonlarına ait piktir. H_{29} ve H_{32} protonları 7.28 ppm dublet piki verir. Spektrumda gözlemlenen 6.48 dublet piki ise H_{30} ve H_{31} protonlarına ait piklerdir. Elektron yoğunluğu yüksek olan H_{24} ve H_{27} protonları için 6.40 ppm'de quartet piki gözlenmiştir.

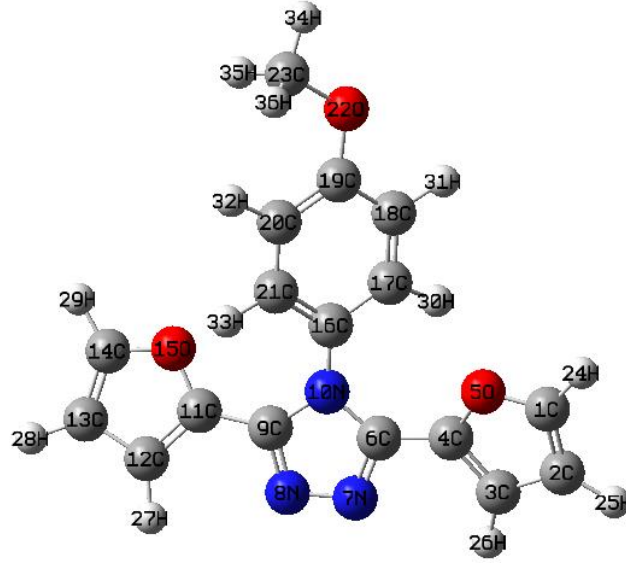
M5 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumuna bakıldığında (EK-20) 146.8 ppm'de gelen quarterner karbon piki triazol halkasında bulunan C_6 ve C_9 karbonlarına aittir. 144.8 ppm piki furan halkasında bulunan quarterner karbon atomu olan C_4 ve C_{11} karbonlarının olduğu gözlenir. C_1 ve C_{14} karbonları spektrumda 140.5 ppm'de pik vermiştir. Benzen üzerindeki quarterner karbonlara bakıldığında C_{16} karbonu için 133.3 ppm karbon piki gözlenmiştir. C_{18} ve C_{20} karbon atomları için 133.3 ppm piki gözlenir. 129.5 ppm piki C_{17} ve C_{21} atomlarına aittir. Brom bağlı quarterner karbon atomu için gözlenen pik 124.9 ppm pikidir. 113.1 ppm piki C_3 ve C_{12} karbonları için gözlemlenen piktir. 111.6 ppm'de gelen pik C_2 ve C_{13} karbonlarına aittir. Spektrumda gözlemlenen 76 ile 78 ppm arası gelen pikler çözücü kalıntısına ait piklerdir.



Şekil 7.11. M6 bileşiğinin molekül yapısı

M6 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumuna bakıldığında (EK-22) 7.96 ppm'de gelen pik H_{25} ve H_{26} protonlarına ait dublet pikidir. H_{23} ve H_{28} protonları spektrumda 7.77 ppm'lik singlet pikini göstermektedir. 7.39 ppm'de gelen dublet piki H_{29} ve H_{32} protonlarına aittir. Triplet piki veren H_{30} ve H_{31} protonları 6.51 ppm'dir. H_{24} ve H_{27} protonları 6.13 ppm'de dublet piki verir.

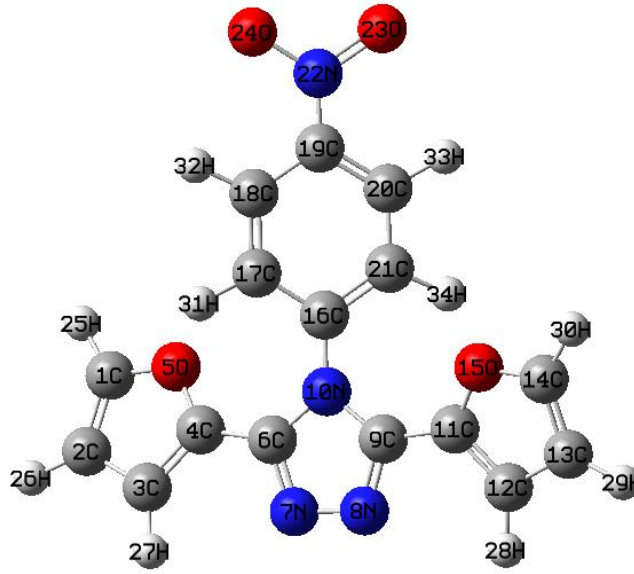
M6 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumuna bakıldığında (EK-23) 147.0 ppm'de gelen pik quarterner karbonlarına ait C_6 ve C_9 karbon atomlarına aittir. Furanda bulunan bir diğer quarterner karbon atomları olan C_4 ve C_{11} ise spektrumda 147.5 ppm'de pik vermiştir. C_1 ve C_{14} için pik 141.3 ppm'de görülür. 139.4 ppm'de gelen pik ise C_{18} ve C_{20} karbonlarına aittir. Diğer bir quarterner C_{16} karbon atomuna ait pik ise 134.4 ppm'de gözlenir. C_{21} ve C_{17} karbon atomları için pik 130.6 ppm; C_3 ve C_{12} karbon atomları için pik 112.2 ppm; C_2 ve C_{13} için ise pik 112.1 ppm'de gelmektedir. İyoda bağlı C_{19} quarterner karbon atomu spektrumda 98 ppm piki olarak gözlenmiştir. Spektrumda gözlemlenen 39 ile 41 ppm arası gelen pikler çözücü kalıntısına ait piklerdir.



Şekil 7.12. M7 bileşiğinin molekül yapısı

M7 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumuna bakıldığında (EK-25) 7.79 ppm'de H_{26} ve H_{27} protonlarına ait singlet piki gözlenmiştir. 7.49 ppm'de gelen dublet piki H_{24} ve H_{29} protonlarına aittir. H_{30} ve H_{33} protonları 7.13 ppm'de dublet piki gösterir. H_{31} ve H_{32} protonları ise spektrumda 6.49 ppm triplet piki vermiştir. H_{25} ve H_{28} protonlarına ait dublet pikleri 5.98 ppm'de gelmiştir. Yukarı alana yakın bir bölge de yer alan H_{34} , H_{35} ve H_{36} protonları için 3.84 ppm'de singlet piki gözlenmiştir. 3.32 ppm ve 2.47 ppm gelen piklerin çözücü kalıntısı olduğu düşünülmektedir.

M7 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumuna bakıldığında (EK-26) 160.9 ppm'de gelen pik C_6 ve C_9 quarterner karbonlarına aittir. C_{19} quarterner karbon atomu ise 147.5 ppm'de gözlenmektedir. Aynı şekilde quarterner karbonu olan C_4 ve C_{11} karbon atomları 145.3 ppm'de sinyal vermiştir. 141.5 ppm'de gelen pik C_1 ve C_{14} karbonlarına aittir. C_{15} quarterner karbon atomu 129.7 ppm'de gelmiştir. C_{17} ve C_{21} karbon atomları için pik 126.9 ppm'dir. C_{18} ve C_{20} karbon atomları 115.6 ppm piki verirken, C_3 ve C_{12} karbon atomları 112.1 ppm'de pik vermektedir. 111.6 ppm'de gelen pik ise C_2 ve C_{13} karbon atomlarına aittir. Metoksi grubunda bulunan C_{23} karbonu spektrumda 50 ppm'lik bir pik göstermiştir. Spektrumda gözlemlenen 39 ile 41 ppm arası gelen pikler çözücü kalıntısına ait piklerdir.



Şekil 7.13. M8 bileşiğinin molekül yapısı

M8 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumuna bakıldığında (EK-28) 8.40 ppm'de gözlemlenen pik H_{32} ve H_{33} protonlarına ait dublet pikleridir. 7.59 ppm'de gelen pik H_{27} ve H_{28} protonlarının dublet pikidir. H_{25} ve H_{30} protonları için spektrumda 7.34 singlet piki gözlenmektedir. 6.59 ppm'de gelen sinlet piki H_{31} ve H_{34} proton atomlarına aittir. 6.40 ppm'de H_{26} ve H_{29} protonlarına ait singlet piki vardır. Spektrum incelendiğinde protonu olmayan pikler görülmektedir. 7.25 ppm, 2.72 ppm ve 1.23 ppm'de gelen protonsuz pikler çözücü kalıntılarından ve madde kiriliklerinden kaynaklanmaktadır.

M8 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumuna bakıldığında (EK-29) 148.6 ppm'de gelen karbon piki C_6 ve C_9 kuarterner karbonlarına aittir. 146.8 ppm'de gelen pik C_4 ve C_{11} kuarterner karbon atomlarına ait olduğu görülmektedir. C_{19} kuarterner karbon atomu 144.6 ppm'de pik vermiştir. C_1 ve C_{14} karbon atomları 140.8 ppm'de pik verirken, quaterner karbon atomu olan C_{16} atomu 140.1 ppm'de pik vermiştir. 129.3 ppm piki C_{18} ve C_{20} karbonlarına aittir. C_{17} ve C_{21} karbon atomları ise spektumda 124.9 ppm'de pik gözlenmiştir. 112.8 ppm'de gelen pik H_{27} ve H_{28} protonlarına ait olduğu görülmektedir. H_{26} ve H_{29} protonları 111.7 ppm'de pik vermiştir. Çözücü ve istenilmeyen madde pikleri karbon spektrumunda da görülmektedir.

7.1.3. M1-M8 bileşiklerinin FTIR Spektrum sonuçlarının incelenmesi

Sentezlenen tez bileşiklerinin FTIR spektrum verileri 400-4000 cm^{-1} bölgesinde, KBr disk ile alınmış ve spektrumlar EK-3-30'da, IR spektrumlarında gözlenen karakteristik pikleri ise Tablo 7.1'de verilmiştir.

Tablo 7.1. M1-M8 bileşiklerinin deneysel FTIR spektrum verileri (KBr disk, $\nu \text{ cm}^{-1}$)

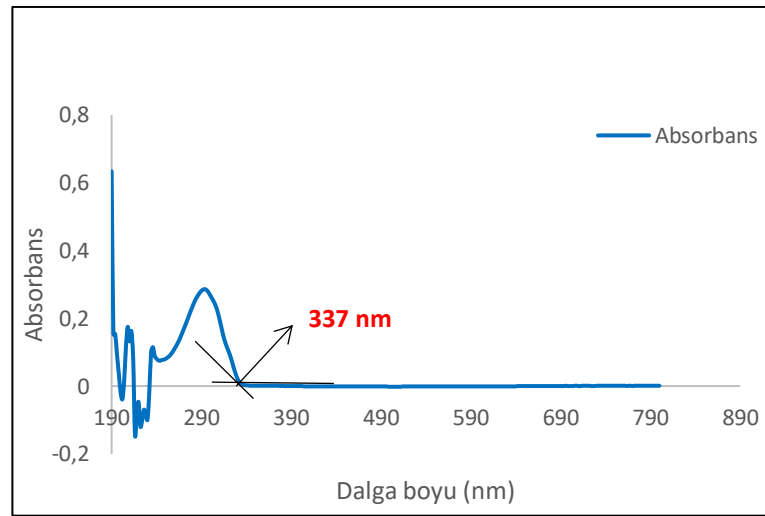
Deneysel Titreşim Frekansları (cm^{-1})							
M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8
3116	3142	3102	3106	3106	3116	3154	3106
3058	3110	2782	1610	3055	1910	2963	3070
1627	3059	2438	1512	1628	1628	2786	2782
1518	2921	1631	1410	1495	1488	2445	1607
1498	1621	1502	1226	1406	1229	1778	1596
1410	1516	1406	1161	1229	1032	1631	1530
1229	1457	1233	1028	1005	1001	1519	1417
1005	1410	1008	1005	749	882	1257	1402
753	1297	742	855	630	753	1178	1348
698	1232	630	726		623	1028	1112
596	1202		633			838	1002
	1108					630	776
	904						740
	769						700

Tez bileşiklerinin IR spektrum sonuçları incelendiğinde benzen halkası üzerinde bulunan aromatik C-H gerilmeleri için 3058-3154 cm^{-1} aralığında gerilme frekansı vermiştir. Alifatik bileşiklerde C-H gerilme titreşimleri 3000 cm^{-1} in biraz altında gözlenmiştir. 1178 cm^{-1} görülen titreşim frekansı -OCH₃ fonksiyonel grubuna aittir. 1600-1650 cm^{-1} arasındaki zayıf ya da orta şiddette görülen titreşim bandı yapıda bulunan -C=C- gerilmelerine aittir. -C=N- aromatik heterosiklik titreşim gerilmeleri 1000-1300 cm^{-1} arasında gelen titreşim bantlarıdır. 1450-1650 cm^{-1} de ve 1300-1390 cm^{-1} de iki şiddetli pik soğurma -NO₂ grubunu gösterir. 1500-1675 cm^{-1} aralığında gelen titreşim frekansı aromatik -C=N- bant gerilmesine aittir. Halojen bağlı gruplar için esneme titreşimleri 600-1400 cm^{-1} aralığında titreşim frekansı vermiştir.

7.1.4. M1-M8 bileşiklerinin UV-GB Spektrum sonuçlarının incelenmesi ve HOMO-LUMO optik bant enerji aralıklarının belirlenmesi

Sentezlenen her bir bileşik için 5 farklı çözücü içerisinde 10^{-3} M'lık çözeltiler hazırlanmış ve UV-GB spektrumları kaydedilmiştir. Kaydedilen UV-GB spektrumlarından yararlanılarak bileşiklerin HOMO-LUMO optik bant enerji aralıkları ekstrapolasyon yöntemiyle deneysel olarak tespit edilmiştir.

Bileşiklerin optik bant aralığının tespit edilmesi için bu bileşiklere ait UV-GB. spektrumlarından yararlanılmıştır. Buna göre; bileşiğin maksimum absorbans eğrisinin y-ekseninde, absorbansın artmaya başladığı kısma teğet olacak şekilde bir çizgi çizilir. Ardından x-eksenindeki sıfır noktası boyunca bir çizgi çizilir ve bu iki çizgi kesiştirilir. Kesişen noktadan x-eksenine dikme çekilir (Şekil 7.14). 1240 sayısına elde edilen nm değeri bölünür ve eV cinsinden optik bant aralığı bulunur. $E_g^*(\text{eV})=1243,6/\lambda_{\text{max}} (\text{nm})$ [101–103].



Şekil 7.14. UV-GB spektrumundan yararlanarak HOMO-LUMO optik bant enerji aralığının bulunması

Bileşiklerin UV-GB absorbanslarından yararlanarak bulunan deneysel absorbans değerleri ve HOMO-LUMO bant enerji aralıkları Tablo 7.1-7.9'te verilmiştir.

Tablo 7.2. M1 bileşiğinin deneysel UV-GB absorbansları ve HOMO-LUMO bant enerjileri

Çözücü	$\lambda_{\max}$ (nm)	Eg* (eV)
Asetonitril	336	3,69
Dimetil sülfoksit	339	3,66
Etanol	333	3,72
Kloroform	339	3,66
n-Hekzan	336	3,69

Eg*: HOMO-LUMO bant enerji aralığı, $\lambda_{\max}$: UV-GB absorbans değeri

Tablo 7.3. M2 bileşiğinin deneysel UV-GB absorbansları ve HOMO-LUMO bant enerjileri

Çözücü	$\lambda_{\max}$ (nm)	Eg* (eV)
Asetonitril	337	3,68
Dimetil sülfoksit	361	3,43
Etanol	338	3,67
Kloroform	337	3,68
n-Hekzan	337	3,68

Eg*: HOMO-LUMO bant enerji aralığı, $\lambda_{\max}$: UV-GB absorbans değeri

Tablo 7.4. M3 bileşiğinin deneysel UV-GB absorbansları ve HOMO-LUMO bant enerjileri

Çözücü	$\lambda_{\max}$ (nm)	Eg* (eV)
Asetonitril	345	3,59
Dimetilsülfoksit	349	3,55
Etanol	340	3,65
Kloroform	342	3,62
n-Hekzan	346	3,58

Eg*: HOMO-LUMO bant enerji aralığı, $\lambda_{\max}$: UV-GB absorbans değeri

Tablo 7.5. M4 bileşiğinin deneysel UV-GB absorbansları ve HOMO-LUMO bant enerjileri

Çözücü	$\lambda_{\max}$ (nm)	Eg* (eV)
Asetonitril	337	3,68
Dimetil sülfoksit	337	3,68
Etanol	340	3,65
Kloroform	340	3,65
n-Hekzan	333	3,72

Eg*: HOMO-LUMO bant enerji aralığı, $\lambda_{\max}$: UV-GB absorbans değeri

Tablo 7.6. M5 bileşiğinin deneysel UV-GB absorbansları ve HOMO-LUMO bant enerjileri

Çözücü	$\lambda_{\max}$ (nm)	Eg* (eV)
Asetonitril	350	3,54
Dimetil sülfoksit	343	3,61
Etanol	337	3,68
Kloroform	342	3,62
n-Hekzan	341	3,64

Eg*: HOMO-LUMO bant enerji aralığı, $\lambda_{\max}$: UV-GB absorbans değeri

Tablo 7.7. M6 bileşiğinin deneysel UV-GB absorbansları ve HOMO-LUMO bant enerjileri

Çözücü	$\lambda_{\max}$ (nm)	Eg* (eV)
Asetonitril	336	3,69
Dimetil sülfoksit	343	3,61
Etanol	343	3,61
Kloroform	346	3,58
n-Hekzan	337	3,68

Eg*: HOMO-LUMO bant enerji aralığı, $\lambda_{\max}$: UV-GB absorbans değeri

Tablo 7.8. M7 bileşiğinin deneysel UV-GB absorpsanları ve HOMO-LUMO bant enerjileri

Çözücü	$\lambda_{\max}$ (nm)	Eg* (eV)
Asetonitril	338	3,67
Dimetil sülfoksit	339	3,66
Etanol	346	3,68
Kloroform	341	3,64
n-Hekzan	331	3,74

Eg*: HOMO-LUMO bant enerji aralığı, $\lambda_{\max}$: UV-GB absorpsan değeri

Tablo 7.9. M8 bileşiğinin deneysel UV-GB absorpsanları ve HOMO-LUMO bant enerjileri

Çözücü	$\lambda_{\max}$ (nm)	Eg* (eV)
Asetonitril	343	3,61
Dimetil sülfoksit	340	3,65
Etanol	346	3,58
Kloroform	345	3,59
n-Hekzan	336	3,69

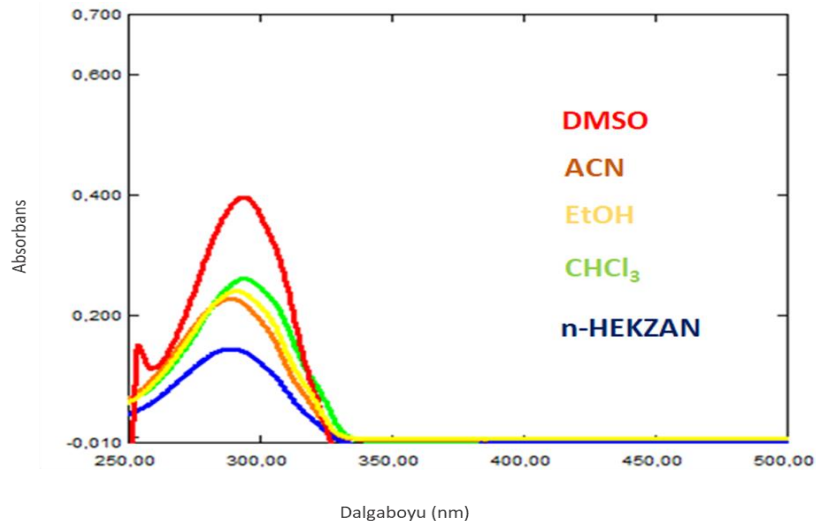
Eg*: HOMO-LUMO bant enerji aralığı, $\lambda_{\max}$: UV-GB absorpsan değeri

7.1.5. M1-M8 bileşiklerinin solvatokromizm çalışmaları

Solvatokromizm, farklı polariteye sahip çözücülerdeki kromofor grupların absorpsan spektrumlarındaki ($\lambda_{\max}$, şiddet, şekil) değişime verilen addır [104]. Furan sübstitüe konjuge triazol bileşiklerinin solvatokromik özelliklerini araştırmak için öncelikle bu bileşiklere uygun çözücüler seçilmiştir. Çözücü seçimi için ilk olarak, bileşiklerin çözünürlüğünün yüksek olması göz önüne alınmıştır. Ardından çözücülerin yüksek polariteden düşük polariteye dielektrik sabitlerine bakılmıştır. Yüksek dielektrik sabitin sahip çözücülerden düşük dielektrik sabitine sahip çözücülere doğru sıralama yapıldığında bu bileşikleri çözebilen 5 farklı çözücü ile çalışılması uygun görülmüştür. Literatür bilgisi ile yola çıkıldığında sistemde π - π^* konjugasyonu π - π^* soğurmasında (K

bandı) kırmızıya kaymaya neden olduğu bilinmektedir. Konjuge sistemlerde hem $\pi-\pi^*$ hem de $n-\pi^*$ soğurmasının da kırmızıya kayması muhtemeldir [105].

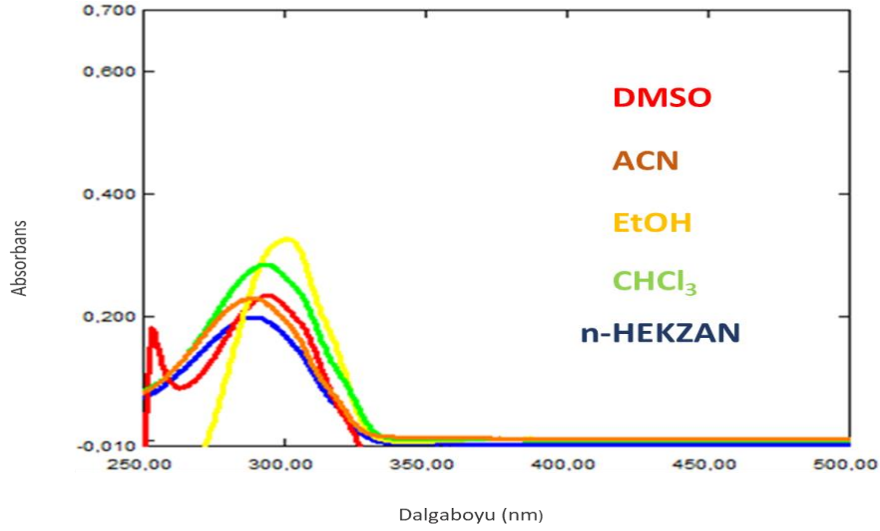
Oksokrom süstitüsüyonu ile kırmızıya kayma, heteroatomun ortaklanmamış çiftinin rezonans sonucu, π sisteminin bir parçası olması ile açıklanabilir. Konjügasyonun artmasıyla elektronlar bir üst enerji seviyesine çıkarken daha az enerjiye ihtiyaç duyarlar. Böylelikle soğurma daha yüksek dalga boyunda gözlenir. Ancak furan süstitüe konjuge triazol bileşiklerinin spektrofotometrik çalışmaları sonucu elde edilen absorbans spektrumlarında $\pi-\pi^*$ geçişlerinin belirgin olduğu bunun aksine $n-\pi^*$ geçişlerinin zayıf ya da hiç gözlenememesi göze çarpmaktadır. Buna göre her bir bileşik için solvatokromizm analizi bu bileşiklere ait spektrumların altında tartışılmıştır.



Şekil 7.15. M1 bileşiğinin solvatokromizm çalışması

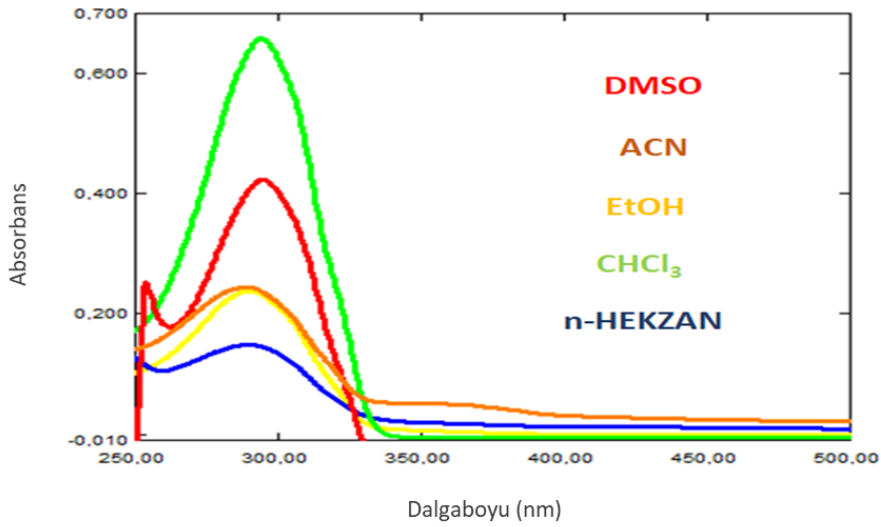
M1 bileşiğinin seçilen çözücüler içerisindeki absorbansları Şekil 7.15' de görülmektedir. Buna göre; en yüksek dalga boyundaki maksimum absorbans ($\lambda_{\max}$) kloroform çözücüsü içerisinde 294,06 nm'de gözlenirken, en düşük dalga boyundaki $\lambda_{\max}$: 289,27 nm'de asetonyril çözücüsü içerisinde olduğu görülmüştür. Bahsedilen iki çözücüye ait absorbans değerleri yaklaşık 4,8 nm'lik bir farka sahiptir. Polar çözücüler içerisinde analizi yapılan bir bileşiğin spktrumlarında daha yüksek dalga boyunda absorbans vermeleri beklenir. Bunun sebebi uyarılmış haldeki enerji düzeyinin düşmesi ve uyarılmış haldeki molekülün çözücü ile moleküller arası etkileşim kuvvetlerinin molekülü daha kararlı kılmasıdır. Ancak M1 bileşiğine ait absorbans spktrumuna bakıldığında asetonyril içerisindeki $\lambda_{\max}$ 'ın kloroformunkinden daha düşük olması

beklenmedik bir durumdur. Bunun sebebi şöyle açıklanabilir; temel haldeki molekül asetonitril ile daha kuvvetli moleküller arası etkileşim kurar, molekülün temel haldeki enerji düzeyi daha aşağı düşer ve bu durum molekülü daha kararlı kılar.



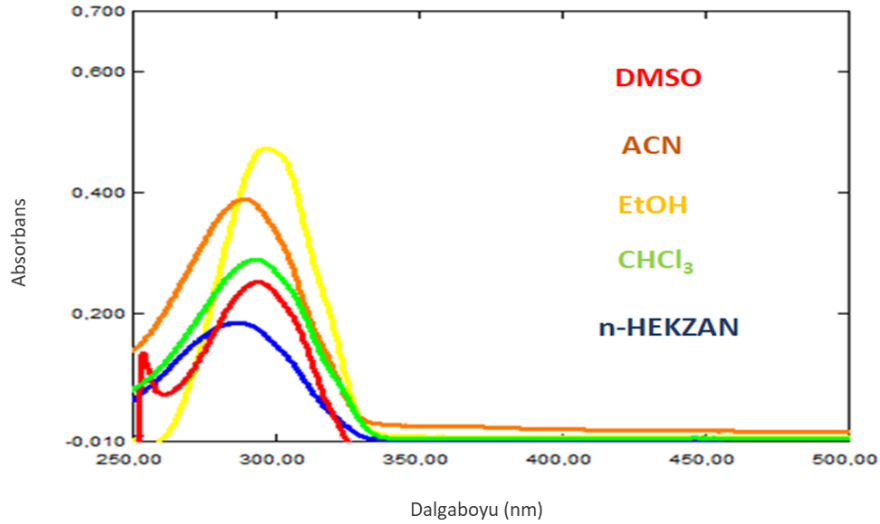
Şekil 7.16. M2 bileşiğinin solvatromizm çalışması

M2 bileşiğinin absorbans spektrumuna bakıldığında (Şekil.7.16) en düşük dalga boyunda gelen $\lambda_{\max}$: 288,85 nm'de ACN içerisinde kaydedilmiştir. M2'nin DMSO içerisinde alınan absorbans grafiğinde ise seçilen çözücüler arasında $\lambda_{\max}$: 294,48 nm'de gözlenmiştir. Bu iki $\lambda_{\max}$ değerleri arasında 5,6 nm'lik solvatokromizm gözlenmiştir.



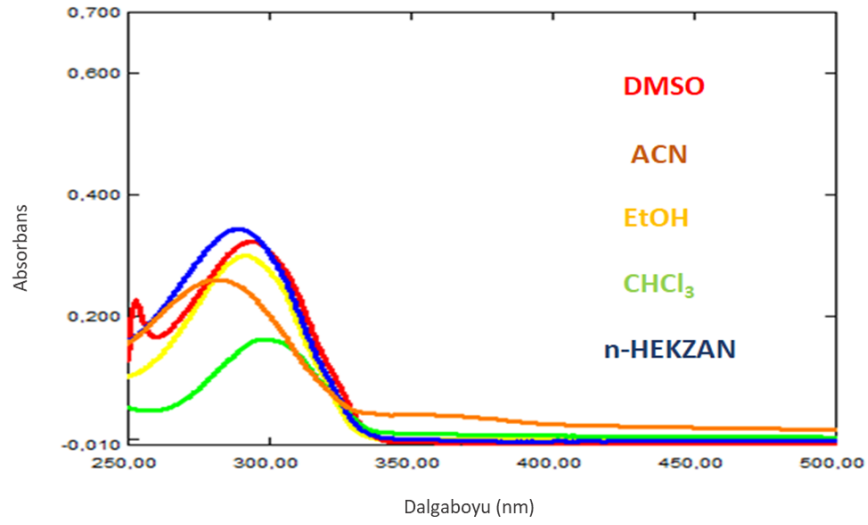
Şekil 7.17. M3 bileşiğinin solvatokromizm çalışması

M3 bileşiminin farklı çözücüler içerisinde kaydedilen absorbanlarına bakıldığında (Şekil 7.17) yine en düşük dalga boyunda $\lambda_{\max}$, ACN içerisinde 288,85 nm’de gözlenmiştir. M3’ün DMSO içerisinde alınan absorban grafiğinde ise $\lambda_{\max}$: 294,55 nm’de görülmüştür. Bu molekül için en belirgin solvatokromizm DMSO ve ACN içerisinde kaydedilen spektrumlar olup fark 5,7 nm’dir.



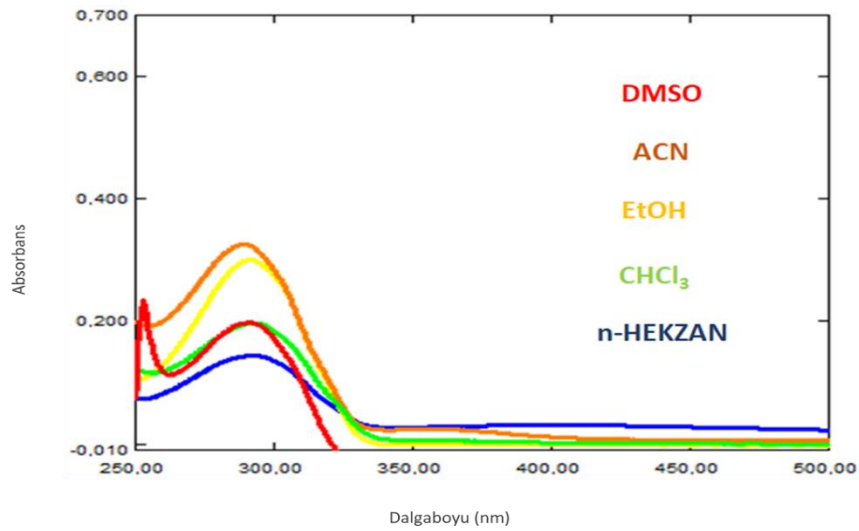
Şekil 7.18. M4 bileşiminin solvatokromizm çalışması

M4 bileşiminin spektrumları incelendiğinde (Şekil 7.18) EtOH içerisinde kaydedilen spektrumda en yüksek dalgaboyunda $\lambda_{\max}$: 297,02 nm’de gözlenmiştir. Çözücüler içerisinde en düşük dalga boyunda $\lambda_{\max}$ veren ise yine 288,86 nm ile ACN olmuştur. EtOH ve ACN çözücüler içerisinde kaydedilen spektrumların $\lambda_{\max}$ ’ları arasındaki fark 8,16 nm’dir. M2 molekülünden M4’e gelindiğinde solvatokromik kayma farkları artmaya başlamıştır. Ancak söz konusu kaymaların kaydedildiği çözücüler değişim göstermektedir. M4 bileşiminde kaydedilen maksimum absorban EtOH’de olmasının sebebi H bağından ileri geldiği düşünülmektedir.



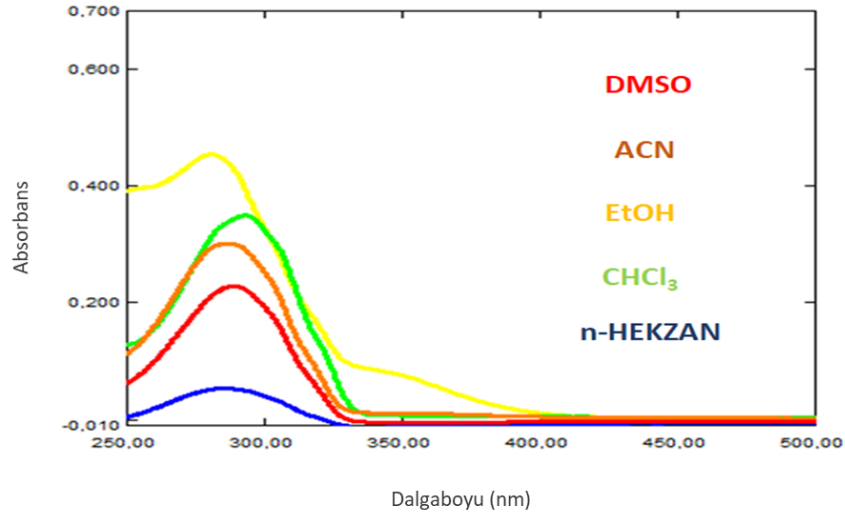
Şekil 7.19. M5 bileşiğinin solvatokromizm çalışması

M5 bileşiğinin absorban spektrumlarına bakıldığında (Şekil 7.19) en yüksek dalga boyunda $\lambda_{\max}$ veren çözücü CHCl_3 iken en düşük dalga boyunda $\lambda_{\max}$ veren ise ACN olmuştur. Değerler sırasıyla 298,87 nm ve 281,44 nm'dir. Arada 17,43 nm'lik bir farkın olduğu görülmüştür. Bunun sebebi M5 molekülünün iyot sübtitüe olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. İyot atomu, kloroform çözücüsü ile gerçekleştirdiği etkileşim M5 bileşiğinin uyarılmış haldeki enerji düzeyini kararlı kılmıştır. Böylelikle daha küçük enerjili geçişler söz konusudur.



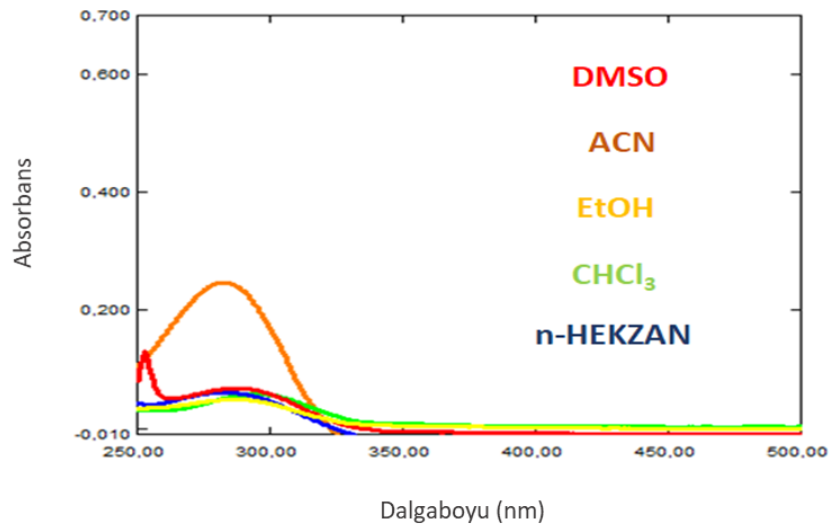
Şekil 7.20. M6 bileşiğinin solvatokromizm çalışması

M6 bileşiğinin spektrumları incelendiğinde (Şekil 7.20), CHCl_3 ve ACN çözücülerinin maksimum absorbansları arasında 2,7 nm'lik küçük bir fark gözlenmiştir. Bu bileşiğe ait tüm spektrumlarda görülüyor ki çözücü ile molekül arasında gerçekleşen etkileşimler birbirine çok benzerdir. Bu sebeple seçilen çözücüler M6 bileşiği üzerine solvatokromik etkiye sahip değildir.



Şekil 7.21. M7 bileşiğinin solvatokromizm çalışması

M7 bileşiğine gelindiğinde (Şekil 7.21) CHCl_3 içerisinde λ_{max} : 293,04 nm iken EtOH içerisinde λ_{max} : 281,03 nm'de gelmiştir. Bu iki çözücünün λ_{max} 'ları arasındaki kayma 12,01 nm'dir.



Şekil 7.22. M8 bileşiğinin solvatokromizm çalışması

M8 bileşiğinde (Şekil 7.22) bulunan nitro grubundaki oksijenler ile EtOH molekülündeki hidrojenlerin H bağı yapması ve bunun sonucu olarak EtOH içerisinde kaydedilen spektrumun maksimum absorbandsında kırmızıya kayması yani yüksek dalga boyunda absorbands vermesi beklenirdi. Ancak M8 maddesinin spktrumları incelendiğinde CHCl₃ içerisinde 294,33 nm’de gelen maksimum absorbands, n-hekzan içerisinde 281,69 nm’ye kaymıştır. Bu kayma yaklaşık 13 nm dir.

7.2. Teoriksel Sonuçlar

7.2.1. M1-M8 bileşiklerin molekül optimizasyonu

Tez süresince çalışılan bileşikler CS Chemoffice Professional 15.0 yazılım paketleri (ChemDraw, CheM3D) kullanılarak çizildi ve MM2 kuvvet alanı ile bileşikler minimize edildi. Yapılan işlemler sonucunda bileşiklerin en düşük enerjili formları seçildi. (Tablo 7.10)

Tablo 7.10. M1-M8 bileşiklerinin konformasyon enerjileri

Bileşik	Konformasyon Enerjileri (kcal/mol)	Bileşik	Konformasyon Enerjileri (kcal/mol)
M1	64,9967	M5	65,2240
M2	64,8474	M6	64,7515
M3	65,0732	M7	70,6175
M4	64,5822	M8	78,4339

Molekülün en düşük enerjili konformasyonu belirlendikten sonra gaz fazında optimizasyonu sırasıyla AM1, PM3, PM6 yarı deneysel method ve son olarak B3LYP/6-31G (d,p) DFT methodu işlemleri yapılmıştır. Optimizasyon hesaplamaları için B3LYP/6-31G (d,p) yöntemi kullanılarak oluşturulan giriş (input) komutu aşağıda verilmiştir.

```
# opt rb3lyp/6-31g (d,p) guess=save geom=connectivity
```

Yapısında iyot içeren M6 kodlu bileşik için diğerlerinden farklı olarak B3LYP/LanL2DZ DFT methodu izlendi. M6 için oluşturulan giriş (input) komutu ise aşağıda verilmiştir.

```
# opt rb3lyp/lanl2dz guess=save geom=connectivity
```

Gaz fazında seçilen moleküllerin hesaplama işlemi tamamlandıktan sonra deneysel ortamda iyi çözüneceği düşünülen 5 farklı çözücü seçilerek aynı işlemler takip edilerek yeniden hesaplanmıştır.

7.2.2. M1-M8 bileşiklerinin frekans hesaplamaları

Çalışılan moleküllerin optimizasyon hesaplamalarının ardından gaz fazında frekans hesaplamaları B3LYP/6-31G (d, p) modeli seçilerek yapılmıştır. Frekans hesaplamaları için B3LYP/6-31G (d, p) ve iyot için B3LYP/LanL2DZ yöntemi kullanılarak oluşturulan giriş (input) komutu aşağıda verilmiştir.

```
# freq=noraMan rb3lyp/6-31g(d,p) guess=save geom=connectivity pop=full
```

```
# freq=noraMan rb3lyp/lanl2dz guess=save geom=connectivity pop=full
```

Gaz fazındaki hesaplamaları takiben seçilen çözücüler ile frekans hesaplamalarının verileri aynı yöntemler kullanılarak hesaplandı. Optimizasyon ve frekans hesaplamaları çıkış (output) dosyasından sentezlenen bileşiklerin teorik olarak serbest enerji değerleri ve dipol momentleri elde edilmiştir (Tablo 7.11-7.18).

Tablo 7.11. M1 bileşiğinin gaz fazı ve çözücüler içerisindeki hesaplanan Elektronik ve Termal Serbest Enerji (ΔG) ve dipol momentleri

Çözücü	ΔG (kcal/mol)	Dipol Moment (Debye)
Gaz	-584076,23	5,1529
Asetonitril	-584084,80	6,9475
Dimetil sülfoksit	-584084,86	6,9649
Etanol	-584084,67	6,916
Kloroform	-584082,92	6,5045
n-Hekzan	-584079,99	5,8716

Tablo 7.12. M2 bileşiğinin gaz fazı ve çözücüler içerisindeki hesaplanan Elektronik ve Termal Serbest Enerji (ΔG) ve dipol momentleri

Çözücü	ΔG (kcal/mol)	Dipol Moment (Debye)
Gaz	-608735,37	5,6265
Asetonitril	-608743,99	7,5384
Dimetil sülfoksit	-608744,06	7,5567
Etanol	-608742,90	7,5071
Kloroform	-608742,10	7,0692
n-Hekzan	-608739,14	6,3953

Tablo 7.13. M3 bileşiğinin gaz fazı ve çözücüler içerisindeki hesaplanan Elektronik ve Termal Serbest Enerji (ΔG) ve dipol momentleri

Çözücü	ΔG (kcal/mol)	Dipol Moment (Debye)
Gaz	-872483,17	3,1796
Asetonitril	-872491,64	4,5110
Dimetil sülfoksit	-872491,70	4,5242
Etanol	-872491,51	4,4870
Kloroform	-872489,79	4,1747
n-Hekzan	-872486,89	3,7020

Tablo 7.14. M4 bileşiğinin gaz fazı ve çözücüler içerisindeki hesaplanan Elektronik ve Termal Serbest Enerji (ΔG) ve dipol momentleri

Çözücü	ΔG (kcal/mol)	Dipol Moment (Debye)
Gaz	-646350,79	3,7381
Asetonitril	-646359,23	5,2474
Dimetil sülfoksit	-646359,30	5,2622
Etanol	-646359,10	5,2205
Kloroform	-646357,39	4,8696
n-Hekzan	-646354,50	4,3346

Tablo 7.15. M5 bileşiğinin gaz fazı ve çözücüler içerisindeki hesaplanan Elektronik ve Termal Serbest Enerji (ΔG) ve dipol momentleri

Çözücü	ΔG (kcal/mol)	Dipol Moment (Debye)
Gaz	-2197477,06	3,3292
Asetonitril	-2197485,44	4,6816
Dimetil sülfoksit	-2197485,51	4,6949
Etanol	-2197485,31	4,6572
Kloroform	-2197483,60	4,3406
n-Hekzan	-2197480,71	3,8615

Tablo 7.16. M6 bileşiğinin gaz fazı ve çözücüler içerisindeki hesaplanan Elektronik ve Termal Serbest Enerji (ΔG) ve dipol momentleri

Çözücü	ΔG (kcal/mol)	Dipol Moment (Debye)
Gaz	-590727,65	3,4651
Asetonitril	-590739,26	4,9678
Dimetil sülfoksit	-590739,37	4,9844
Etanol	-590739,08	4,9380
Kloroform	-590736,90	4,5306
n-Hekzan	-590732,84	4,0253

Tablo 7.17. M7 bileşiğinin gaz fazı ve çözücüler içerisindeki hesaplanan Elektronik ve Termal Serbest Enerji (ΔG) ve dipol momentleri

Çözücü	ΔG (kcal/mol)	Dipol Moment (Debye)
Gaz	-655923,99	6,0681
Asetonitril	-647588,32	7,9642
Dimetil sülfoksit	-655934,21	8,0176
Etanol	-655933,98	7,9659
Kloroform	-655931,87	7,5286
n-Hekzan	-655928,39	6,8484

Tablo 7.18. M8 bileşiğinin gaz fazı ve çözücüler içerisindeki hesaplanan Elektronik ve Termal Serbest Enerji (ΔG) ve dipol momentleri

Çözücü	ΔG (kcal/mol)	Dipol Moment (Debye)
Gaz	-712401,75	0,1699
Asetonitril	-712412,14	0,9919
Dimetil sülfoksit	-712412,22	1,0007
Etanol	-703242,78	3,0952
Kloroform	-712409,88	0,7711
n-Hekzan	-712406,24	0,4743

Hesaplamaları yapılan tez bileşiklerinin titreşim frekans değerleri frekans çıkış (output) dosyasından elde edilmiştir (Tablo 7.19).

Tablo 7.19. M1-M8 bileşiklerinin hesaplanan titreşim frekansları

Hesaplanan Titreşim Frekansları (cm ⁻¹)							
M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8
3263	3266	3269	3266	3266	3291	3268	3267
3206	3183	1650	3213	3213	3230	3208	1665
1650	3108	1537	1664	1650	1652	3155	1620
1545	3040	1421	1557	1537	1521	3084	1546
1504	1557	1326	1423	1421	1454	3018	1397
1420	1504	1260	1281	1260	1412	1670	1260
1260	1421	1109	1177	1091	1295	1560	1112
1109	1260	1034	1112	1034	1238	1426	1038
1035	1108	915	1040	915	1016	1295	919
915	1037	835	918	935	877	1040	865
829	915	743	844	743	763	918	746
743	829	630	740	633	637	832	624
636	743	543	627	508	493	743	
	633					630	

B3LYP/6-31G (d,p) yöntemiyle hesaplanan titreşim frekansı değerleri ile deneysel IR spektrumundan elde edilen değerler birbiri ile uyum göstermektedir. Tez bileşiklerinin IR spektrum sonuçları incelendiğinde benzen halkası üzerinde bulunan aromatik C-H gerilmeleri için 3018-3291 cm^{-1} aralığında gerilme frekansı vermiştir. 1295 cm^{-1} görülen titreşim frekansı -OCH₃ fonksiyonel grubuna aittir. Alifatik bileşiklerde C-H gerilme titreşimleri 3000 cm^{-1} in biraz altında gözlenmiştir. C-N- aromatik heterosiklik titreşim gerilmeleri 1000-1300 cm^{-1} arasında gelen titreşim bantlarıdır. 1450-1650 cm^{-1} de ve 1300-1390 cm^{-1} de iki şiddetli pik soğurma -NO₂ grubunu gösterir. 1600-1650 cm^{-1} arasındaki zayıf ya da orta şiddette görülen titreşim bandı yapıda bulunan -C=C- gerilmelerine aittir. 1500-1675 cm^{-1} aralığında gelen titreşim frekansı aromatik -C=N- bant gerilmesine aittir. Halojen bağlı gruplar için esneme titreşimleri 600-1400 cm^{-1} aralığında titreşim frekansı vermiştir.

7.2.3. M1-M8 bileşiklerinin Mulliken atomik yük hesaplamaları

Mulliken atomik yükleri matematiksel yapılarıdır ve kullanılan baz setine göre belirlenmiştir. Mulliken atomik yükler, yapılan hesaplamalardan kısmi atomik yüklerin tahmin edilmesi için bir yol gösterir ve moleküler yük dağılımına bir yaklaşım sağlar. Mulliken atomik yük değerleri frekans hesaplamalarının çıktı (output) dosyalarından elde edilir [106].

M1-M8 moleküllerinin Mulliken atomik yüklerine bakıldığında (EK-31-38) bu bileşiklerdeki furan halkalarının 3. ve 4. konumlarında elektron yoğunluğunun diğer karbonlara göre biraz daha fazla olduğu görülmektedir. Furan halkasının 2. ve 5. karbonlarının elektronegatif oksijen atomuna bağlı olmasından dolayı bu konumlardaki elektron yoğunluğunun az olması beklenen bir durumdur. Oksijen atomu ile 2. karbon arasındaki kısmi yük dağılımı düşünüldüğünde 2. konumdaki karbonun pozitif yüklenmesi söz konusudur. Hesaplanan sınır orbitallerinin elektron yoğunluklarına bakıldığında elektronların furan-triazol-furan halkaları boyunca delokalize olduğu görülmektedir. Mulliken atomik yüklere dönüldüğünde ise, triazol halkasının 1. konumundan bağlı benzen halkasının 17, 18, 20, 21. karbonlarının üzerinde de elektron yoğunluğu gözlenmektedir. Hesaplanan sınır orbitalleri ile karşılaştırıldığında yük transferinin sadece M8 bileşiğinde gerçekleştiği görülmektedir.

7.2.4. M1-M8 bileşiklerinin uyarılma enerjisi hesaplamaları (UV-GB)

Tez boyunca çalışılan moleküller gaz fazı ve çözücü içerisindeki uyarılma enerjisi hesaplamaları frekans çıktı (output) dosyası üzerinden gerçekleştirildi. Gaz fazında uyarılma enerji hesabı için oluşturulan giriş komutu aşağıda yer almaktadır.

```
#p td rb3lyp/6-31g(d,p) guess=save geom=connectivity
```

```
#p td rb3lyp/lanl2dz guess=save geom=connectivity
```

Uyarılma enerjisi hesaplamaları çıkış (out) dosyasından HOMO-LUMO bant enerji aralıkları ve UV-GB spektrumları elde edilmiştir (Tablo 7.8-7.35).

Tablo 7.20. M1 bileşiğinin hesaplanan UV-GB absorbansları ve HOMO-LUMO bant enerjileri

Çözücü	$\lambda_{\max}$ (nm)	Eg* (eV)
Gaz	307,26	4,0351
Asetonitril	314,26	3,9453
Dimetil sülfoksit	315,46	3,9303
Etanol	314,58	3,9413
Kloroform	316,31	3,9197
n-Hekzan	315,92	3,9246

Eg*: HOMO-LUMO bant enerji aralığı, $\lambda_{\max}$: UV-GB absorbans değeri

Tablo 7.21. M2 bileşiğinin hesaplanan UV-GB absorbansları ve HOMO-LUMO bant enerjileri

Çözücü	$\lambda_{\max}$ (nm)	Eg* (eV)
Gaz	307,15	4,0366
Asetonitril	314,07	3,9477
Dimetil sülfoksit	315,25	3,9329
Etanol	314,37	3,9439
Kloroform	316,09	3,9224
n-Hekzan	315,73	3,9269

Eg*: HOMO-LUMO bant enerji aralığı, $\lambda_{\max}$: UV-GB absorbans değeri

Tablo 7.22. M3 bileşiğinin hesaplanan UV-GB absorpsanları ve HOMO-LUMO bant enerjileri

Çözücü	$\lambda_{\max}$ (nm)	Eg* (eV)
Gaz	307,97	4,0258
Asetonitril	315,02	3,9358
Dimetil sülfoksit	316,22	3,9209
Etanol	315,34	3,9318
Kloroform	317,09	3,9100
n-Hekzan	316,68	3,9151

Eg*: HOMO-LUMO bant enerji aralığı, $\lambda_{\max}$: UV-GB absorpsan değeri

Tablo 7.23. M4 bileşiğinin hesaplanan UV-GB absorpsanları ve HOMO-LUMO bant enerjileri

Çözücü	$\lambda_{\max}$ (nm)	Eg* (eV)
Gaz	307,73	4,0290
Asetonitril	314,69	3,9399
Dimetil sülfoksit	315,88	3,9250
Etanol	315,01	3,9359
Kloroform	316,75	3,9143
n-Hekzan	316,38	3,9188

Eg*: HOMO-LUMO bant enerji aralığı, $\lambda_{\max}$: UV-GB absorpsan değeri

Tablo 7.24. M5 bileşiğinin hesaplanan UV-GB absorpsanları ve HOMO-LUMO bant enerjileri

Çözücü	$\lambda_{\max}$ (nm)	Eg* (eV)
Gaz	307,86	4,0273
Asetonitril	315,02	3,9358
Dimetil sülfoksit	316,22	3,9209
Etanol	315,34	3,9318
Kloroform	317,10	3,9100
n-Hekzan	316,67	3,9153

Eg*: HOMO-LUMO bant enerji aralığı, $\lambda_{\max}$: UV-GB absorpsan değeri

Tablo 7.25. M6 bileşiminin hesaplanan UV-GB absorbansları ve HOMO-LUMO bant enerjileri

Çözücü	$\lambda_{\max}$ (nm)	Eg* (eV)
Gaz	314,98	3,9363
Asetonitril	318,98	3,8868
Dimetil sülfoksit	320,08	3,8735
Etanol	319,46	3,8810
Kloroform	324,67	3,8188
n-Hekzan	324,22	3,8241

Eg*: HOMO-LUMO bant enerji aralığı, $\lambda_{\max}$: UV-GB absorbans değeri

Tablo 7.26. M7 bileşiminin hesaplanan UV-GB absorbansları ve HOMO-LUMO bant enerjileri

Çözücü	$\lambda_{\max}$ (nm)	Eg* (eV)
Gaz	306,96	4,0390
Asetonitril	279,18	4,4410
Dimetil sülfoksit	315,18	3,9338
Etanol	314,31	3,9447
Kloroform	315,97	3,9239
n-Hekzan	315,57	3,9288

Eg*: HOMO-LUMO bant enerji aralığı, $\lambda_{\max}$: UV-GB absorbans değeri

Tablo 7.27. M8 bileşiminin hesaplanan UV-GB absorbansları ve HOMO-LUMO bant enerjileri

Çözücü	$\lambda_{\max}$ (nm)	Eg* (eV)
Gaz	519,88	2,3849
Asetonitril	519,82	2,3851
Dimetil sülfoksit	519,79	2,3853
Etanol	370,64	3,3451
Kloroform	520,36	2,3827
n-Hekzan	520,58	2,3817

Eg*: HOMO-LUMO bant enerji aralığı, $\lambda_{\max}$: UV-GB absorbans değeri

7.2.1. M1-M8 bileşiklerinin UV-GB absorbansları ve HOMO-LUMO bant enerji aralıklarının deneysel ve teorik olarak karşılaştırılması

Bileşiklerin UV absorbanslarından yararlanarak bulunan ve teorik olarak hesaplanan bant enerji aralıkları Tablo 7.36'da verilmiştir.

Tablo 7.28. M1-M8 bileşiklerinin hesaplanan (B3LYP/ 6-31 G (d,p)) ve deneysel olarak bulunan HOMO-LUMO bant enerji aralığı

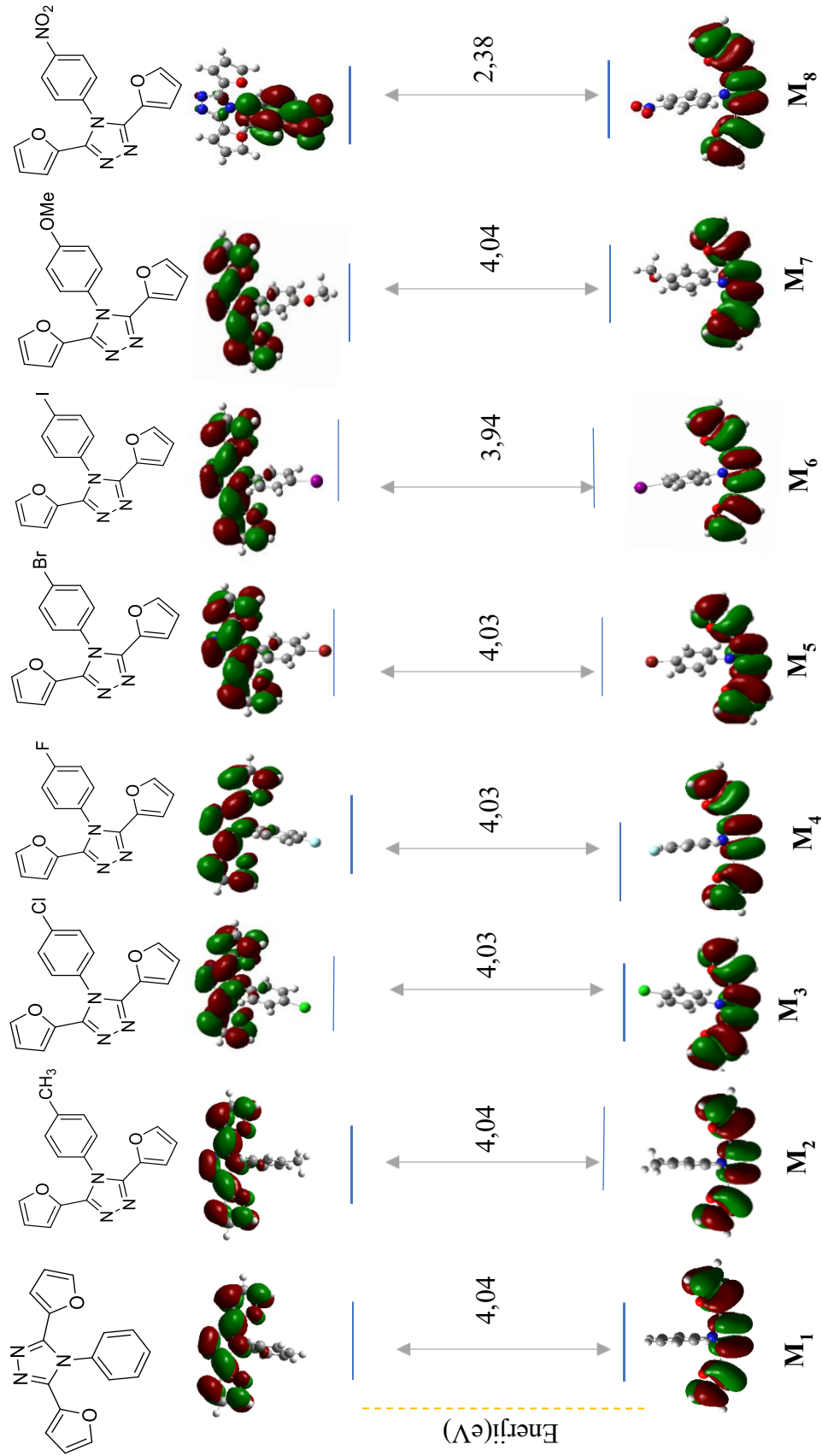
Çözücü	E _g [*] (eV)	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8
ACN	E _g [*] (eV) -Deneysel	3,69	3,68	3,59	3,68	3,54	3,69	3,67	3,61
	E _g [*] (eV) -Hesaplanan	3,94	3,95	3,94	3,94	3,94	3,89	4,44	2,39
DMSO	E _g [*] (eV) -Deneysel	3,66	3,43	3,55	3,68	3,61	3,61	3,66	3,65
	E _g [*] (eV) -Hesaplanan	3,93	3,93	3,92	3,92	3,92	3,87	3,93	2,39
EtOH	E _g [*] (eV) -Deneysel	3,72	3,67	3,65	3,65	3,68	3,61	3,68	3,58
	E _g [*] (eV) -Hesaplanan	3,94	3,94	3,93	3,94	3,93	3,88	3,94	3,35
CHCl ₃	E _g [*] (eV) -Deneysel	3,66	3,68	3,62	3,65	3,62	3,58	3,64	3,59
	E _g [*] (eV) -Hesaplanan	3,92	3,92	3,91	3,91	3,91	3,81	3,92	2,38
n-Hekzan	E _g [*] (eV) -Deneysel	3,69	3,68	3,58	3,72	3,64	3,68	3,74	3,69
	E _g [*] (eV) -Hesaplanan	3,92	3,93	3,92	3,92	3,92	3,82	3,93	2,38

Teorik olarak B3LYP/ 6-31 G (d,p) yöntemiyle hesaplanan HOMO-LUMO enerji aralıkları ile UV-GB absorbans sonuçlarından yararlanılarak bulunan enerji değerleri uyum göstermektedir. Bilgisayar destekli kimyasal hesaplamalarda uyarılmış enerji hesaplamalarının verdiği sonuçlar deneysel sonuçlar ile birebir örtüşmeyebilir. Bu tür hesaplamaların değerlendirilmesinde bileşik serilerinin verilerindeki artış ya da azalışların anlamlı olmasına bakılmalıdır.

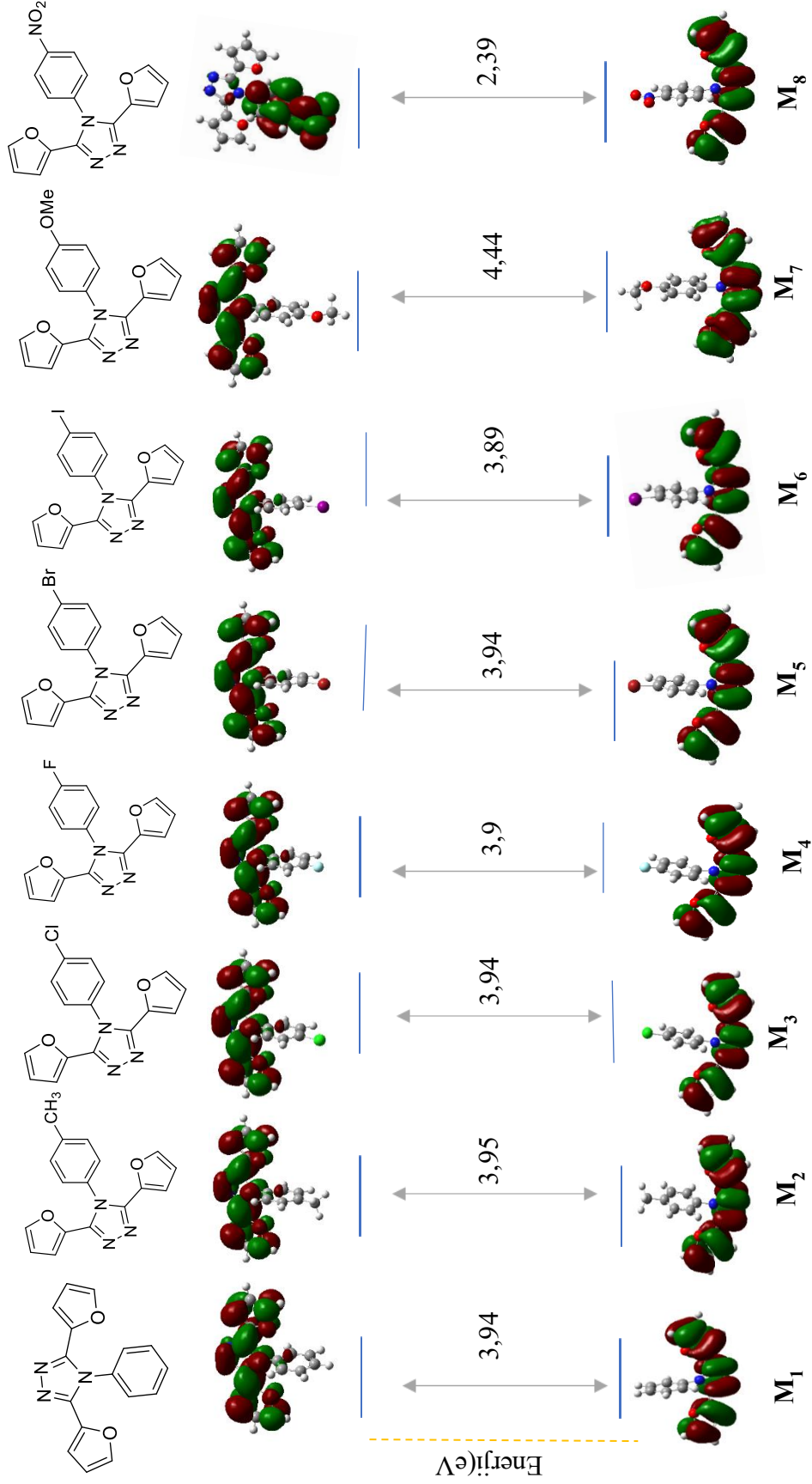
Tablo 7.29. M1-M8 bileşiklerinin hesaplanan (B3LYP/ 6-31 G (d,p)) ve deneysel olarak bulunan UV-GB absorbands değerleri

Çözücü	$\lambda_{\max}$ (nm)	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8
ACN	$\lambda_{\max}$ (nm) -Deneysel	336	337	345	337	350	336	338	343
	$\lambda_{\max}$ (nm)- Hesaplanan	314	314	315	315	315	319	279	520
DMSO	$\lambda_{\max}$ (nm) - Deneysel	339	361	349	337	343	343	339	340
	$\lambda_{\max}$ (nm)- Hesaplanan	315	315	316	316	316	320	315	520
EtOH	$\lambda_{\max}$ (nm) - Deneysel	333	338	340	340	337	343	346	346
	$\lambda_{\max}$ (nm)- Hesaplanan	315	314	315	315	315	319	314	371
CHCl ₃	$\lambda_{\max}$ (nm) - Deneysel	339	337	342	340	342	346	341	345
	$\lambda_{\max}$ (nm)- Hesaplanan	316	316	317	317	317	325	316	520
n-Hekzan	$\lambda_{\max}$ (nm) - Deneysel	336	337	346	333	341	337	331	336
	$\lambda_{\max}$ (nm)- Hesaplanan	316	316	317	316	317	324	316	521

Teorik olarak B3LYP/ 6-31 G (d,p) yöntemiyle hesaplanan HOMO-LUMO enerji aralıkları ile UV-GB absorbands sonuçlarından yararlanılarak bulunan $\lambda_{\max}$ (nm) değerleri uyum göstermektedir.



Şekil 7.23. M1-M8 bileşiklerinin gaz fazında hesaplanan HOMO-LUMO sınır orbitalleri ve bant enerji aralıkları



Şekil 7.24. M1-M8 bileşiklerinin ACN içerisinde hesaplanan HOMO-LUMO sınır orbitalleri ve bant enerji aralıkları

7.2.2. M1-M8 bileşiklerinin NMR hesaplamaları

M1-M8 bileşiklerinin NMR hesaplamaları frekans çıktı (output) dosyası üzerinden gerçekleştirildi. Gaz fazında NMR hesabı için oluşturulan giriş komutu aşağıda yer almaktadır.

```
# nmr=(giao,spinspin) rb3lyp/6-31g(d,p) geom=connectivity
```

```
# nmr=(giao,spinspin) rb3lyp/lanl2dz geom=connectivity
```

NMR hesaplamaları tez bileşikleri için gaz fazında, dimetil sülfoksit ve kloroform çözücüleri kullanılarak yapılmıştır. Çözücü seçimi yapılırken NMR cihazında kullanılabilecek türde çözücülerin olmasına dikkat edilmiştir.

M1-M8 bileşiklerinin hesaplanan ^1H -NMR sonuçları ve ^{13}C -NMR sonuçları Tablo 7.38- 7.53 arasında verilmiştir.

Tablo 7.30. M1 bileşiğinin hesaplanan ^1H -NMR sonuçları

	GAZ		DMSO		CHCl_3	
Atom No	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma
22	24,7546	7,843	24,466	8,1316	24,5346	8,063
23	25,3715	7,2261	25,1288	7,4688	25,1838	7,4138
24	24,2776	8,32	24,2754	8,3222	24,2703	8,3273
25	24,2776	8,32	24,2754	8,3222	24,2703	8,3273
26	25,3715	7,2261	25,1288	7,4688	25,1838	7,4138
27	24,7546	7,843	24,466	8,1316	24,5346	8,063
28	24,3639	8,2337	24,1984	8,3992	24,2294	8,3682
29	24,1862	8,4114	23,96	8,6376	24,0109	8,5867
30	24,1501	8,4475	23,8886	8,709	23,949	8,6486
31	24,1861	8,4115	23,96	8,6376	24,0109	8,5867
32	24,3636	8,234	24,1984	8,3992	24,2294	8,3682

Tablo 7.31. M1 bileşiğinin hesaplanan ^{13}C -NMR sonuçları

	GAZ		DMSO		CHCl_3	
Atom No	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma
1	56,4047	143,5806	53,7323	146,253	54,4211	145,5642
2	84,0046	115,9807	83,478	116,5073	83,6055	116,3798
3	83,6906	116,2947	82,8995	117,0858	83,0894	116,8959
4	51,6904	148,2949	53,0636	146,9217	52,6898	147,2955
6	48,8165	151,1688	47,5627	152,4226	47,87	152,1153
9	48,8165	151,1688	47,5627	152,4226	47,87	152,1153
11	51,6904	148,2949	53,0636	146,9217	52,6898	147,2955
12	83,6905	116,2948	82,8995	117,0858	83,0894	116,8959
13	84,0045	115,9808	83,478	116,5073	83,6055	116,3798
14	56,4048	143,5805	53,7324	146,2529	54,4211	145,5642
16	57,1216	142,8637	58,2418	141,7435	57,9436	142,0417
17	67,862	132,1233	68,0755	131,9098	67,9982	131,9871
18	68,1247	131,8606	67,1224	132,8629	67,3681	132,6172
19	68,4552	131,5301	66,8099	133,1754	67,2188	132,7665
20	68,1247	131,8606	67,1225	132,8628	67,3683	132,617
21	67,8613	132,124	68,076	131,9093	67,9982	131,9871

Tablo 7.32. M2 bileşiğinin hesaplanan ¹H-NMR sonuçları

	GAZ		DMSO		CHCl₃	
Atom No	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma
23	24,7385	7,8591	24,457	8,1406	24,5091	8,0885
24	25,366	7,2316	25,1315	7,4661	25,1796	7,418
25	24,2801	8,3175	24,287	8,3106	24,2757	8,3219
26	24,2865	8,3111	24,2808	8,3168	24,2819	8,3157
27	25,3738	7,2238	25,1237	7,4739	25,1875	7,4101
28	24,7538	7,8438	24,4378	8,1598	24,5273	8,0703
29	24,4617	8,1359	24,3153	8,2823	24,3442	8,2534
30	24,3802	8,2174	24,1623	8,4353	24,2156	8,382
31	24,3799	8,2177	24,1623	8,4353	24,2078	8,3898
32	24,4617	8,1359	24,3156	8,282	24,3399	8,2577
33	29,5297	3,0679	29,4132	3,1844	29,4554	3,1422
34	29,5282	3,0694	29,0406	3,557	29,4238	3,1738
35	29,1126	3,485	29,4129	3,1847	29,0575	3,5401

Tablo 7.33. M2 bileşğinin hesaplanan ¹³C-NMR sonuçları

	GASS		DMSO		CHCl ₃	
Atom No	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma
1	56,5657	143,4196	53,7884	146,1969	54,4821	145,5032
2	83,989	115,9963	83,5109	116,4744	83,6283	116,357
3	83,7668	116,2185	82,9709	117,0144	83,1672	116,8181
4	51,6202	148,3651	53,0041	146,9812	52,5982	147,3871
6	48,6999	151,2854	47,4994	152,4859	47,7374	152,2479
9	48,7713	151,214	47,4272	152,5581	47,8078	152,1775
11	51,6502	148,3351	52,9888	146,9965	52,6173	147,368
12	83,7638	116,2215	82,9687	117,0166	83,1677	116,8176
13	84,0081	115,9772	83,4975	116,4878	83,6431	116,3422
14	56,5513	143,434	53,7763	146,209	54,487	145,4983
16	59,6248	140,3605	60,9471	139,0382	60,6017	139,3836
17	67,9744	132,0109	68,3242	131,6611	68,2141	131,7712
18	67,3033	132,682	66,4881	133,4972	66,6869	133,2984
19	57,2436	142,7417	54,5253	145,46	55,1745	144,8108
20	67,3045	132,6808	66,4873	133,498	66,7038	133,2815
21	67,9754	132,0099	68,3241	131,6612	68,2073	131,778
22	169,4799	30,5054	169,801	30,1843	169,747	30,2383

Tablo 7.34. M3 bileşığının hesaplanan ^1H -NMR sonuçları

	GAZ		DMSO		CHCl_3	
Atom No	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma
23	24,7124	7,8852	24,4355	8,1621	24,5001	8,0975
24	25,3476	7,25	25,1231	7,4745	25,1735	7,4241
25	24,2741	8,3235	24,2805	8,3171	24,2731	8,3245
26	24,4629	8,1347	24,2304	8,3672	24,2788	8,3188
27	24,3481	8,2495	24,1353	8,4623	24,1817	8,4159
28	24,3481	8,2495	24,1353	8,4623	24,1817	8,4159
29	24,4629	8,1347	24,2304	8,3672	24,2788	8,3188
30	24,2741	8,3235	24,2805	8,3171	24,2731	8,3245
31	25,3476	7,25	25,1231	7,4745	25,1735	7,4241
32	24,7124	7,8852	24,4354	8,1622	24,5001	8,0975

Tablo 7.35. M3 bileşiğinin hesaplanan ^{13}C -NMR sonuçları

	GAZ		DMSO		CHCl_3	
Atom No	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma
1	56,1526	143,8327	53,5537	146,4316	54,2074	145,7779
2	83,7935	116,1918	83,4	116,5853	83,4931	116,4922
3	83,3689	116,6164	82,6985	117,2868	82,8488	117,1365
4	52,0845	147,9008	53,31	146,6753	52,9667	147,0186
6	48,9927	150,9926	47,732	152,2533	48,038	151,9473
9	48,9924	150,9929	47,732	152,2533	48,0382	151,9471
11	58,5775	141,4078	59,0789	140,9064	58,9272	141,0581
12	66,7611	133,2242	66,302	133,6833	66,3937	133,5916
13	67,3959	132,5894	66,7181	133,2672	66,8776	133,1077
14	52,1183	147,867	52,1487	147,8366	52,1621	147,8232
15	67,3959	132,5894	66,7179	133,2674	66,8777	133,1076
16	66,761	133,2243	66,3017	133,6836	66,3937	133,5916
17	718,7698	-518,7845	724,8066	-524,8213	723,5181	-523,5328
18	52,0845	147,9008	53,31	146,6753	52,9666	147,0187
19	83,3689	116,6164	82,6985	117,2868	82,8487	117,1366
20	83,7935	116,1918	83,4	116,5853	83,4932	116,4921
21	56,1525	143,8328	53,5536	146,4317	54,2076	145,7777

Tablo 7.36. *M4 bileşiminin hesaplanan ¹H-NMR sonuçları*

	GAZ		DMSO		CHCl ₃	
Atom No	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma
23	24,7018	7,8958	24,4162	8,1814	24,4832	8,1144
24	25,341	7,2566	25,1133	7,4843	25,1649	7,4327
25	24,2608	8,3368	24,2689	8,3287	24,2614	8,3362
26	24,3621	8,2355	24,1539	8,4437	24,1964	8,4012
27	24,5962	8,0014	24,3658	8,2318	24,4163	8,1813
28	24,5962	8,0014	24,3658	8,2318	24,4163	8,1813
29	24,3621	8,2355	24,1539	8,4437	24,1964	8,4012
30	24,2608	8,3368	24,2689	8,3287	24,2614	8,3362
31	25,341	7,2566	25,1133	7,4843	25,1649	7,4327
32	24,7018	7,8958	24,4162	8,1814	24,4832	8,1144

Tablo 7.37. M4 bileşiğinin hesaplanan ^{13}C -NMR sonuçları

	GAZ		DMSO		CHCl_3	
Atom No	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma
1	56,2857	143,6996	53,6173	146,368	54,2869	145,6984
2	83,8311	116,1542	83,4331	116,5522	83,5338	116,4515
3	83,4544	116,5309	82,7728	117,2125	82,9332	117,0521
4	51,8738	148,1115	53,1432	146,8421	52,7847	147,2006
6	48,7726	151,2127	47,5039	152,4814	47,8124	152,1729
9	48,7726	151,2127	47,5039	152,4814	47,8124	152,1729
11	61,7504	138,2349	62,4604	137,5249	62,2583	137,727
12	65,8684	134,1169	65,5873	134,398	65,6341	134,3512
13	79,9806	120,0047	79,2115	120,7738	79,3984	120,5869
14	32,8993	167,086	32,4809	167,5044	32,5858	167,3995
15	79,9808	120,0045	79,2116	120,7737	79,3984	120,5869
16	65,8686	134,1167	65,5873	134,398	65,6342	134,3511
18	51,8739	148,1114	53,143	146,8423	52,7848	147,2005
19	83,4545	116,5308	82,7728	117,2125	82,9332	117,0521
20	83,8312	116,1541	83,4331	116,5522	83,5338	116,4515
21	56,2857	143,6996	53,6172	146,3681	54,2869	145,6984

Tablo 7.38. M5 bileşiğinin hesaplanan ^1H -NMR sonuçları

	GAZ		DMSO		CHCl_3	
Atom No	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma
23	24,6955	7,9021	24,4233	8,1743	24,4878	8,1098
24	25,3462	7,2514	25,1181	7,4795	25,1687	7,4289
25	24,274	8,3236	24,2768	8,3208	24,2697	8,3279
26	24,274	8,3236	24,2768	8,3208	24,2697	8,3279
27	25,3462	7,2514	25,1181	7,4795	25,1687	7,4289
28	24,6955	7,9021	24,4233	8,1743	24,4878	8,1098
29	24,4765	8,1211	24,2458	8,3518	24,2938	8,3038
30	24,2536	8,344	24,0555	8,5421	24,0987	8,4989
31	24,2536	8,344	24,0555	8,5421	24,0987	8,4989
32	24,4764	8,1212	24,2458	8,3518	24,2938	8,3038

Tablo 7.39. M5 bileşiğinin hesaplanan ^{13}C -NMR sonuçları

	GAZ		DMSO		CHCl_3	
Atom No	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma
1	56,1099	143,8754	53,5415	146,4438	54,196	145,7893
2	83,8201	116,1652	83,3934	116,5919	83,4881	116,4972
3	83,3972	116,5881	82,6942	117,2911	82,8453	117,14
4	52,048	147,9373	53,3111	146,6742	52,9679	147,0174
6	48,9947	150,9906	47,7409	152,2444	48,0465	151,9388
9	48,9949	150,9904	47,7409	152,2444	48,0468	151,9385
11	52,048	147,9373	53,3112	146,6741	52,9681	147,0172
12	83,3972	116,5881	82,6942	117,2911	82,8452	117,1401
13	83,8201	116,1652	83,3934	116,5919	83,4879	116,4974
14	56,1099	143,8754	53,5415	146,4438	54,1959	145,7894
16	58,0546	141,9307	58,6058	141,3795	58,447	141,5383
17	66,6705	133,3148	66,2325	133,7528	66,3214	133,6639
18	64,5663	135,419	63,9198	136,0655	64,0721	135,9132
19	53,2615	146,7238	53,2245	146,7608	53,25	146,7353
20	64,5664	135,4189	63,9197	136,0656	64,072	135,9133
21	66,6706	133,3147	66,2323	133,753	66,3215	133,6638

Tablo 7.40. M6 bileşiğinin hesaplanan ^1H -NMR sonuçları

	GAZ		DMSO		CHCl_3	
Atom No	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma
23	25,1761	7,4215	24,8062	7,7914	24,9105	7,6871
24	25,8694	6,7282	25,5185	7,0791	25,5971	7,0005
25	24,8100	7,7876	24,8232	7,7744	24,7902	7,8074
26	24,8100	7,7876	24,8232	7,7744	24,7902	7,8074
27	25,8694	6,7282	25,5185	7,0791	25,5971	7,0005
28	25,1761	7,4215	24,8062	7,7914	24,9105	7,6871
29	25,0149	7,5827	24,7360	7,8616	24,7743	7,8233
30	24,7160	7,8816	24,4516	8,1460	24,4976	8,1000
31	24,7160	7,8816	24,4516	8,1460	24,4977	8,0999
32	25,0149	7,5827	24,7360	7,8616	24,7746	7,8230

Tablo 7.41. M6 bileşığının hesaplanan ¹³C-NMR sonuçları

	GAZ		DMSO		CHCl ₃	
Atom No	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma
1	41,4394	158,5459	38,1588	161,8265	39,1889	160,7964
2	77,9765	122,0088	77,0382	122,9471	77,2880	122,6973
3	76,4374	123,5479	74,7955	125,1898	75,4869	124,4984
4	39,4912	160,4941	41,0028	158,9825	40,4712	159,5141
6	35,3253	164,6600	33,9184	166,0669	34,4424	165,5429
9	35,3253	164,6600	33,9183	166,0670	34,4421	165,5432
11	39,4912	160,4941	41,0028	158,9825	40,4713	159,5140
12	76,4374	123,5479	74,7956	125,1897	75,4869	124,4984
13	77,9763	122,0090	77,0382	122,9471	77,2879	122,6974
14	41,4393	158,5460	38,1588	161,8265	39,1889	160,7964
16	50,2218	149,7635	50,7957	149,1896	50,3595	149,6258
17	58,1148	141,8705	57,9384	142,0469	57,8369	142,1484
18	52,2017	147,7836	51,3520	148,6333	51,5631	148,4222
19	43,7784	156,2069	43,2884	156,6969	43,4368	156,5485
20	52,2016	147,7837	51,3519	148,6334	51,5631	148,4222
21	58,1150	141,8703	57,9386	142,0467	57,8408	142,1445

Tablo 7.42. M7 bileşiğinin hesaplanan ¹H-NMR sonuçları

	GAZ		DMSO		CHCl ₃	
Atom No	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma
24	24,7205	7,8771	24,4229	8,1747	24,4932	8,1044
25	25,3718	7,2258	25,1238	7,4738	25,1804	7,4172
26	24,2906	8,307	24,2869	8,3107	24,2826	8,315
27	24,2906	8,307	24,2869	8,3107	24,2826	8,315
28	25,3718	7,2258	25,1238	7,4738	25,1804	7,4172
29	24,7205	7,8771	24,423	8,1746	24,4932	8,1044
30	24,3922	8,2054	24,2753	8,3223	24,287	8,3106
31	24,6826	7,915	24,6088	7,9888	24,6194	7,9782
32	25,0214	7,5762	24,6826	7,915	24,7652	7,8324
33	24,5326	8,065	24,3214	8,2762	24,3726	8,225
34	27,7061	4,8915	27,5961	5,0015	27,62	4,9776
35	28,0878	4,5098	27,9229	4,6747	27,9638	4,6338
36	28,0878	4,5098	27,9229	4,6747	27,9635	4,6341

Tablo 7.43. M7 bileşığının hesaplanan ^{13}C -NMR sonuçları

	GAZ		DMSO		CHCl_3	
Atom No	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma
1	56,523	143,4623	53,7742	146,2111	54,4724	145,5129
2	84,0695	115,9158	83,5225	116,4628	83,6585	116,3268
3	83,7944	116,1909	82,9647	117,0206	83,163	116,8223
4	51,511	148,4743	52,9326	147,0527	52,5422	147,4431
6	48,4916	151,4937	47,2351	152,7502	47,5354	152,4499
9	48,4917	151,4936	47,2345	152,7508	47,5355	152,4498
11	51,511	148,4743	52,9324	147,0529	52,5422	147,4431
12	83,7944	116,1909	82,9658	117,0195	83,1627	116,8226
13	84,0697	115,9156	83,5225	116,4628	83,6582	116,3271
14	56,5232	143,4621	53,7745	146,2108	54,4723	145,513
16	64,9905	134,9948	66,36	133,6253	66,0122	133,9731
17	66,3438	133,6415	66,8274	133,1579	66,6362	133,3491
18	78,4687	121,5166	78,5828	121,4025	78,5468	121,4385
19	38,0807	161,9046	37,0861	162,8992	37,3238	162,6615
20	86,9196	113,0657	85,2433	114,742	85,6739	114,3114
21	67,0374	132,9479	66,7069	133,2784	66,8142	133,1711
23	139,0674	60,9179	138,2459	61,7394	138,4553	61,53

Tablo 7.44. M8 bileşiğinin hesaplanan ^1H -NMR sonuçları

	GAZ		DMSO		CHCl_3	
Atom No	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma
25	24,7391	7,8585	24,468	8,1296	24,5312	8,0664
26	25,3193	7,2783	25,1166	7,481	25,1606	7,437
27	24,2367	8,3609	24,2529	8,3447	24,2423	8,3553
28	24,2368	8,3608	24,2529	8,3447	24,2423	8,3553
29	25,3194	7,2782	25,1166	7,481	25,1606	7,437
30	24,7392	7,8584	24,468	8,1296	24,5311	8,0665
31	24,2597	8,3379	23,9968	8,6008	24,0537	8,5439
32	23,1671	9,4305	23,0563	9,5413	23,0808	9,5168
33	23,1671	9,4305	23,0554	9,5422	23,0803	9,5173
34	24,2597	8,3379	23,9941	8,6035	24,052	8,5456

Tablo 7.45. M8 bileşiminin hesaplanan ^{13}C -NMR sonuçları

	GAZ		DMSO		CHCl_3	
Atom No	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma
1	55,7843	144,201	53,2907	146,6946	53,9124	146,0729
2	83,4953	116,49	83,2522	116,7331	83,3086	116,6767
3	82,9011	117,0842	82,4023	117,583	82,5064	117,4789
4	52,549	147,4363	53,6839	146,3014	53,368	146,6173
6	49,4547	150,5306	48,2171	151,7682	48,5246	151,4607
9	49,4551	150,5302	48,2168	151,7685	48,5243	151,461
11	52,5487	147,4366	53,6838	146,3015	53,3683	146,617
12	82,9014	117,0839	82,4019	117,5834	82,5061	117,4792
13	83,4952	116,4901	83,2522	116,7331	83,3086	116,6767
14	55,7847	144,2006	53,2908	146,6945	53,9126	146,0727
16	50,6357	149,3496	50,5021	149,4832	50,5094	149,4759
17	66,423	133,5623	65,6208	134,3645	65,8076	134,1777
18	71,2171	128,7682	70,1293	129,856	70,3884	129,5969
19	47,966	152,0193	47,8648	152,1205	47,8856	152,0997
20	71,2169	128,7684	70,1311	129,8542	70,3892	129,5961
21	66,423	133,5623	65,605	134,3803	65,7973	134,188

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında deneysel ve hesaplamalı olarak furan sübstitue konjuge triazol bileşiklerinin üzerinde çalışılmış ve literatüre yeni bileşikler kazandırmak amaçlanmıştır. Sentezlenen bileşikler literatürde bulunmayan ve kendine özgün bileşiklerdir.

Tez bileşiklerinin önce bilgisayar destekli hesaplamalarının yapılması kararlaştırılmıştır. Hesaplamalara başlanmadan önce moleküller dizayn edilmiştir. Dizayn edilen moleküller için uygun hesaplama yöntemleri seçilmiştir. Bu hesaplamalar için moleküller yarı deneysel yöntemlerden sırasıyla AM1, PM3, PM6 daha sonra ise DFT yönteminden B3LYP/6-31G (d,p) temel seti kullanılmıştır. Hesaplamalar için kullanılan yöntemler seçilirken amaç molekülü en düşük enerjili hale getirmektir. Bununla birlikte yapının en kararlı formuna ulaşılır. Seçilen yöntem bir önceki yöntemin üst modeli olup kullanılan yöntemin eksikliklerini tamamlayacak niteliktedir. Hesaplamalar, geometri optimizasyonu, frekans, uyarılmış enerji ve NMR hesaplarından oluşmaktadır. Hedef bileşiklerin hesaplama sonuçlarının output (çıkıtı) dosyalarından titreşim frekansları, elektronik ve termal serbest enerji, dipol momentleri, Mulliken atomik yük değerleri, UV-GB absorbansları, HOMO-LUMO bant enerji aralıkları ve NMR sonuçları teorik olarak elde edilmiştir. Moleküllerin hesapları için, gaz fazı ve 5 farklı çözücüde tüm çalışma seti aynı şekilde uygulanmıştır. 8 farklı hedef bileşikten yapısında iyot bulunduran M6, B3LYP/6-31G (d,p) baz setinde istenilen sonucu vermemiştir. M6 için LanL2DZ temel seti seçilmiştir.

Bu çalışmanın deneysel kısmında hedef bileşikler için başlangıç maddesi iki aşamada sentezlenmiştir. İlk aşamada furan 2-karbonil klorür, hidrazin monohidrat ve trietilamin THF içerisinde reaksiyona sokularak *N'*-(furan-2-karbonil) furan-2-karbohidrazid elde edildi. İkinci aşamada, *N'*-(furan-2-karbonil) furan-2-karbohidrazid, toluen ve PCl₅ reaksiyonu ile tez bileşikleri için gerekli başlangıç maddesi sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerinin yapıları FTIR, ¹H-NMR, ¹³CNMR spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatıldı. Çalışmanın üçüncü aşamasında, sentezlenen triazol bileşiklerinin FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-GB, HOMO-LUMO bant enerji aralıklarının teorik değerlerini elde etmek amacıyla DFT yöntemi kullanılarak bilgisayar destekli kimyasal hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmasının son aşamasında ise sentezlenen yeni triazol bileşiklerinin solvatokromik özellikleri beş farklı çözücü (DMSO, ACN, EtOH, CHCl₃, n-Hekzan) içerisinde UV-GB spektroskopisi kullanılarak

araştırılmıştır. Elde edilen absorpsiyon spektrumlarından deneysel HOMO-LUMO bant enerji aralıkları ve UV-GB absorbans değerleri tespit edilmiştir.

Furan bazlı malzemeler yüksek elektronegativite, düşük aromatiklik ve zayıf moleküller arası heteroatom-heteroatom ve heteroatom- π etkileşimlerini sağlamasından kaynaklı özelliklerinden dolayı tiyofene kıyasla uzun bir süre elektronikte ön yargı ile bakılmıştır. Furan türevlerinin sentetik olarak elde edilmesi de üzerinde çalışılmasını engellemiştir. Furan incelendiğinde aslında tiyofene göre daha güçlü ışık yayma eğilimi göstermektedir ve ileri optoelektronik cihazların üretimi için gelecek sağlayabilir.

Elektrik yük yoğunluğu büyük olan bir molekül bir kısım yükünü karşısında bulunan bir molekül veya grupta ortaklaşır. Bu suretle elektron yoğunluğundan bir kısmını karşısındaki bileşiğe veren moleküle donör, bu yük yoğunluğunu alan bileşiğe de akseptör denir. Donör ve akseptörlük özellikleri görecelidir. Sentezlenen hedef bileşiklerde bulunan triazol halkası da akseptör özellik gösterir. Triazol halkasına, sübtitüe furan gruplarından elektronların hareket etmesi söz konusudur. Bu durumda furan halkalarının donör özellik göstereceğini söyleyebiliriz. Ancak gerek deneysel gerek hesaplamalar sonucunda görülüyor ki triazol halkasına elektron sağlayan, (donör özelliği gösteren), bu halkaya 1 konumundan bağlanan benzen ve benzen sübtitüe olan gruplardır. Gaz fazında yapılan hesaplamalar sonucunda HOMO-LUMO bant enerji aralıkları 2,38-4,04 eV arasında değişmektedir. 2,38 eV ile en küçük enerji aralığına sahip olan bileşik $-\text{NO}_2$ sübtitüe benzen halkasının bağlı olduğu M8'dir. Bu durumda M8 molekülünde itme-çekme etkisinin (push-pull effect) hakim olduğu düşünülmektedir. 3 eV ve altında bant enerji aralığına sahip bileşiklerin OLED çalışmalarında kullanıldığı bilinmektedir. Bu bağlamda 2,38 eV değerine sahip M8 bileşiğinin ışık teknolojisi araştırmalarında kullanılabileceği düşünülmektedir. Çözücü içerisinde yapılan hesaplamalara bakıldığında HOMO-LUMO bant enerji aralıkları 2,38-4,44 eV arasında değişim göstermektedir. Bu değerlerin yüksek olması bileşiklerin çözücü içerisinde yük transferinin çok iyi gerçekleşmediğini göstermektedir. Bilindiği gibi bant enerji aralıklarını azaltmak ya da arttırmak artık fiziksel organik kimya dünyasında bir mühendislik olarak görülmektedir (band gap tuning engineering). M1-M8 bileşikleri için bant enerji aralıklarının da azaltılabileceği aşîkârdır. İlerleyen çalışmalarda yük transferinin arttıracak daha düzlemsel moleküller elde etmek üzere sentezlenen M1-M8 bileşiklerinin katkılama çalışmaları gerçekleştirilecektir.

Bu tez çalışması kapsamında furan sübstitüe triazol bileşiklerinin sentezlenmesi, kuantum kimyasal hesaplamalarının gerçekleştirilmesi ve HOMO-LUMO bant enerji aralıklarının çözücüye bağlı değişiminin incelenmesi literatürdeki boşluğu doldurması açısından önemlidir.

KAYNAKÇA

- [1] Alan R. Katritzky, Charles W. Rees, "Foreword Learn more about Heterocyclic Compound Heterocyclic Compound," in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, 1984, pp. vii–viii.
- [2] S. C. Moldoveanu and S. C. Moldoveanu, "Pyrolysis of Aromatic Heterocyclic Compounds," *Pyrolysis Org. Mol.*, pp. 715–762, Jan. 2019.
- [3] T. Eicher and S. Hauptmann, "Five-Membered Heterocycles," *Chem. Heterocycles - Struct. React. Synth. Appl.*, 2003.
- [4] R. D. GIBBS, "Furan Derivatives," *Chemotaxon. Flower. Plants*, vol. 12, pp. 619–621, 2017.
- [5] H. Robles, "Furan," *Encycl. Toxicol. Third Ed.*, vol. 2, pp. 682–684, 2014.
- [6] B. C. Streifel and J. D. Tovar, " π -Conjugated Furan-Based Polymers," in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 2012.
- [7] O. Gidron and M. Bendikov, " α -oligofurans: An emerging class of conjugated oligomers for organic electronics," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 53, no. 10, pp. 2546–2555, 2014.
- [8] P. Huang, J. Du, M. C. Biewer, and M. C. Stefan, "Developments of furan and benzodifuran semiconductors for organic photovoltaics," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 12, pp. 6244–6257, 2015.
- [9] Y. Xiong *et al.*, "A Furan–Thiophene-Based Quinoidal Compound: A New Class of Solution-Processable High-Performance n-Type Organic Semiconductor," *Adv. Mater.*, pp. 5949–5953, 2016.
- [10] P. Sonar, S. P. Singh, E. L. Williams, Y. Li, M. S. Soh, and A. Dodabalapur, "Furan containing diketopyrrolopyrrole copolymers: Synthesis, characterization, organic field effect transistor performance and photovoltaic properties," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 10, pp. 4425–4435, 2012.
- [11] J. M. J. Fréchet, C. H. Woo, Barry C. Thompson, Bumjoon J. Kim, and Michael F. Toney, "The Influence of Poly(3-hexylthiophene) Regioregularity on Fullerene-Composite Solar Cell Performance," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 48, pp. 16324–16329, 2008.
- [12] O. Gidron, A. Dadvand, Y. Sheynin, M. Bendikov, and D. F. Perepichka,

- “Towards ‘green’ electronic materials. α -Oligofurans as semiconductors,” *Chem. Commun.*, vol. 47, no. 7, pp. 1976–1978, 2011.
- [13] X. H. Jin, D. Sheberla, L. J. W. Shimon, and M. Bendikov, “Highly coplanar very long oligo(alkylfuran)s: A conjugated system with specific head-to-head defect,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 6, pp. 2592–2601, 2014.
- [14] A. Hucke and M. P. Cava, “Synthesis of mixed thiophene/furan oligomers by stille coupling,” *J. Org. Chem.*, vol. 63, no. 21, pp. 7413–7417, 1998.
- [15] Z. Zhao *et al.*, “Furan Is Superior to Thiophene: A Furan-Cored AIEgen with Remarkable Chromism and OLED Performance,” *Adv. Sci.*, vol. 4, no. 8, 2017.
- [16] A. Kashyap and O. Silakari, *Triazoles*. Elsevier Ltd, 2018.
- [17] P. J. Garratt, “PETER J. GARRATT University College London, UK 4.02.1.”
- [18] E. Rodríguez-Fernández, J. L. Manzano, J. J. Benito, R. Hermosa, E. Monte, and J. J. Criado, “Thiourea, triazole and thiadiazine compounds and their metal complexes as antifungal agents,” *J. Inorg. Biochem.*, vol. 99, no. 8, pp. 1558–1572, 2005.
- [19] F. R. Benson and W. L. Savell, “The chemistry of the vicinal triazoles,” *Chem. Rev.*, vol. 46, no. 1, pp. 1–68, 1950.
- [20] J. K. Fink, “Triazole Polymers,” *High Perform. Polym.*, pp. 301–327, 2009.
- [21] G. M. Castanedo, P. S. Seng, N. Blaquiere, S. Trapp, and S. T. Staben, “Rapid synthesis of 1,3,5-substituted 1,2,4-triazoles from carboxylic acids, amidines, and hydrazines,” *J. Org. Chem.*, vol. 76, no. 4, pp. 1177–1179, 2011.
- [22] J. Zhuang, W. Su, W. Wu, W. Li, Q. Shen, and M. Zhou, “A novel electron transport material with triazole and diphenylphosphine oxide moieties for high efficiency OLEDs,” *Tetrahedron*, vol. 69, no. 43, pp. 9038–9044, 2013.
- [23] C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, “Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light emitting device,” *J. Appl. Phys.*, vol. 90, no. 10, pp. 5048–5051, 2001.
- [24] G. He *et al.*, “High-efficiency and low-voltage p-i-n electrophosphorescent organic light-emitting diodes with double-emission layers,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 17, pp. 3911–3913, 2004.
- [25] J. H. Kim, D. Y. Yoon, J. W. Kim, and J. J. Kim, “New host materials with high triplet energy level for blue-emitting electrophosphorescent device,” *Synth. Met.*, vol. 157, no. 18–20, pp. 743–750, 2007.

- [26] M. Cocchi, J. Kalinowski, V. Fattori, J. A. G. Williams, and L. Murphy, “Color-variable highly efficient organic electrophosphorescent diodes manipulating molecular exciton and excimer emissions,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 7, pp. 13–16, 2009.
- [27] Y. Tao *et al.*, “Highly efficient phosphorescent organic light-emitting diodes hosted by 1,2,4-Triazole-Cored triphenylamine derivatives: Relationship between structure and optoelectronic properties,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 1, pp. 601–609, 2010.
- [28] A. Chaskar, H. F. Chen, and K. T. Wong, “Bipolar host materials: A chemical approach for highly efficient electrophosphorescent devices,” *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 34, pp. 3876–3895, 2011.
- [29] H. L. Zhong, S. W. Man, H. Fukutani, and Y. Tao, “Synthesis and light-emitting properties of bipolar oligofluorenes containing triarylamine and 1,2,4-triazole moieties,” *Org. Lett.*, vol. 8, no. 19, pp. 4271–4274, 2006.
- [30] J. Lee, K. Shizu, H. Tanaka, H. Nomura, T. Yasuda, and C. Adachi, “Oxadiazole- and triazole-based highly-efficient thermally activated delayed fluorescence emitters for organic light-emitting diodes,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, no. 30, pp. 4599–4604, 2013.
- [31] Q. Zhang, B. Li, S. Huang, H. Nomura, H. Tanaka, and C. Adachi, “Efficient blue organic light-emitting diodes employing thermally activated delayed fluorescence,” *Nat. Photonics*, vol. 8, no. 4, pp. 326–332, 2014.
- [32] A. Obolda *et al.*, “Triplet–Polaron-Interaction-Induced Upconversion from Triplet to Singlet: a Possible Way to Obtain Highly Efficient OLEDs,” *Adv. Mater.*, pp. 4740–4746, 2016.
- [33] T. Matsushima and C. Adachi, “Suppression of exciton annihilation at high current densities in organic light-emitting diode resulting from energy-level alignments of carrier transport layers,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 6, pp. 90–93, 2008.
- [34] K. T. Kamtekar, A. P. Monkman, and M. R. Bryce, “Recent advances in white organic light-emitting materials and devices (WOLEDs),” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 5, pp. 572–582, 2010.
- [35] B. W. D’Andrade and S. R. Forrest, “White organic light-emitting devices for solid-state lighting,” *Adv. Mater.*, vol. 16, no. 18, pp. 1585–1595, 2004.
- [36] Y. L. Chang and Z. H. Lu, “White organic light-emitting diodes for solid-state

- lighting,” *IEEE/OSA J. Disp. Technol.*, vol. 9, no. 6, pp. 459–468, 2013.
- [37] N. Srivastava, “Organic Light Emitting Diode : A Review Organic Light Emitting Diode : A Review,” no. June, 2017.
- [38] K. Fujita, *Materials for Organic Light Emitting Devices*. 2013.
- [39] H. Kallmann and M. Pope, “Positive hole injection into organic crystals,” *J. Chem. Phys.*, vol. 32, no. 1, pp. 300–301, 1960.
- [40] P. Mark and W. Helfrich, “Space-charge-limited currents in organic crystals,” *J. Appl. Phys.*, vol. 33, no. 1, pp. 205–215, 1962.
- [41] M. Pope, H. P. Kallmann, and P. Magnante, “Electroluminescence in organic crystals [16],” *J. Chem. Phys.*, vol. 38, no. 8, pp. 2042–2043, 1963.
- [42] M. Sano, M. Pope, and H. Kallmann, “Electroluminescence and band gap in anthracene,” *J. Chem. Phys.*, vol. 43, no. 8, pp. 2920–2921, 1965.
- [43] W. Helfrich and W. G. Schneider, “Recombination radiation in anthracene crystals,” *Phys. Rev. Lett.*, 1965.
- [44] C. W. Tang and S. A. Vanslyke, “Organic electroluminescent diodes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, no. 12, pp. 913–915, 1987.
- [45] J. H. Burroughes *et al.*, “Light-emitting diodes based on conjugated polymers,” *Nature*, vol. 347, no. 6293, pp. 539–541, 1990.
- [46] M. F. Janglin Chen, Wayne Cranton, *Handbook of Visual Display Technology*. 2012.
- [47] L. Ke, P. Chen, R. S. Kumar, A. P. Burden, and S. J. Chua, “Indium-tin-oxide-free organic light-emitting device,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 53, no. 6, pp. 1483–1486, 2006.
- [48] J. Kido, M. Kimura, and K. Nagai, “Multilayer white light-emitting organic electroluminescent device,” *Science (80-.)*, 1995.
- [49] T. L. Root, J. T. Price, K. R. Hall, and S. H. Schneider, “Fingerprints of global warming,” *J. Am. Chem. Soc.*, 1999.
- [50] S. Lamansky *et al.*, “Highly phosphorescent bis-cyclometalated iridium complexes: Synthesis, photophysical characterization, and use in organic light emitting diodes,” *J. Am. Chem. Soc.*, 2001.
- [51] S. Reineke *et al.*, “White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency,” *Nature*, 2009.
- [52] Z. B. Wang *et al.*, “Unlocking the full potential of organic light-emitting diodes on

- flexible plastic,” *Nat. Photonics*, 2011.
- [53] C. Y. Sun *et al.*, “Efficient and tunable white-light emission of metal-organic frameworks by iridium-complex encapsulation,” *Nat. Commun.*, vol. 4, pp. 1–8, 2013.
- [54] R. J. Boyd, *Theoretical and Computational Chemistry*, vol. 11, no. C. Elsevier Inc., 2002.
- [55] E. G. Lewars, *Computational chemistry: Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics: Third Edition 2016*. 2016.
- [56] R. B. Corey and L. Pauling, “Molecular models of amino acids, peptides, and proteins,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 24, no. 8, pp. 621–627, 1953.
- [57] K. Roy, S. Kar, and R. N. Das, *Computational Chemistry*. 2015.
- [58] R. T. Morrison and R. N. Boyd, *Organic Chemistry. Sixth edition*. 1992.
- [59] D. H. R. Barton, “The principles of conformational analysis.,” *Science*, 1970.
- [60] I. Kolossváry and W. C. Guida, “Low mode search. An efficient, automated computational method for conformational analysis: Application to cyclic and acyclic alkanes and cyclic peptides,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, no. 21, pp. 5011–5019, 1996.
- [61] A. Golebiewski and A. Parczewski, “Theoretical conformational analysis of organic molecules,” *Chem. Rev.*, 1974.
- [62] J. B. Hendrickson, “Molecular Geometry. I. Machine Computation of the Common Rings,” *J. Am. Chem. Soc.*, 1961.
- [63] N. L. Allinger, “Conformational Analysis. 130. MM2. A Hydrocarbon Force Field Utilizing V_1 and V_2 Torsional Terms^{1,2},” *J. Am. Chem. Soc.*, 1977.
- [64] T. A. Halgren, “Merck molecular force field. I. Basis, form, scope, parameterization, and performance of MMFF94,” *J. Comput. Chem.*, 1996.
- [65] N. L. Allinger, K. Chen, and J. H. Lii, “An improved force field (MM4) for saturated hydrocarbons,” *J. Comput. Chem.*, 1996.
- [66] S. L. Mayo, B. D. Olafson, and W. A. Goddard, “DREIDING: A generic force field for molecular simulations,” *J. Phys. Chem.*, vol. 94, no. 26, pp. 8897–8909, 1990.
- [67] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard, and W. M. Skiff, “UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular

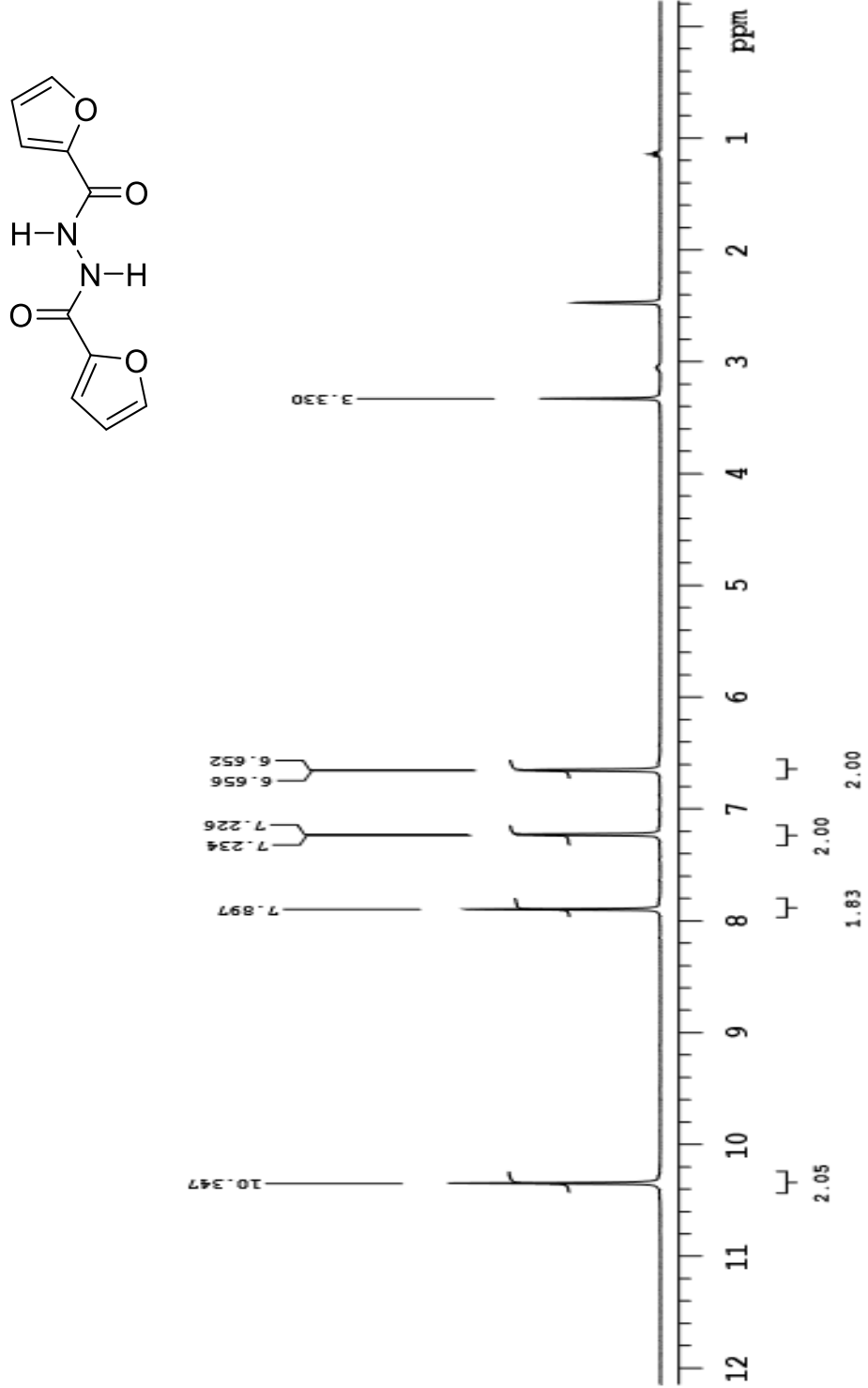
- Dynamics Simulations,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, no. 25, pp. 10024–10035, 1992.
- [68] P. K. Weiner and P. A. Kollman, “AMBER: Assisted model building with energy refinement. A general program for modeling molecules and their interactions,” *J. Comput. Chem.*, 1981.
- [69] K. Vanommeslaeghe *et al.*, “CHARMM general force field: A force field for drug-like molecules compatible with the CHARMM all-atom additive biological force fields,” *J. Comput. Chem.*, 2010.
- [70] P. Peptides *et al.*, “Energy Parameters in Polypeptides . 10 . Improved Geometrical Parameters and Nonbonded Interactions for Use in the ECEPP / 3 Algorithm , with Appllcation to,” pp. 6472–6484, 1992.
- [71] T. Kilpeläinen, H. Shahgholian, and X. Zhong, “Growth estimates through scaling for quasilinear partial differential equations,” *Ann. Acad. Sci. Fenn. Math.*, vol. 32, no. 1, pp. 595–599, 2014.
- [72] B. J. Alder and T. E. Wainwright, “Phase Transition for a Hard Sphere System,” *J. Chem. Phys.*, 1957.
- [73] A. Rahman, “Correlations in the motion of atoms in liquid argon,” *Phys. Rev.*, 1964.
- [74] X. Cheng and I. Ivanov, “Molecular dynamics,” *Methods Mol. Biol.*, vol. 929, pp. 243–285, 2012.
- [75] E. Schrödinger, “Quantisierung als Eigenwertproblem, erste Mitteilung,” *Ann. Phys.*, vol. 384, no. 6, pp. 489–527, 1926.
- [76] M. Born and R. Oppenheimer, “Zur Quantentheorie der Molekeln,” *Ann. Phys.*, 1927.
- [77] D. R. Hartree, “The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part II. Some Results and Discussion,” *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, vol. 24, no. 01, p. 111, 2008.
- [78] V. Fock, “Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems,” *Zeitschrift für Phys.*, vol. 61, no. 1–2, pp. 126–148, 1930.
- [79] M. Y. Amusia, *Atomic Photoeffect*. 2013.
- [80] L. H. Thomas, “The calculation of atomic fields,” *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, vol. 23, no. 05, p. 542, 2008.
- [81] E. FERMI, “A Statistical Method for the Determination of Some Atomic

- Properties and the Application of this Method to the Theory of the Periodic System of Elements,” *Self-Consistent Fields in Atoms*, pp. 205–213, 2013.
- [82] R. O. Jones and O. Gunnarsson, “The density functional formalism, its applications and prospects,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 61, no. 3, pp. 689–746, 1989.
- [83] P. Hohenberg and W. Kohn, “(CUL-ID:1483532) Inhomogeneous Electron Gas,” *Phys. Rev.*, 1964.
- [84] M. Levy, “Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 1979.
- [85] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev.*, 1965.
- [86] E. Hückel, “Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem - I. Die Elektronenkonfiguration des Benzols und verwandter Verbindungen,” *Zeitschrift für Phys.*, vol. 70, no. 3–4, pp. 204–286, 1931.
- [87] R. Hoffmann, “An extended Hückel theory. I. Hydrocarbons,” *J. Chem. Phys.*, vol. 39, no. 6, pp. 1397–1412, 1963.
- [88] R. Pariser and R. G. Parr, “A semi-empirical theory of the electronic spectra and electronic structure of complex unsaturated molecules. II,” *J. Chem. Phys.*, vol. 21, no. 5, pp. 767–776, 1953.
- [89] J. A. Pople, D. P. Santry, and G. A. Segal, “Approximate Self-Consistent Molecular Orbital Theory. I. Invariant Procedures,” *J. Chem. Phys.*, vol. 43, no. 10, pp. S129–S135, 1965.
- [90] M. J. S. Dewar and W. Thiel, “Ground States of Molecules. 38. The MNDO Method. Approximations and Parameters,” *J. Am. Chem. Soc.*, 1977.
- [91] M. J. S. DEWAR, E. G. ZOEBISCH, E. F. HEALY, and J. J. P. STEWART, “ChemInform Abstract: DEVELOPMENT AND USE OF QUANTUM MECHANICAL MOLECULAR MODELS. 76. AM1: A NEW GENERAL PURPOSE QUANTUM MECHANICAL MOLECULAR MODEL,” *Chem. Informationsd.*, 2016.
- [92] J. J. P. Stewart, “Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method,” *J. Comput. Chem.*, vol. 10, no. 2, pp. 209–220, 1989.
- [93] M. P. Repasky, J. Chandrasekhar, and W. L. Jorgensen, “PDDG/PM3 and PDDG/MNDO: Improved semiempirical methods,” *J. Comput. Chem.*, vol. 23, no.

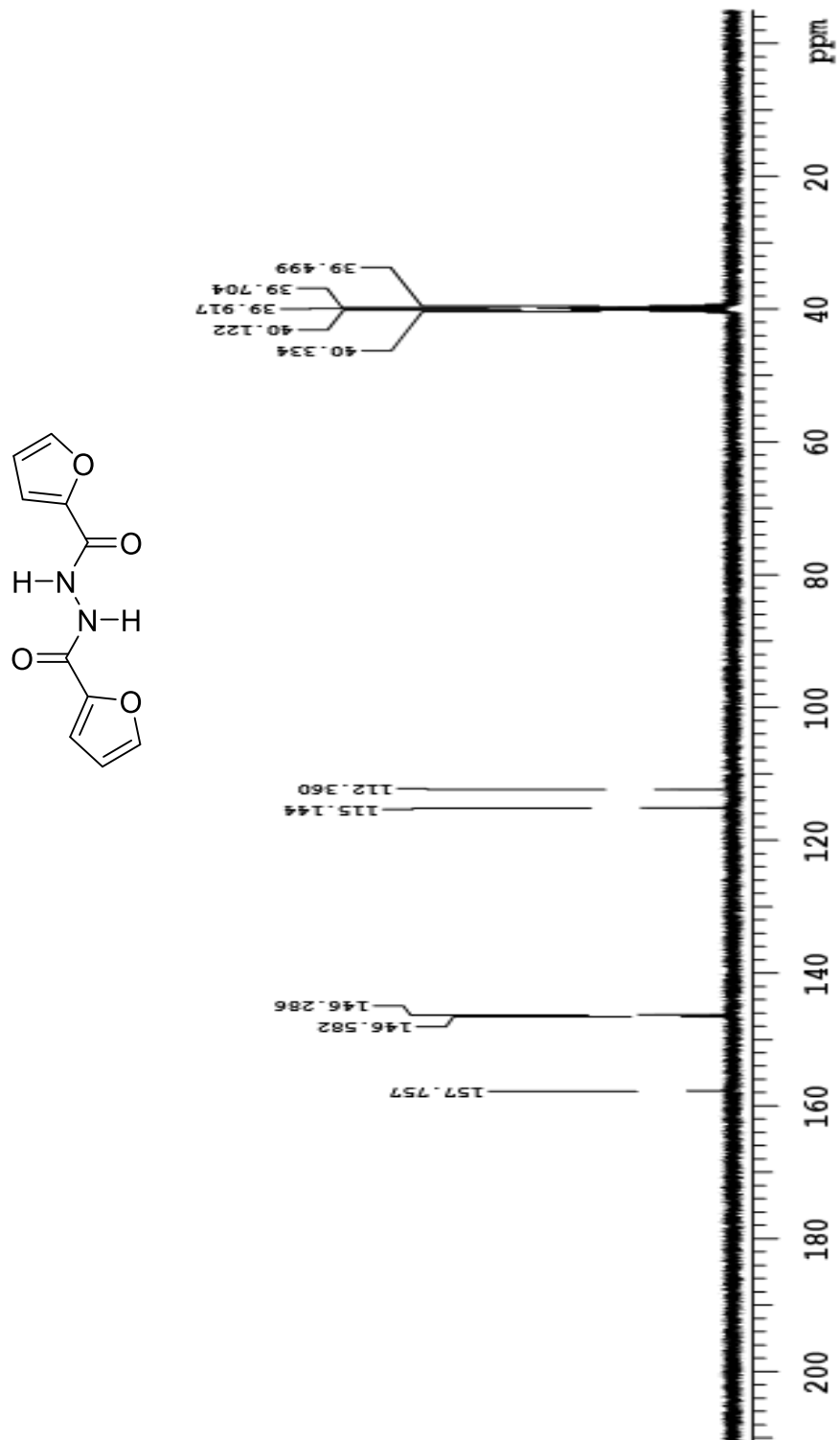
- 16, pp. 1601–1622, 2002.
- [94] H. Dorsett and A. White, “Overview of Molecular Modelling and Ab initio Molecular Orbital Methods.” .
- [95] M. J. Frisch *et al.*, “Gaussian 98, revision a. 7; gaussian,” *Inc., Pittsburgh, PA*, 1998.
- [96] D. Habibollahzadeh, M. Grodzicki, J. M. Seminario, and P. Politzer, “Computational study of the concerted gas-phase triple dissociations of 1,3,5-triazacyclohexane and its 1,3,5-trinitro derivative (RDX),” *J. Phys. Chem.*, vol. 95, no. 20, pp. 7699–7702, 1991.
- [97] B. M. Rice and C. F. Chabalowski, “ Ab Initio and Nonlocal Density Functional Study of 1,3,5-Trinitro- s -triazine (RDX) Conformers ,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 101, no. 46, pp. 8720–8726, 2002.
- [98] C. Com, “Chemical Structure Drawing Standard,” *Chem. Eng. News*, vol. 73, no. 40, p. obc, 2010.
- [99] R. Dennington, T. Keith, and J. Millam, “Gaussview, Version 5.,” *Semichem Inc. , Shawnee Mission, KS*. 2016.
- [100] I. Gaussian, Æ. Frisch, R. E. Plata, and D. A. Singleton, “Gaussian 09W Reference,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, pp. 3811–3826, 2009.
- [101] F. M. ve A.-S. Q. A. Elmoossalamy E. H., Al-Thabati S. A., Al-Nowaiser, “Solvent effects on the electronic absorption spectra and dissociation constants of some sulfa drugs.” pp. 21–30, 2005.
- [102] A. Shafiee, M. M. Salleh, and M. Yahaya, “Determination of HOMO and LUMO of [6,6]-phenyl C61-butyric acid 3-ethylthiophene ester and poly (3-octylthiophene-2, 5-diyl) through voltametry characterization,” *Sains Malaysiana*, vol. 40, no. 2, pp. 173–176, 2011.
- [103] Von Prof. Dr.G. BRIEGLEB iznd Dr. J. CZEKALLA, “Elektronenüberführung durch Lichtabsorption und -emission in Ele ktronen-Donator-Acceptor-Komplexen,” 1960.
- [104] E. S. Dodsworth, “Solvatochromism,” p. 1950, 1922.
- [105] D. Mehmet, A. A. Ü. Fen, F. Kimya, B. Organik, K. Ana, and B. Dal, “Organik Kimyada Araştırma Teknikleri,” 1998.
- [106] R. S. Mulliken, “Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. I,” *J. Chem. Phys.*, 1955.

EKLER

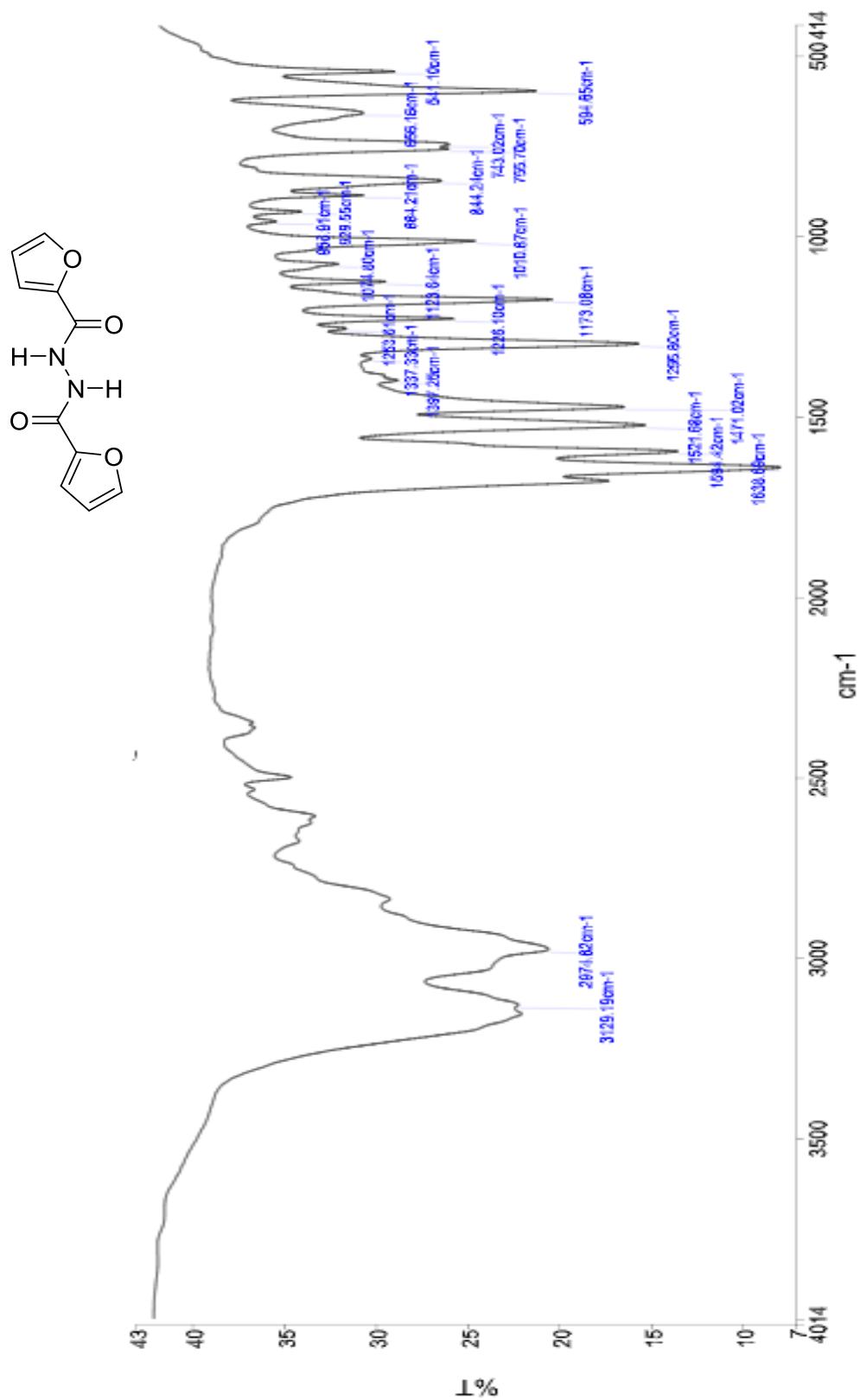
EK-1 : Ma bileşığının ^1H -NMR spektrumu



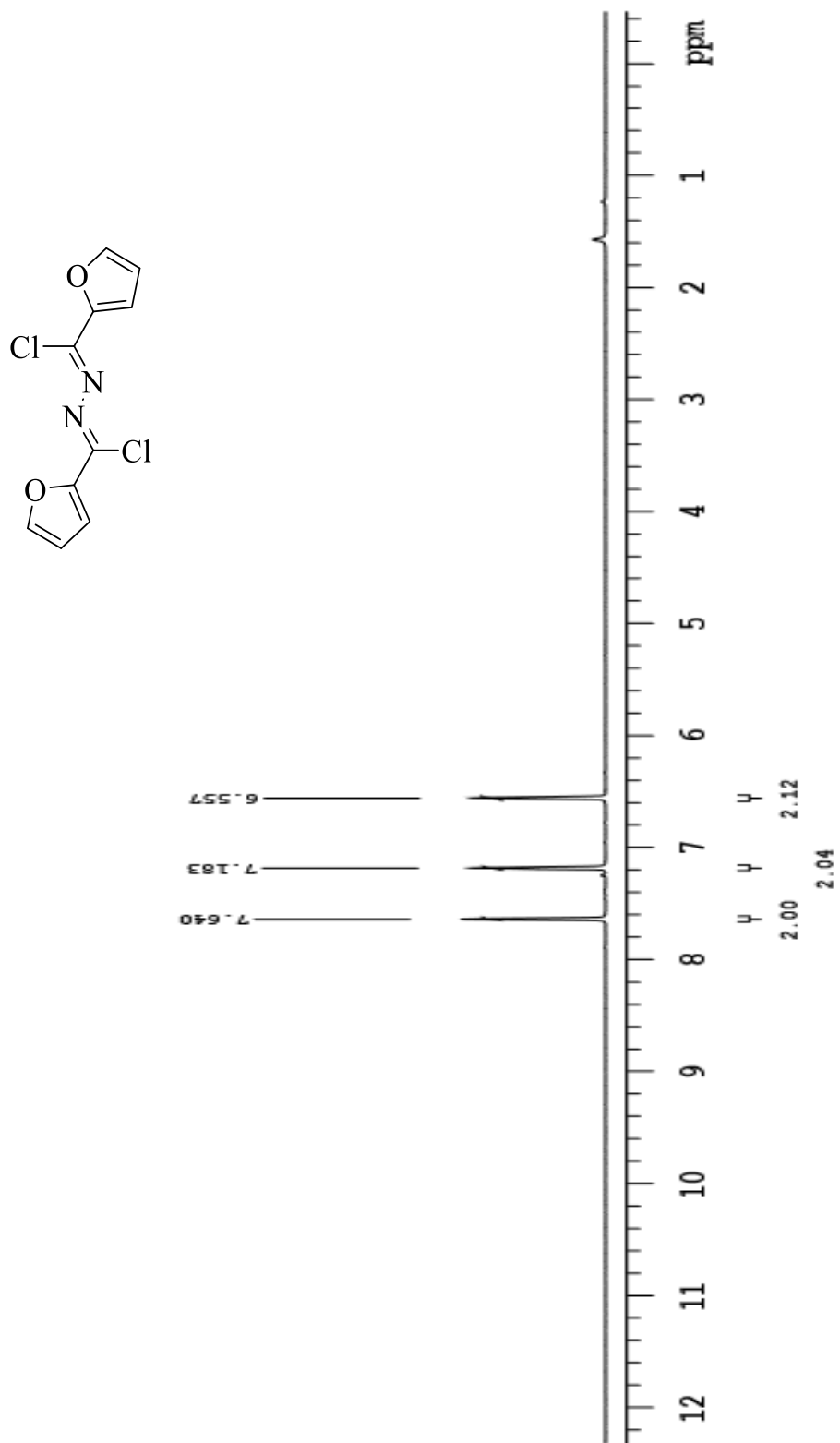
EK-2 : Ma bileşığının ^{13}C -NMR spektrumu



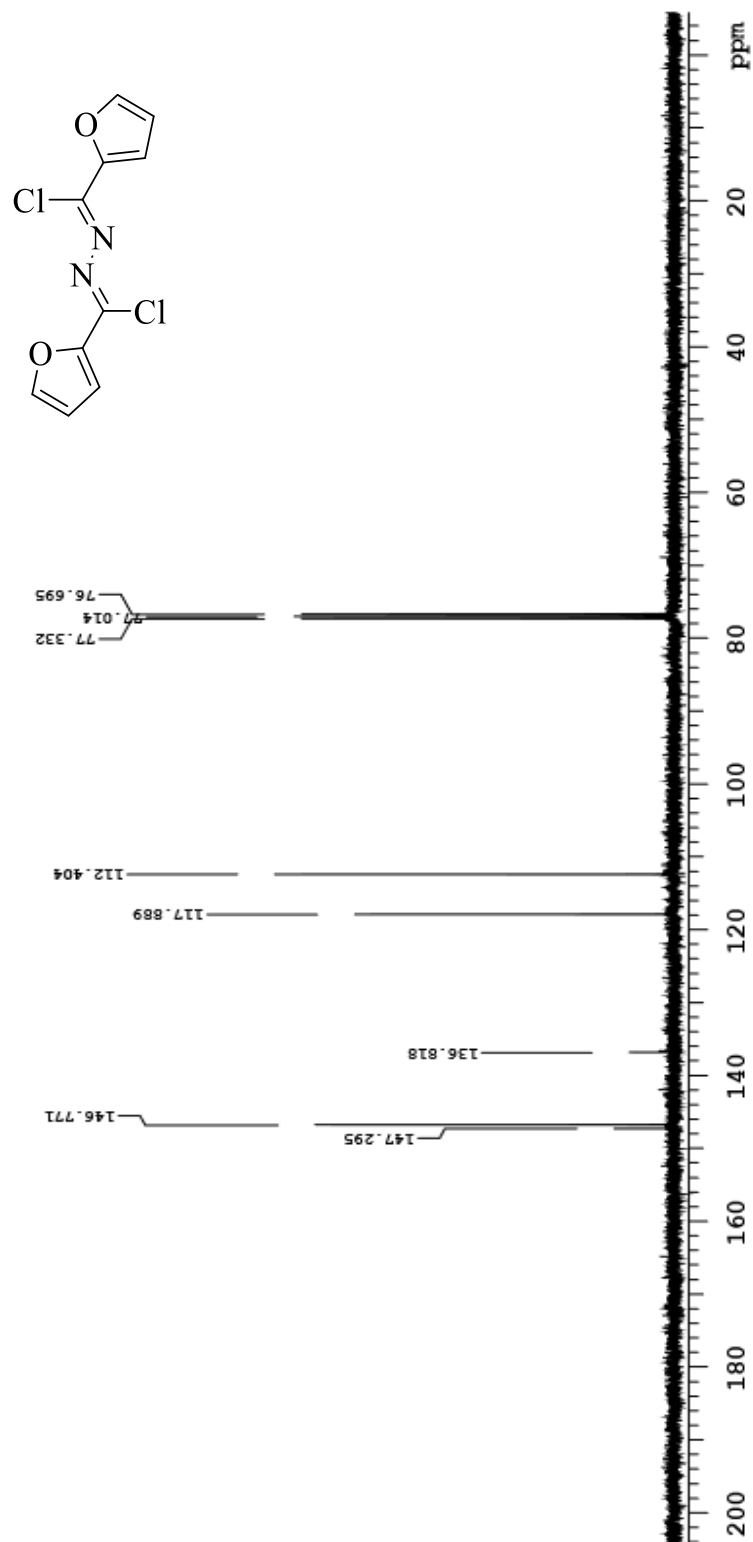
EK-3 : Ma bileşığının IR spektrumu



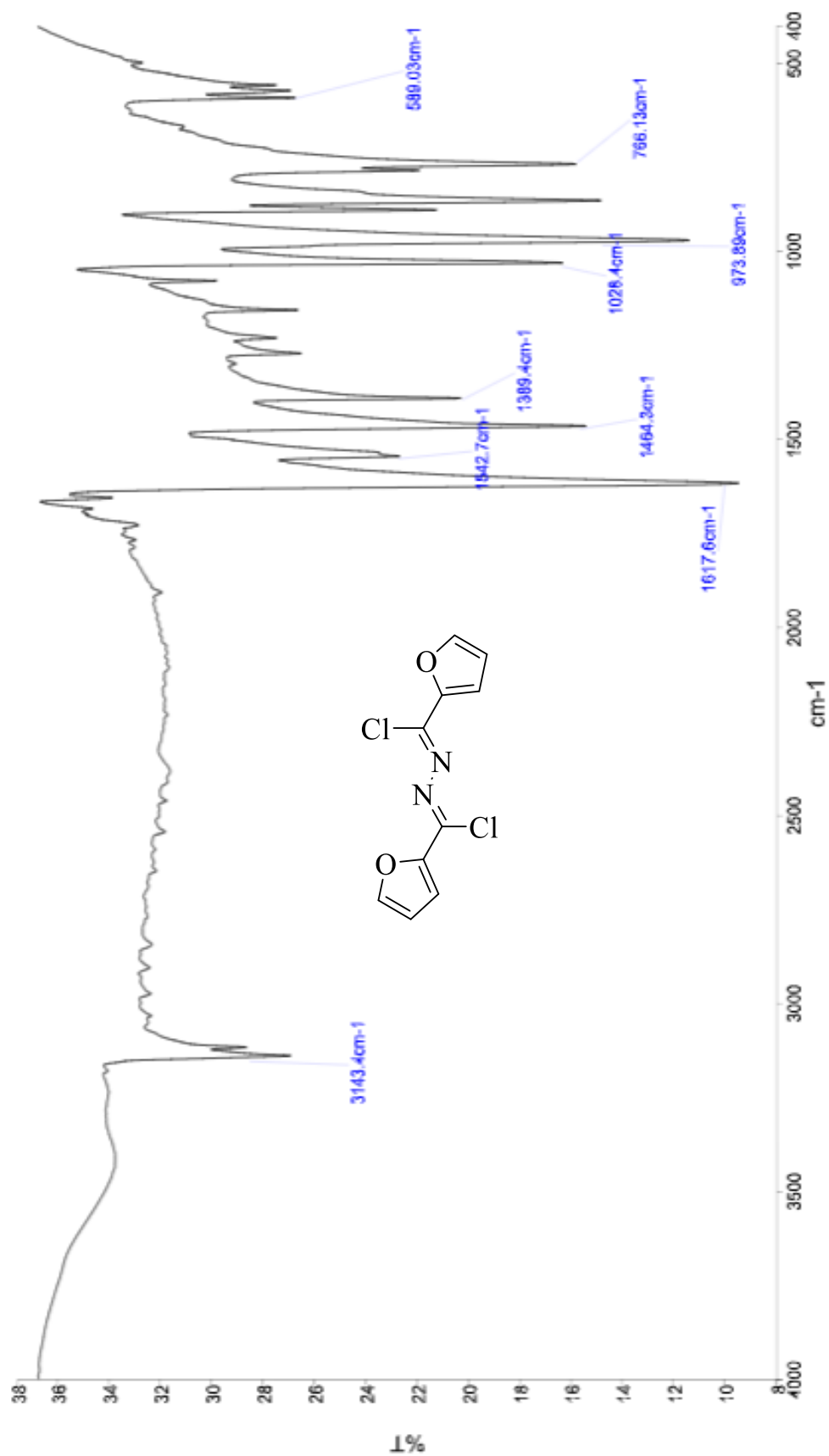
EK-4 : Mz bileşığının ¹H-NMR spektrumu



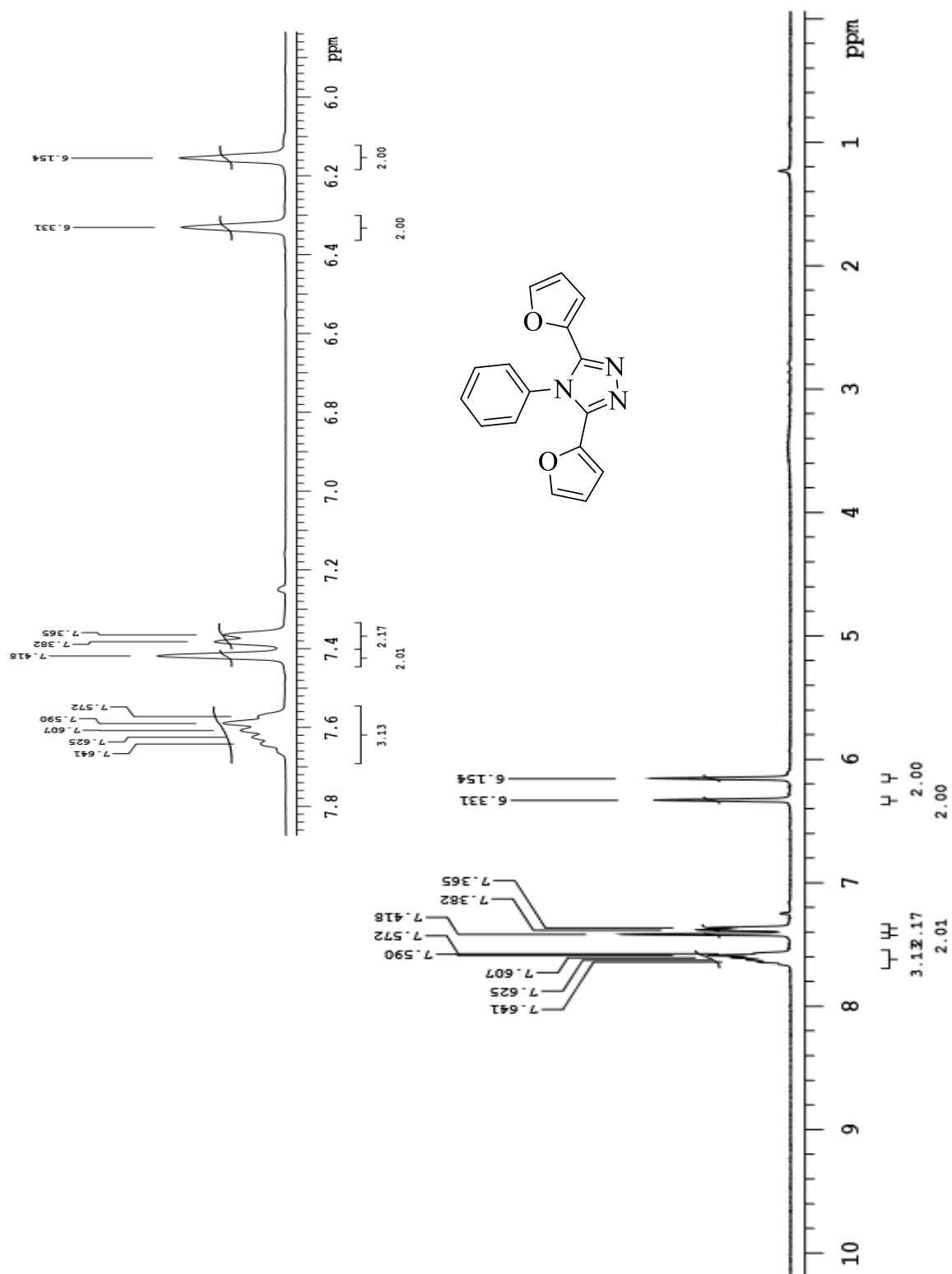
EK-5 : Mz bileşığının ^{13}C -NMR spektrumu



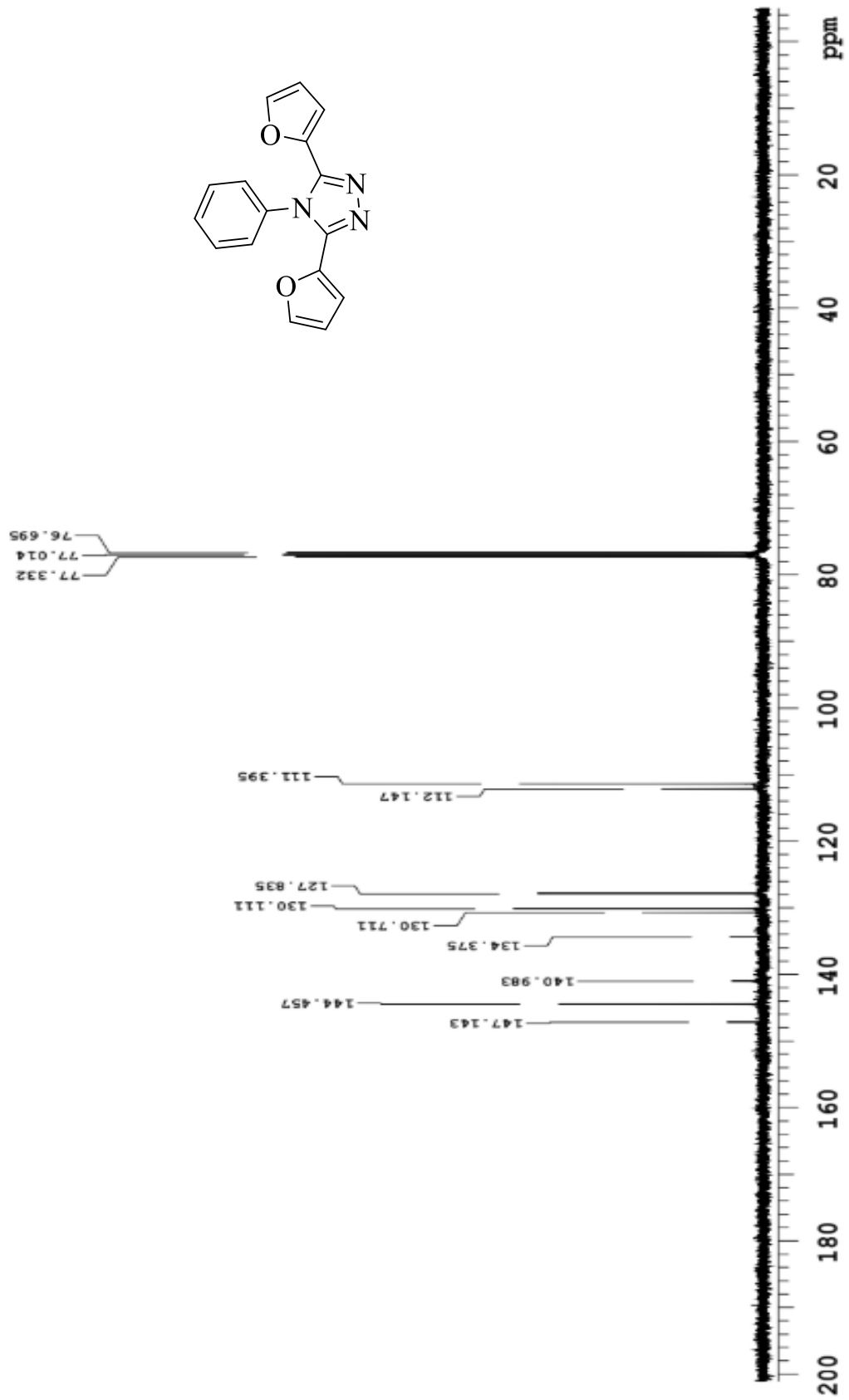
EK-6 : Mz bileşğının IR spektrumu



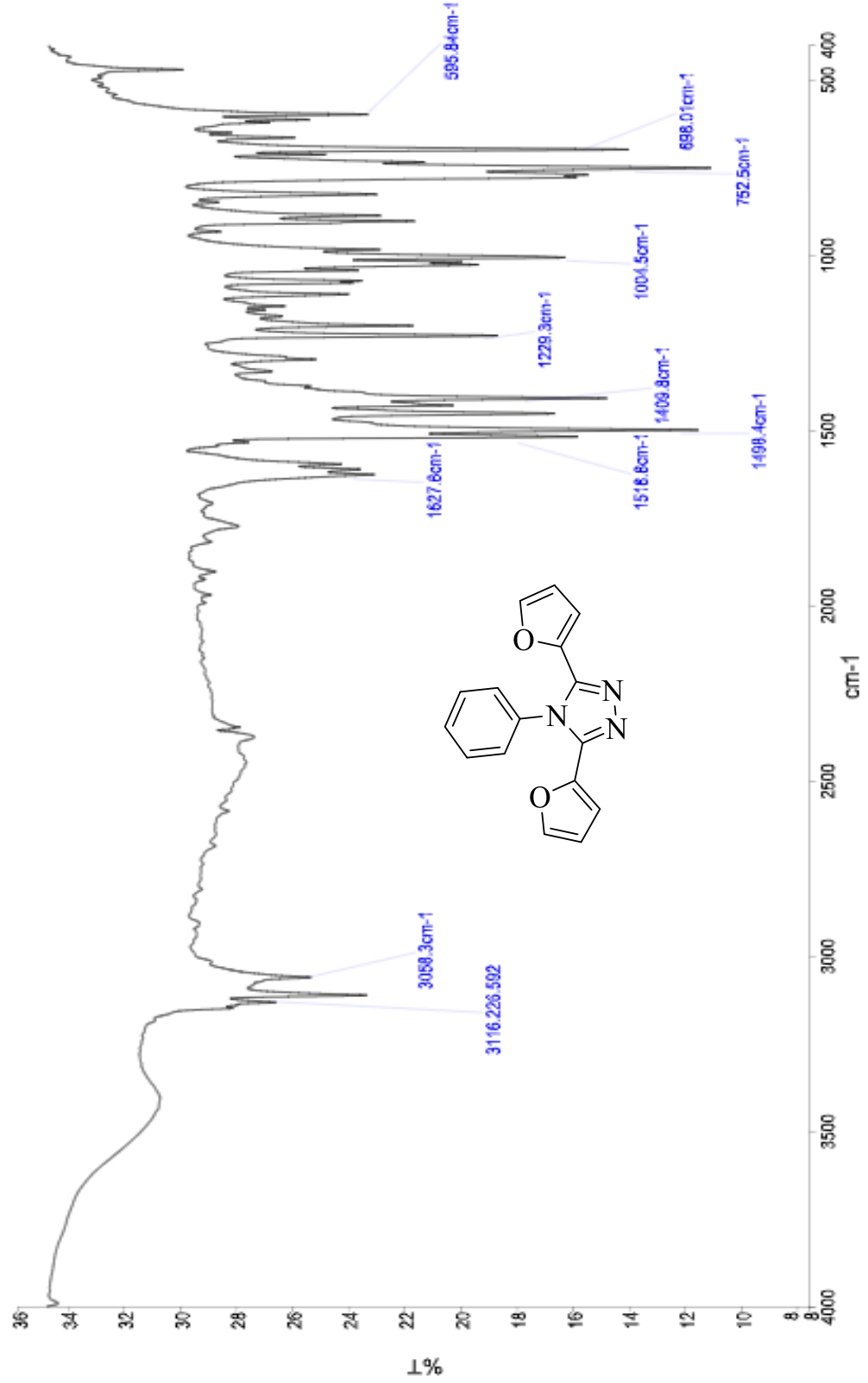
EK-7 : M1 bileşığının ^1H -NMR spektrumu



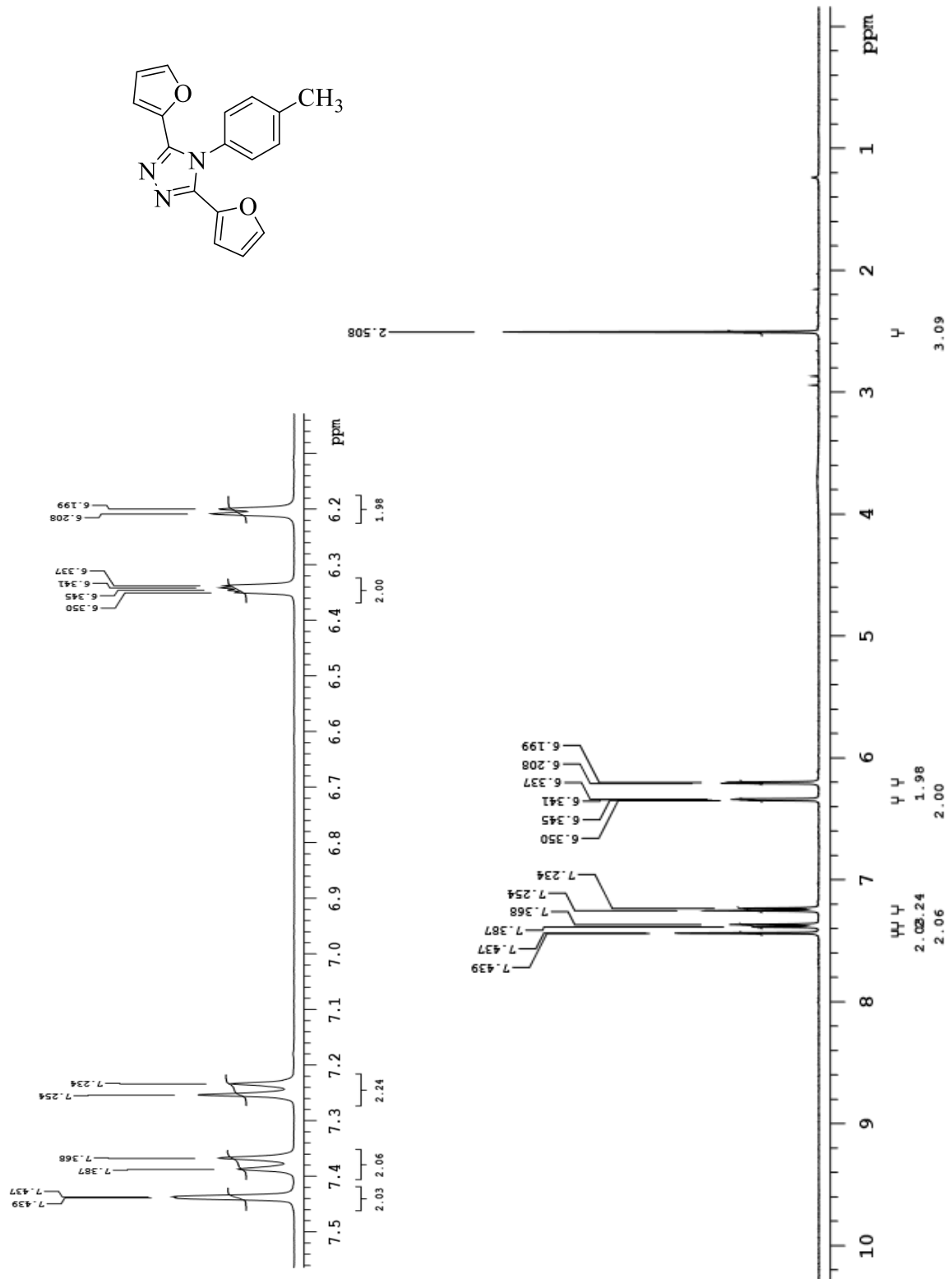
EK-8 : M1 bileşığının ^{13}C -NMR spektrumu



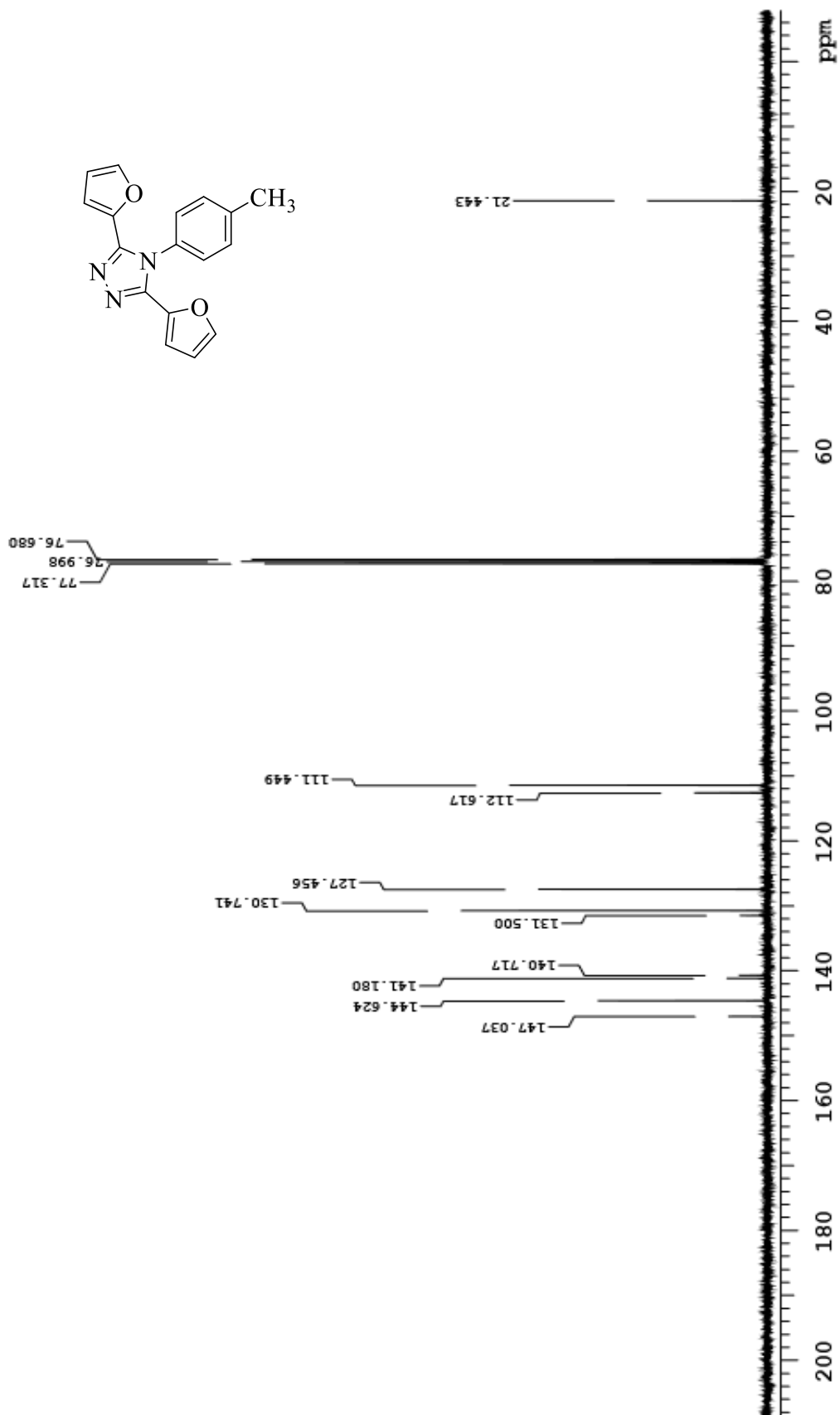
EK-9 : M1 bileşığının IR spektrumu



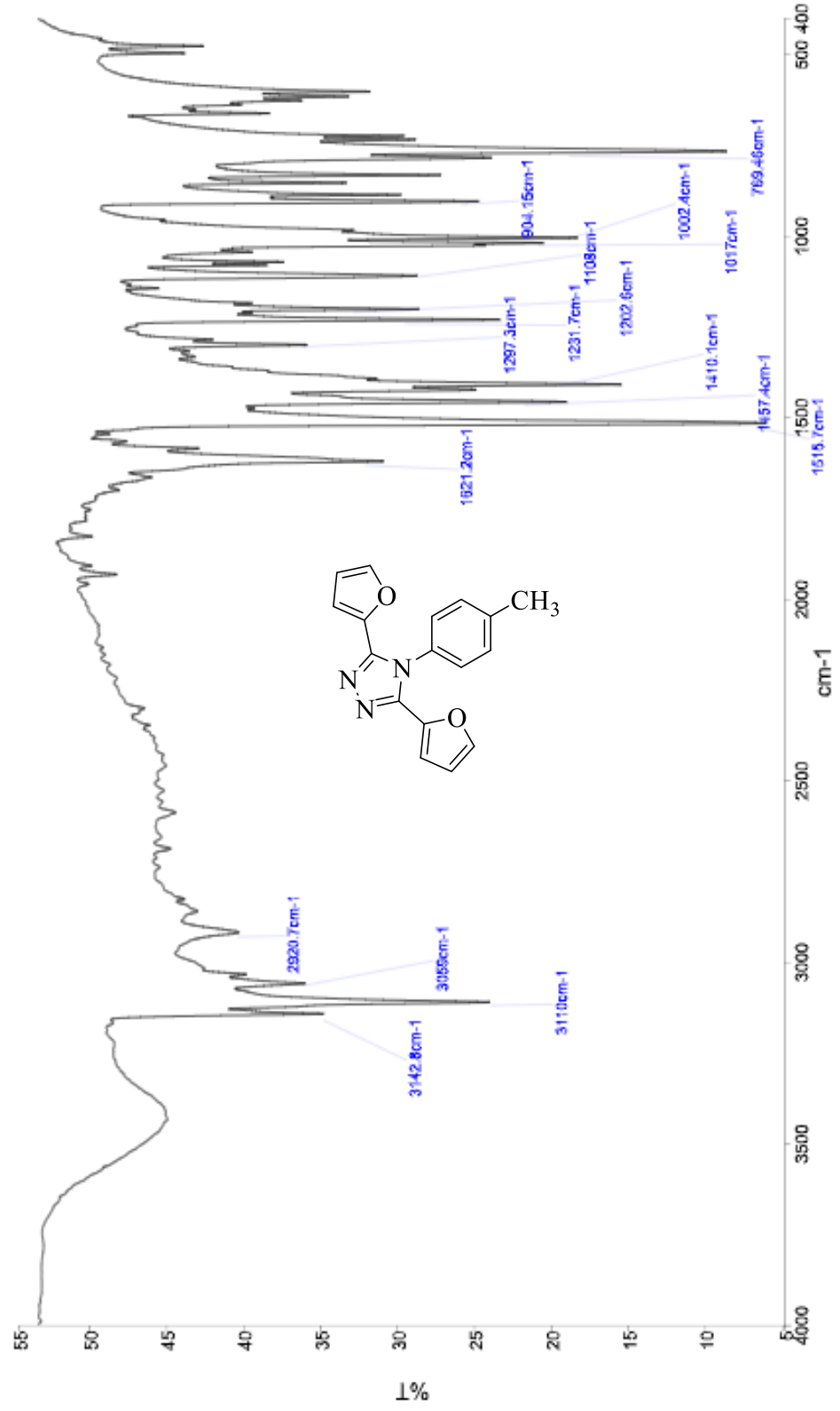
EK-10 : M2 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



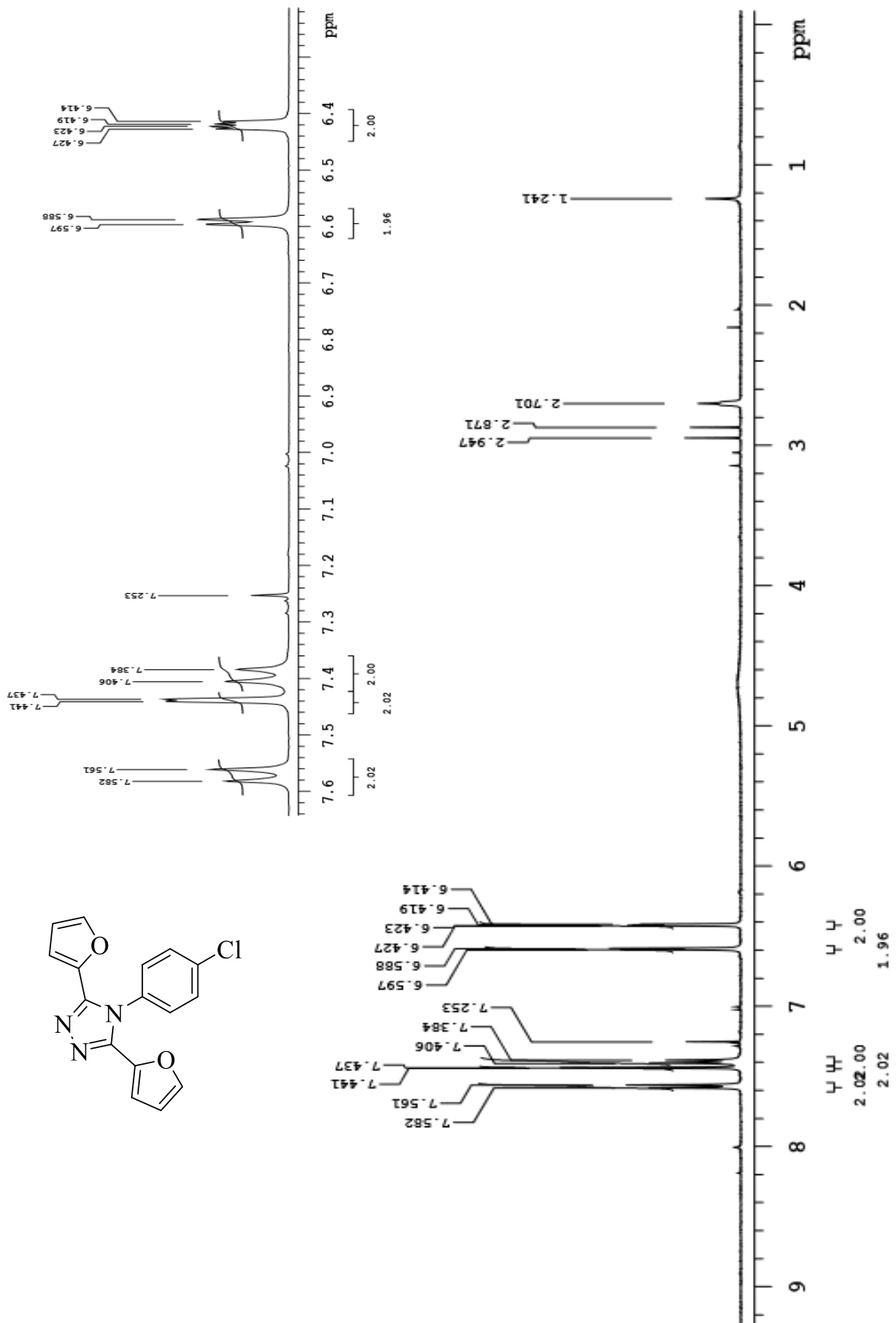
EK-11 : M2 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



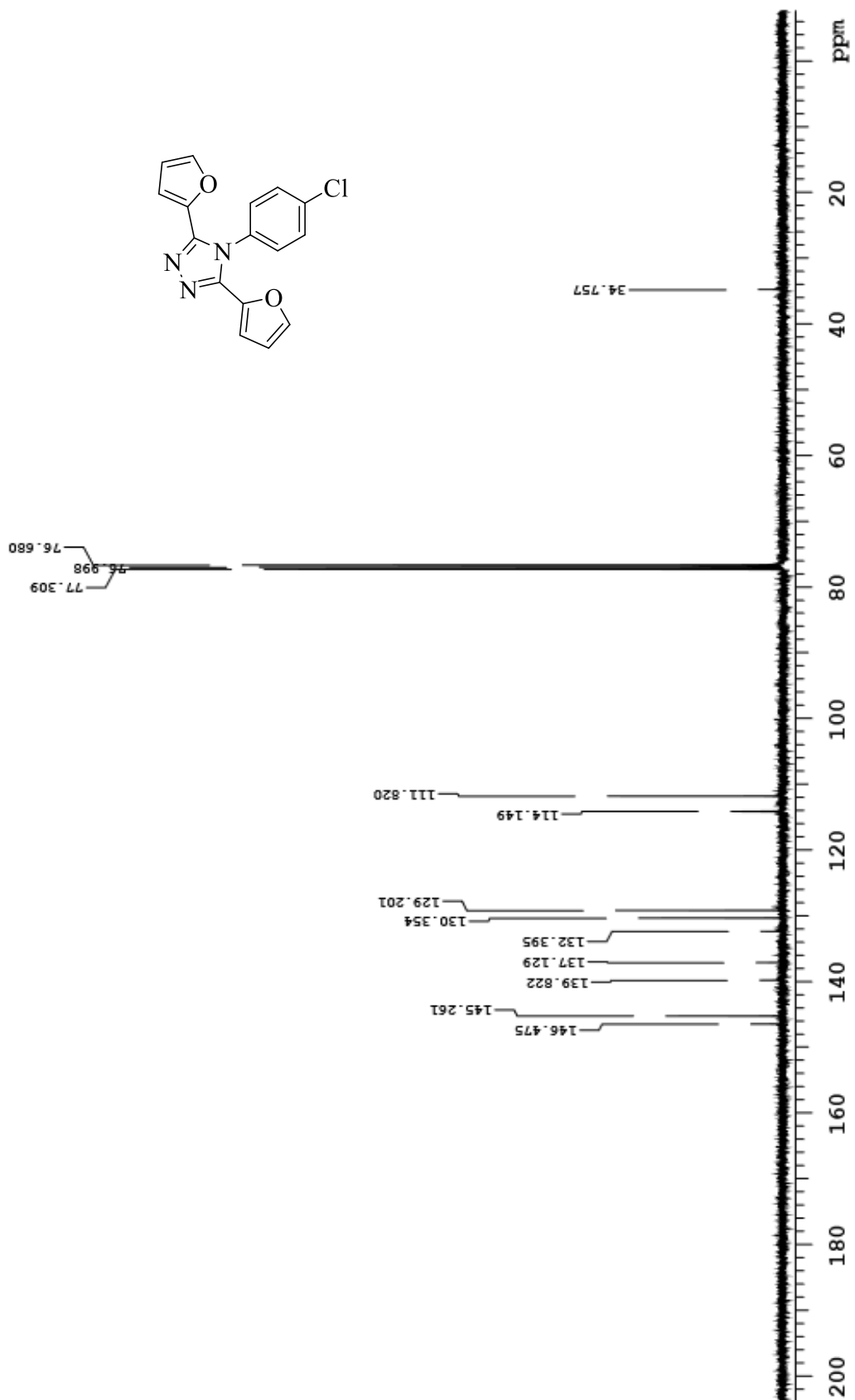
EK-12 : M2 bileşığının IR spektrumu



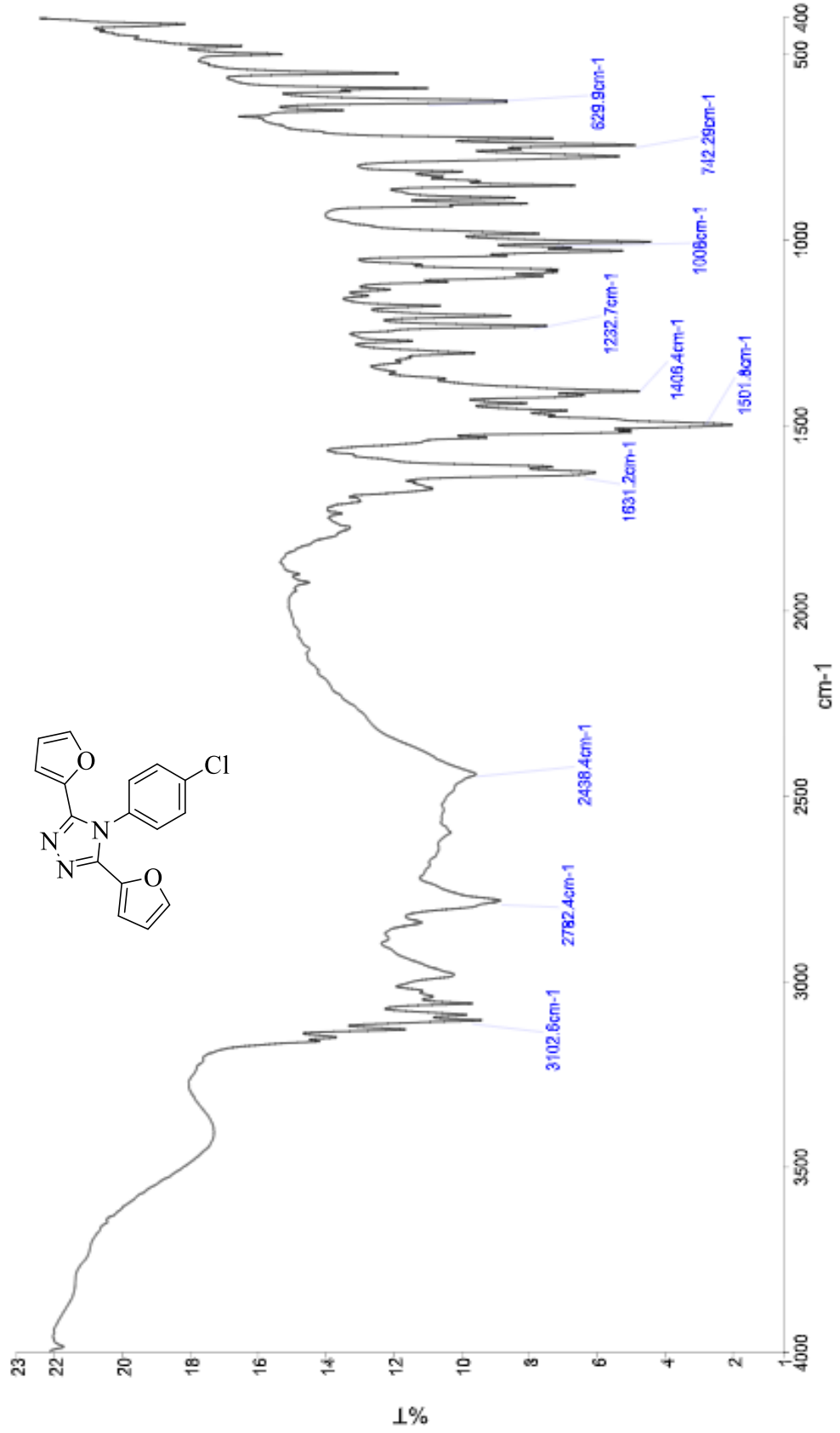
EK-13 : M3 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



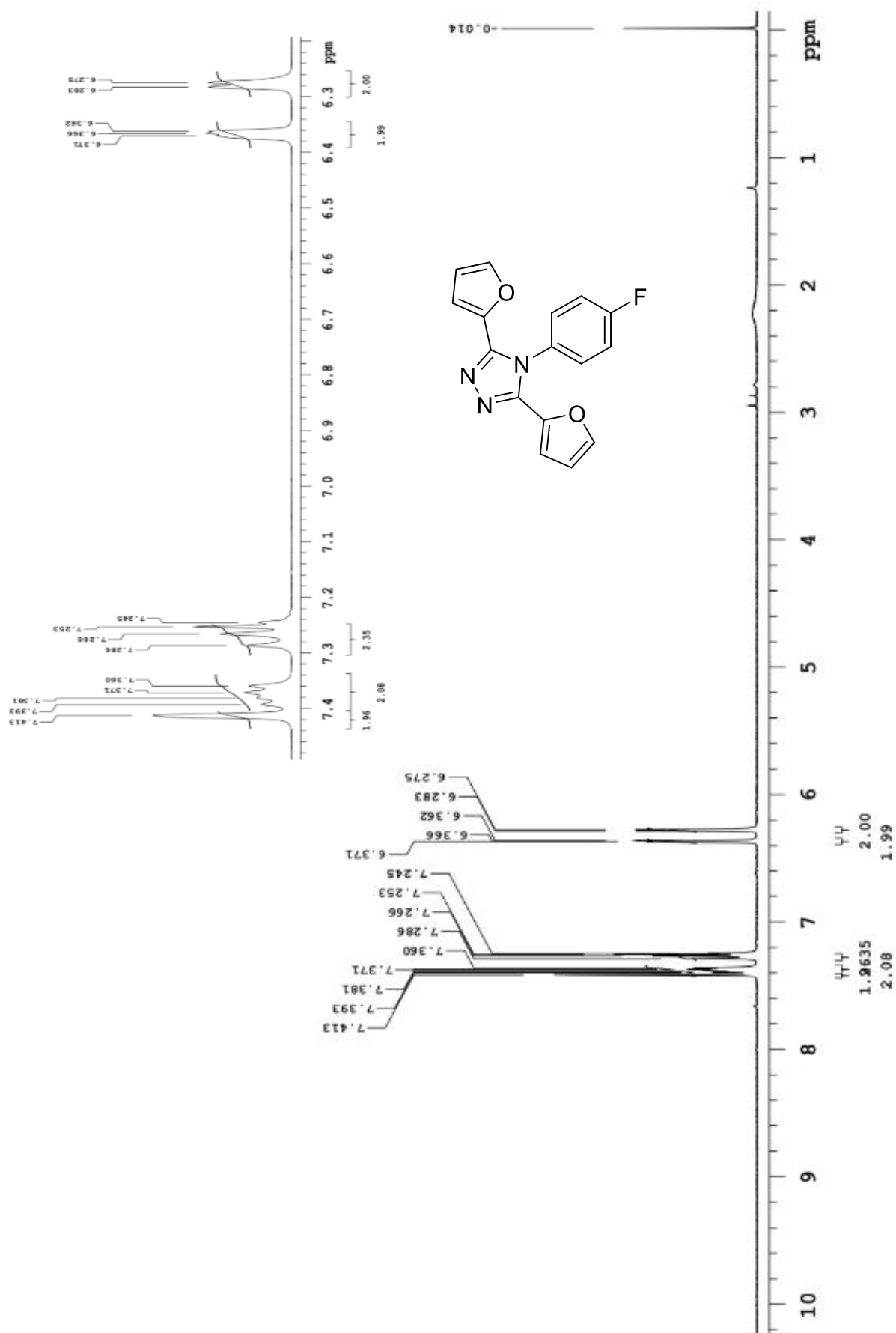
EK-14 : M3 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



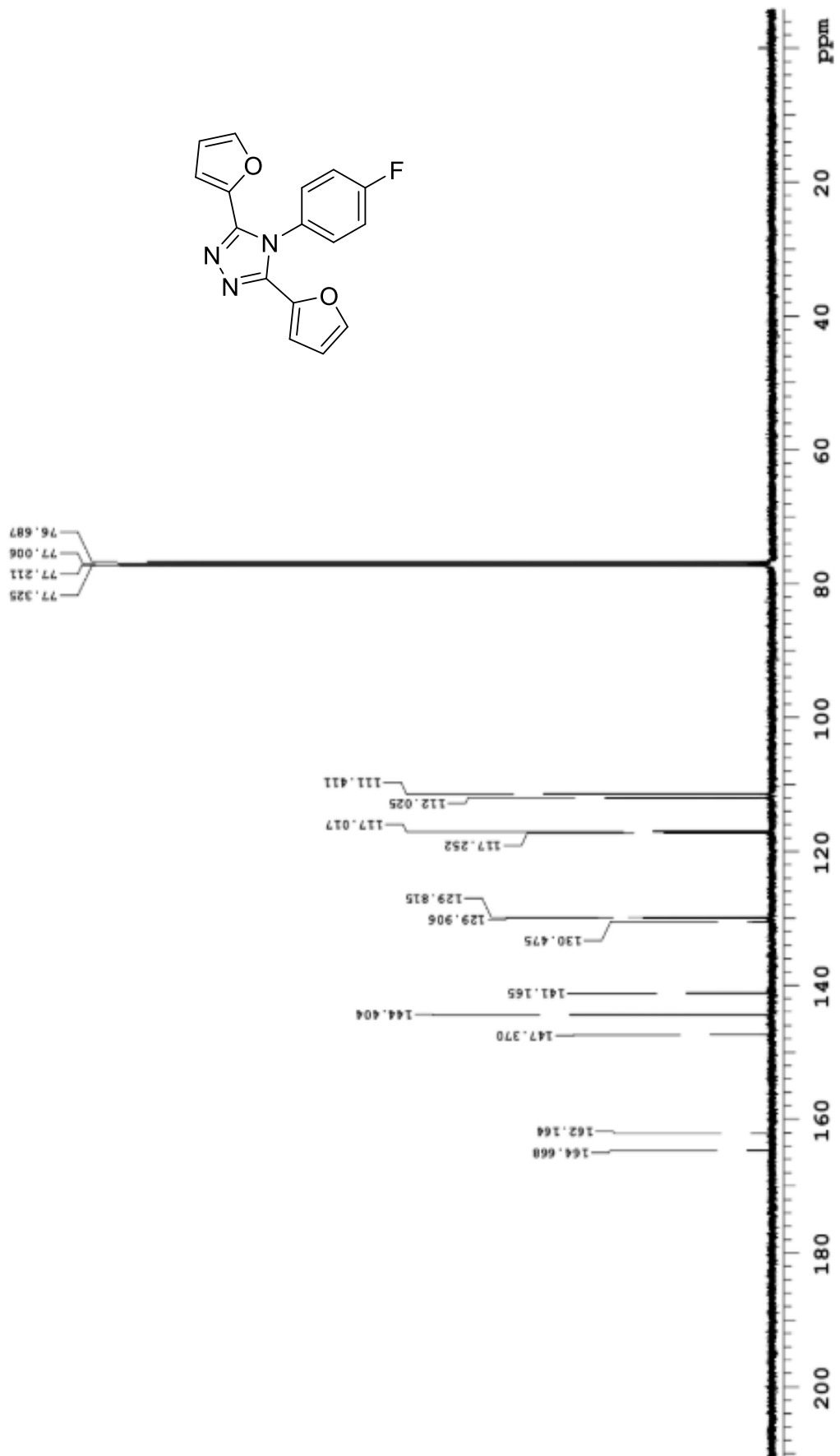
EK-15 : M3 bileşığının IR spektrumu



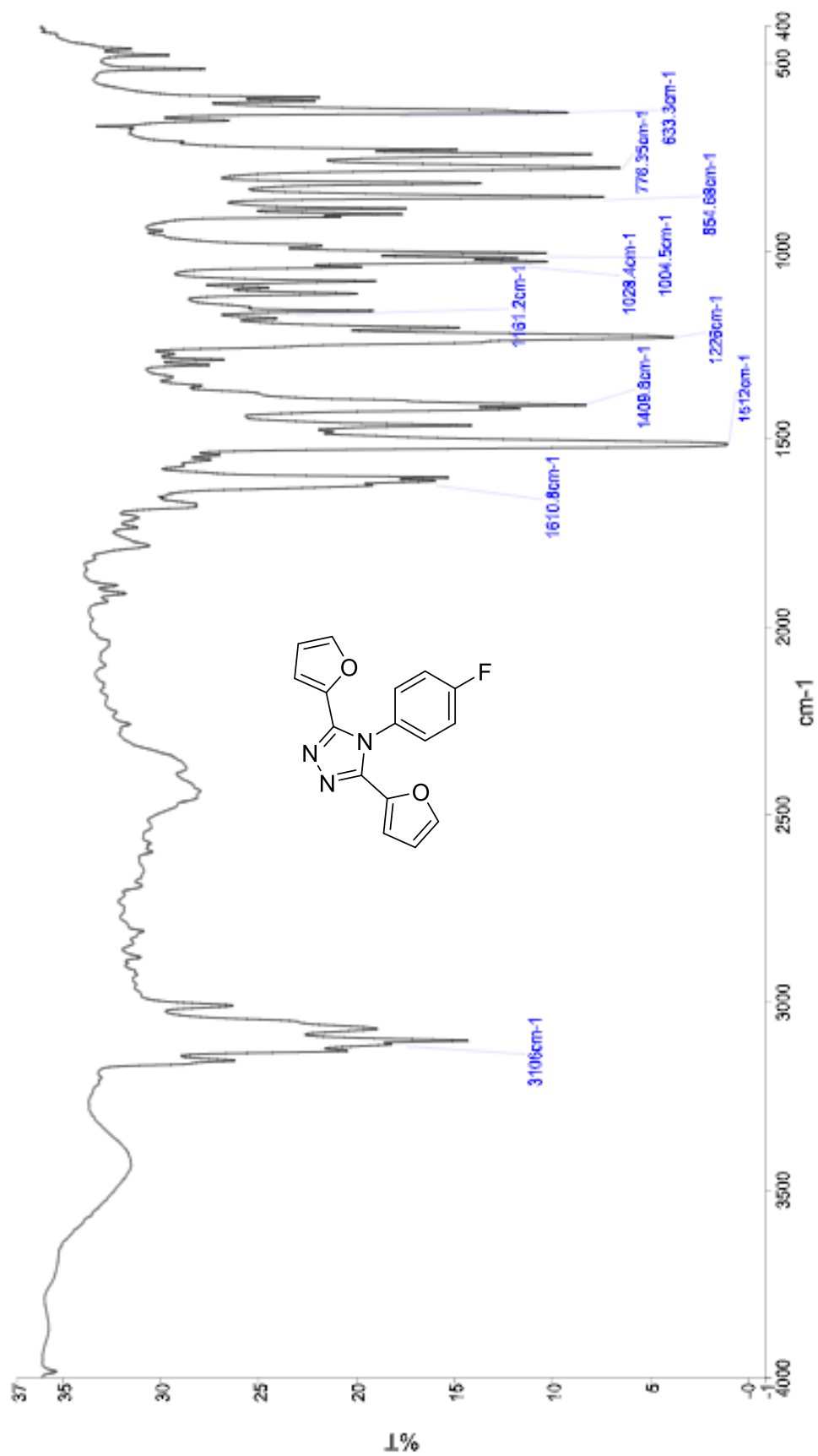
EK-16 : M4 bileşığının ^1H -NMR spektrumu



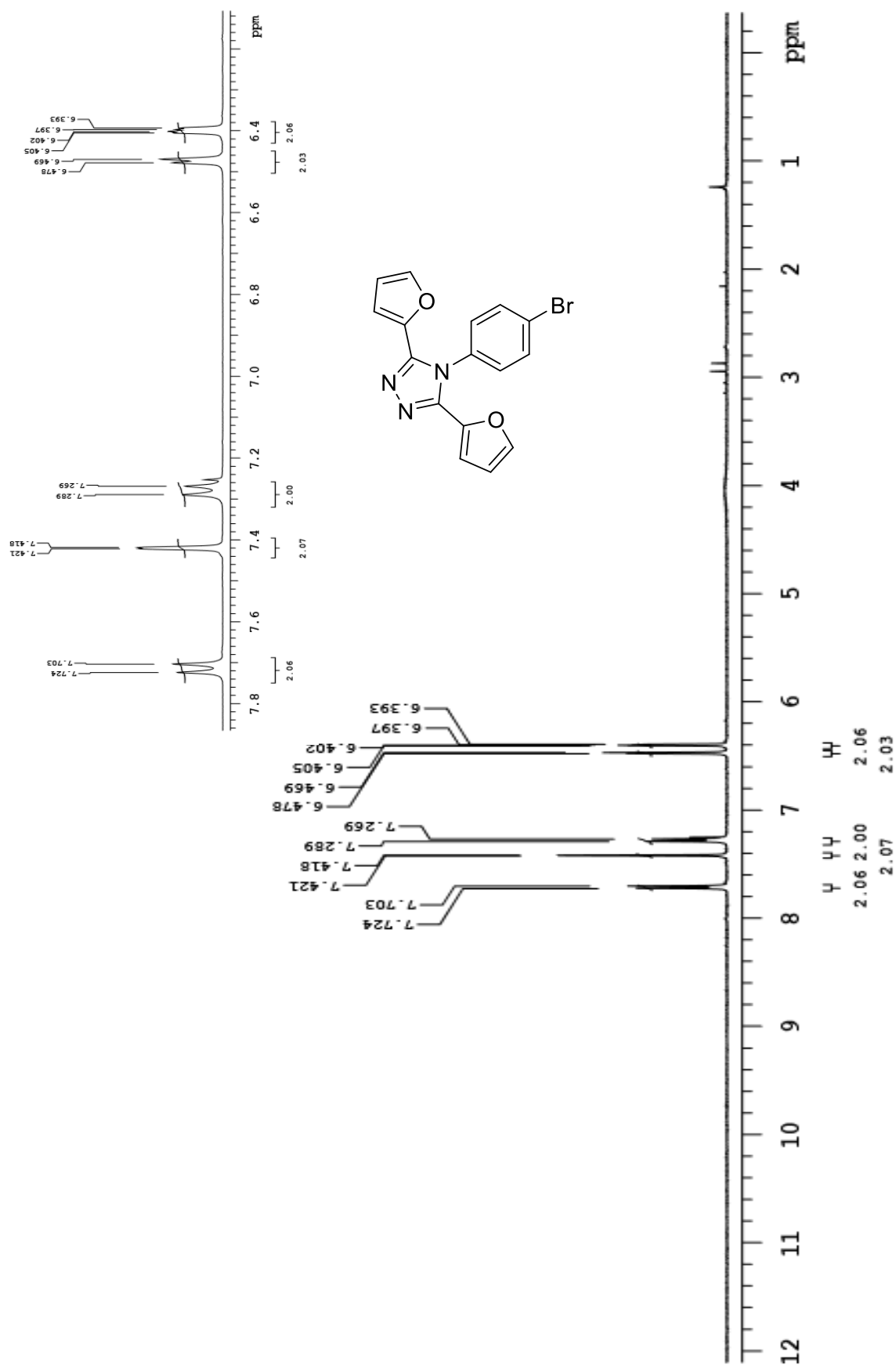
EK-17 : M4 bileşğinin ^{13}C -NMR spektrumu



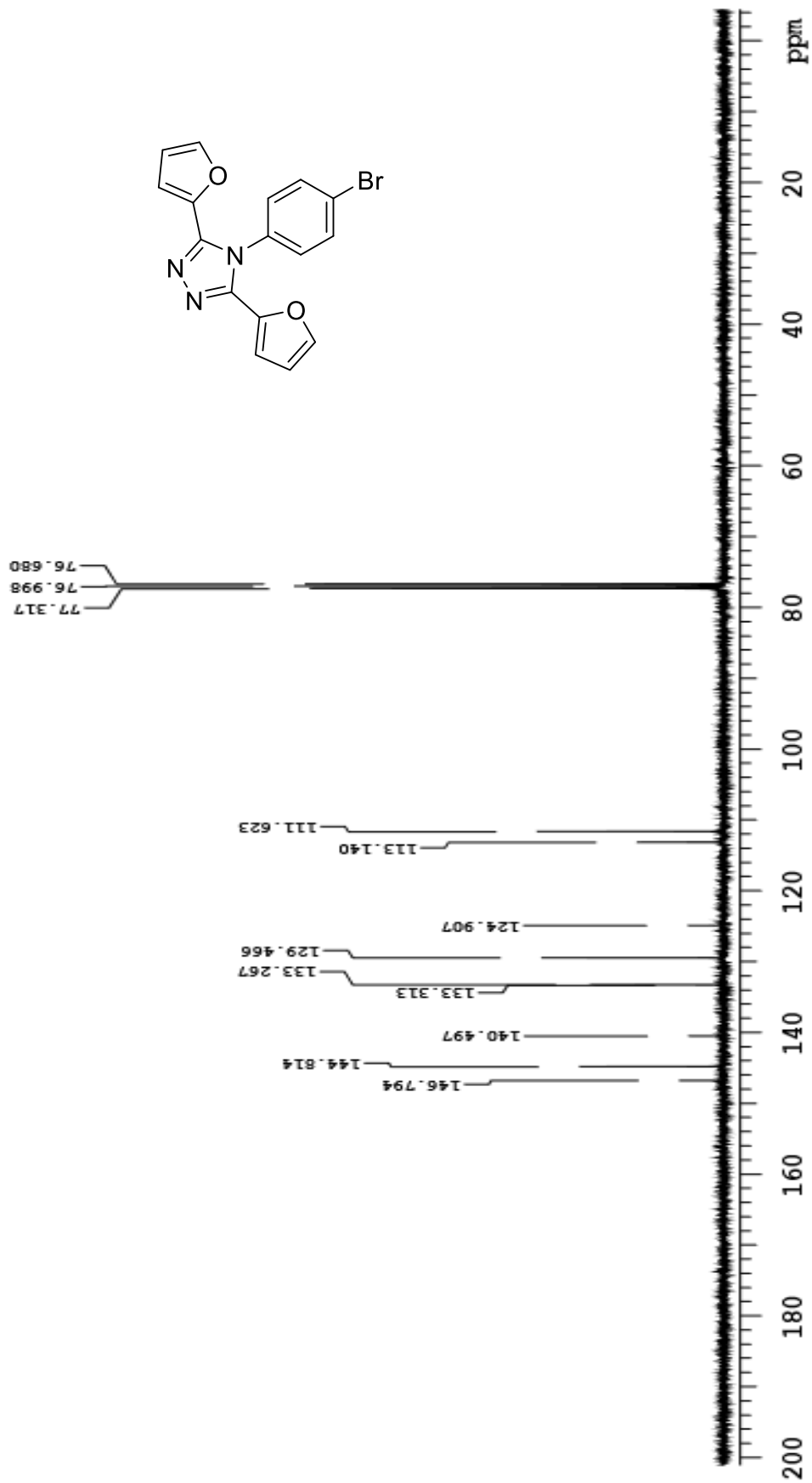
EK-18 : M4 bileşiğinin IR spektrumu



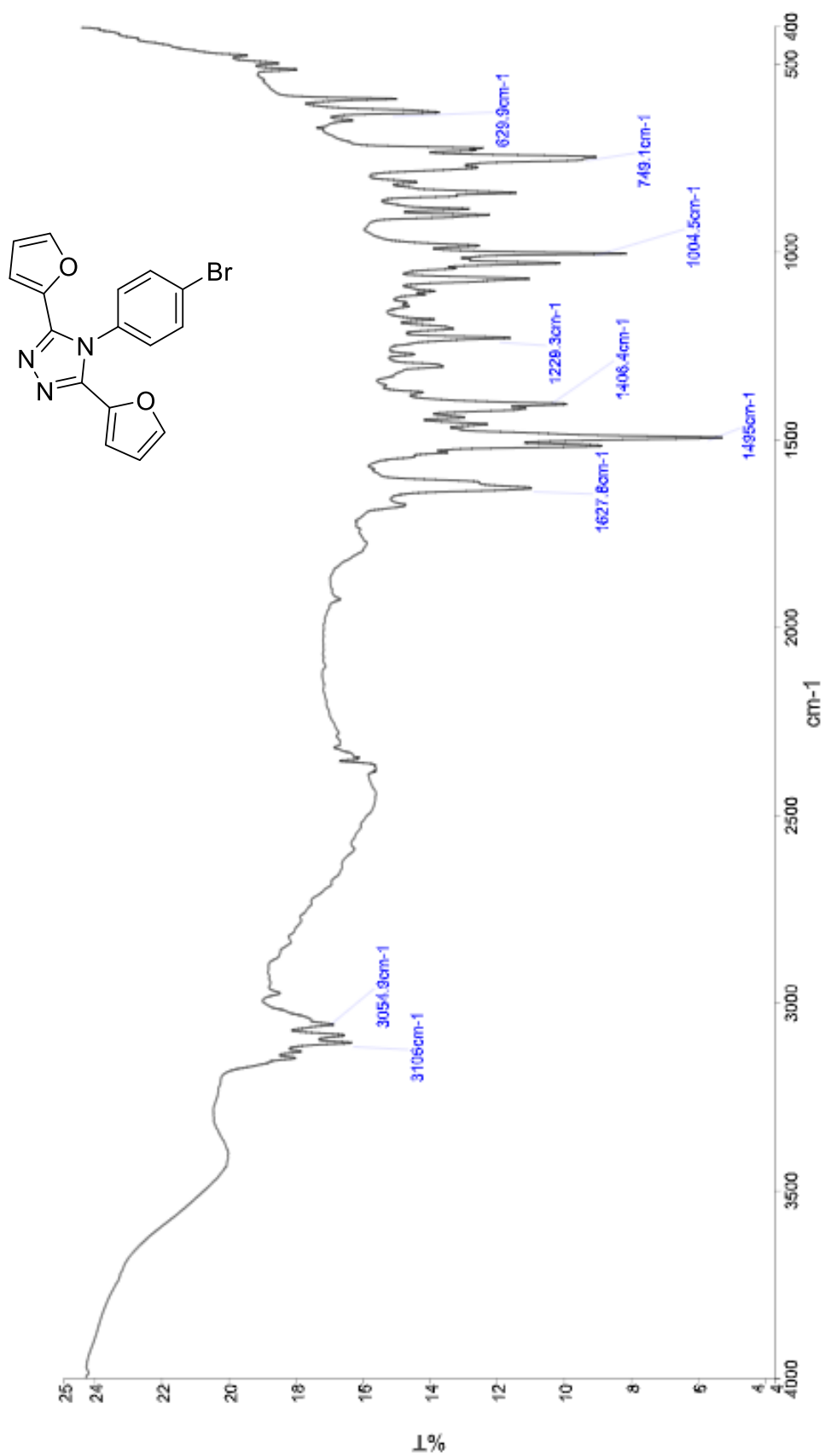
EK-19 : M5 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



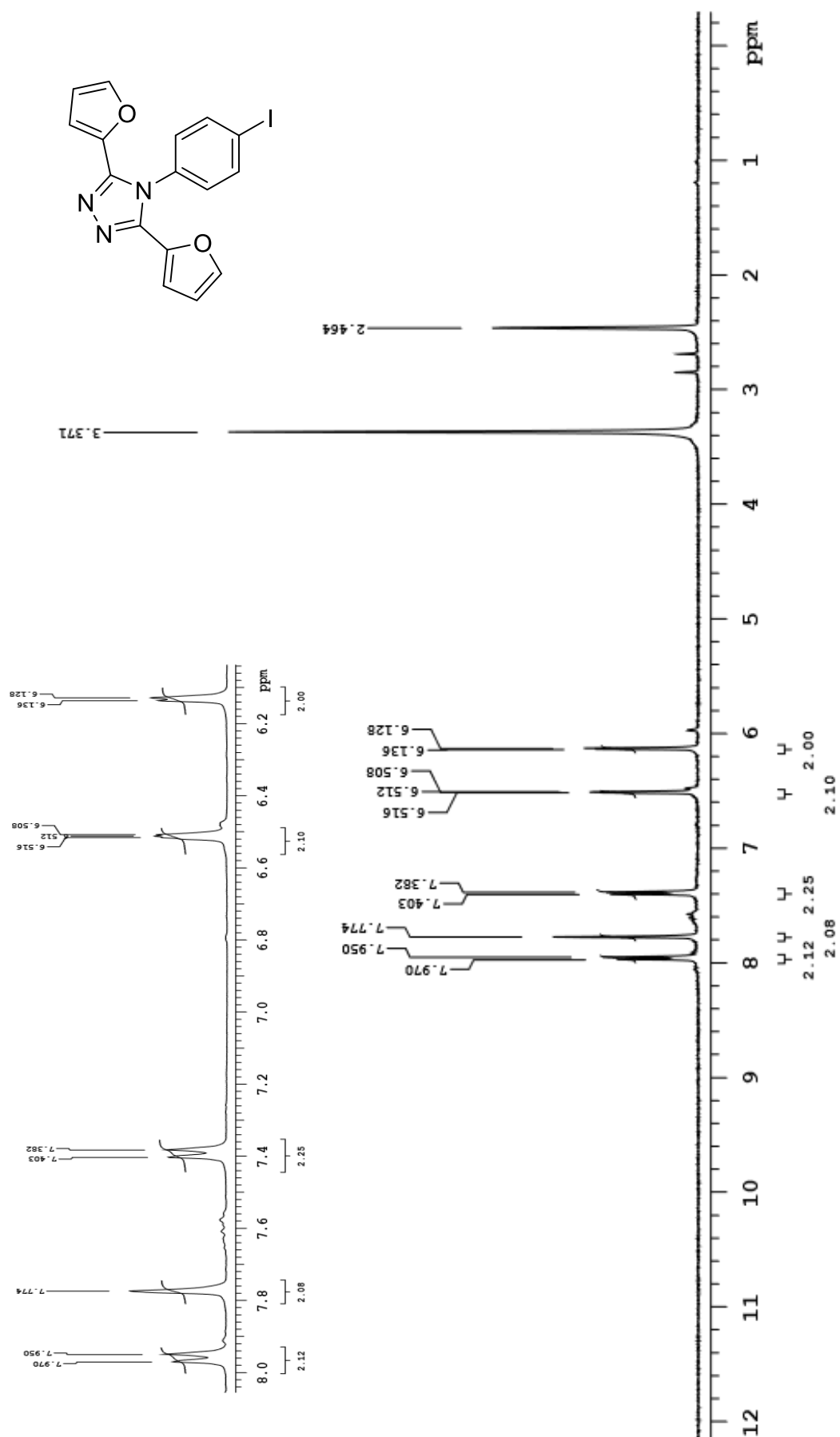
EK-20 : M5 bileşğinin ^{13}C -NMR spektrumu



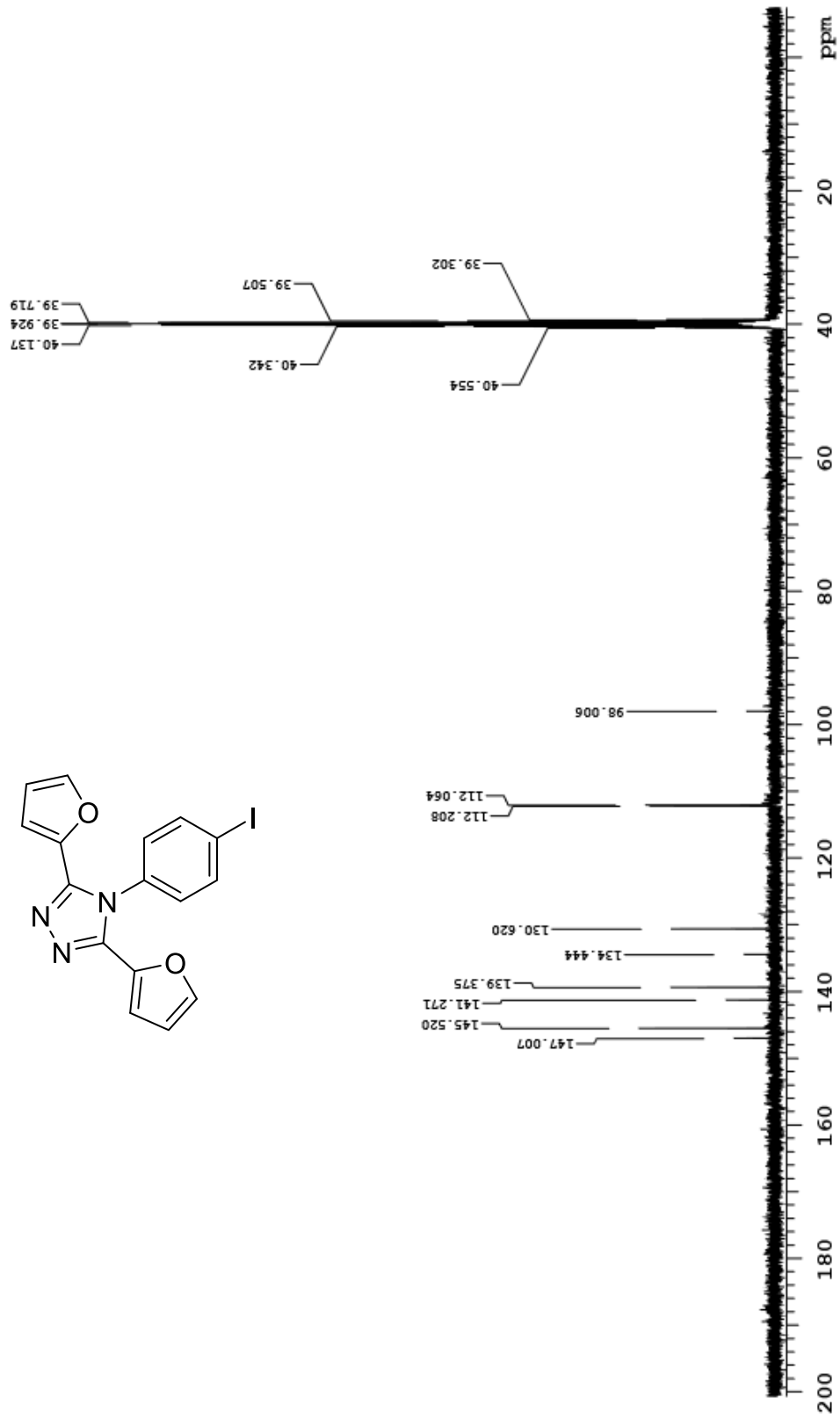
EK-21 : M5 bileşığının IR spektrumu



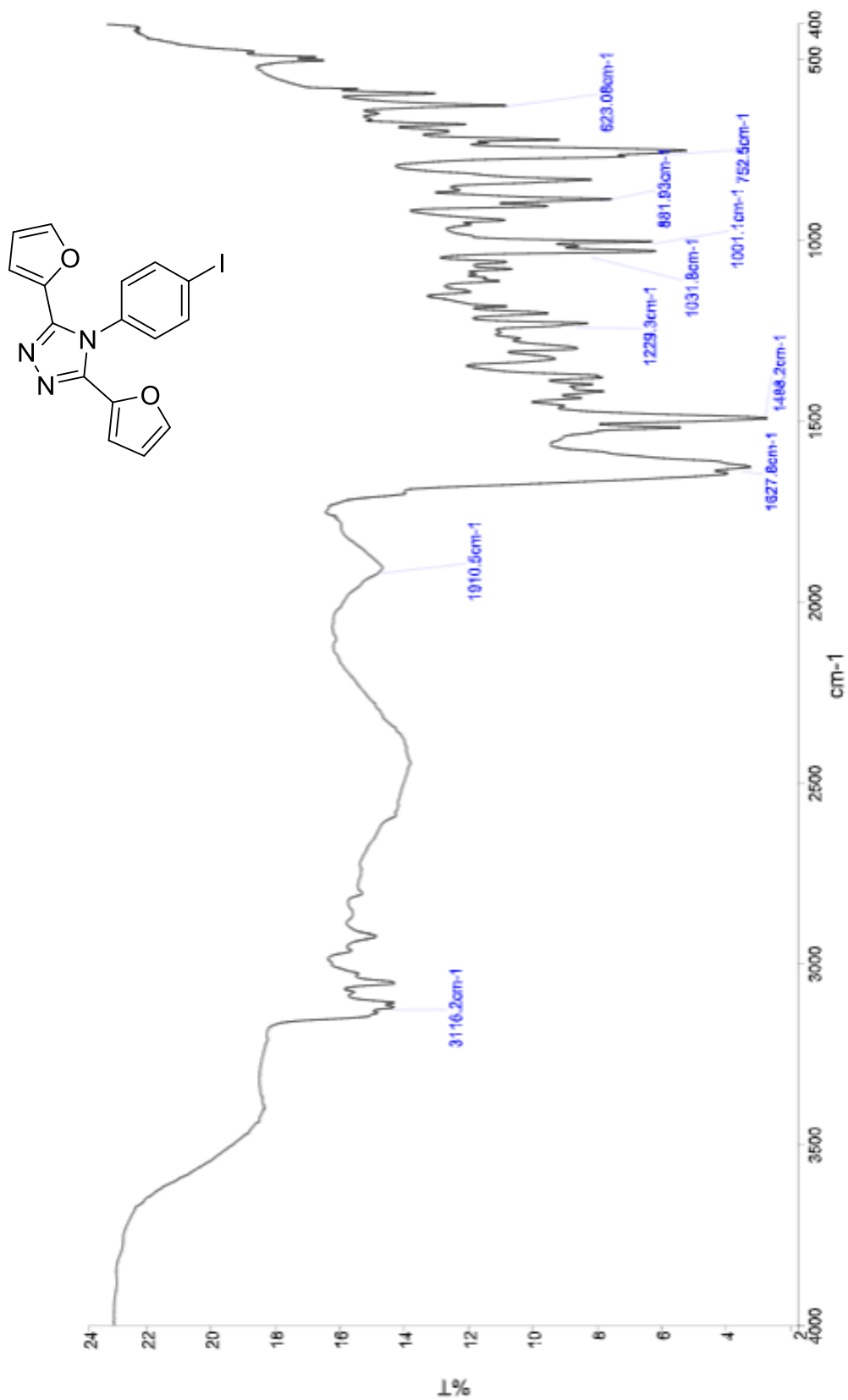
EK-22 : M6 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



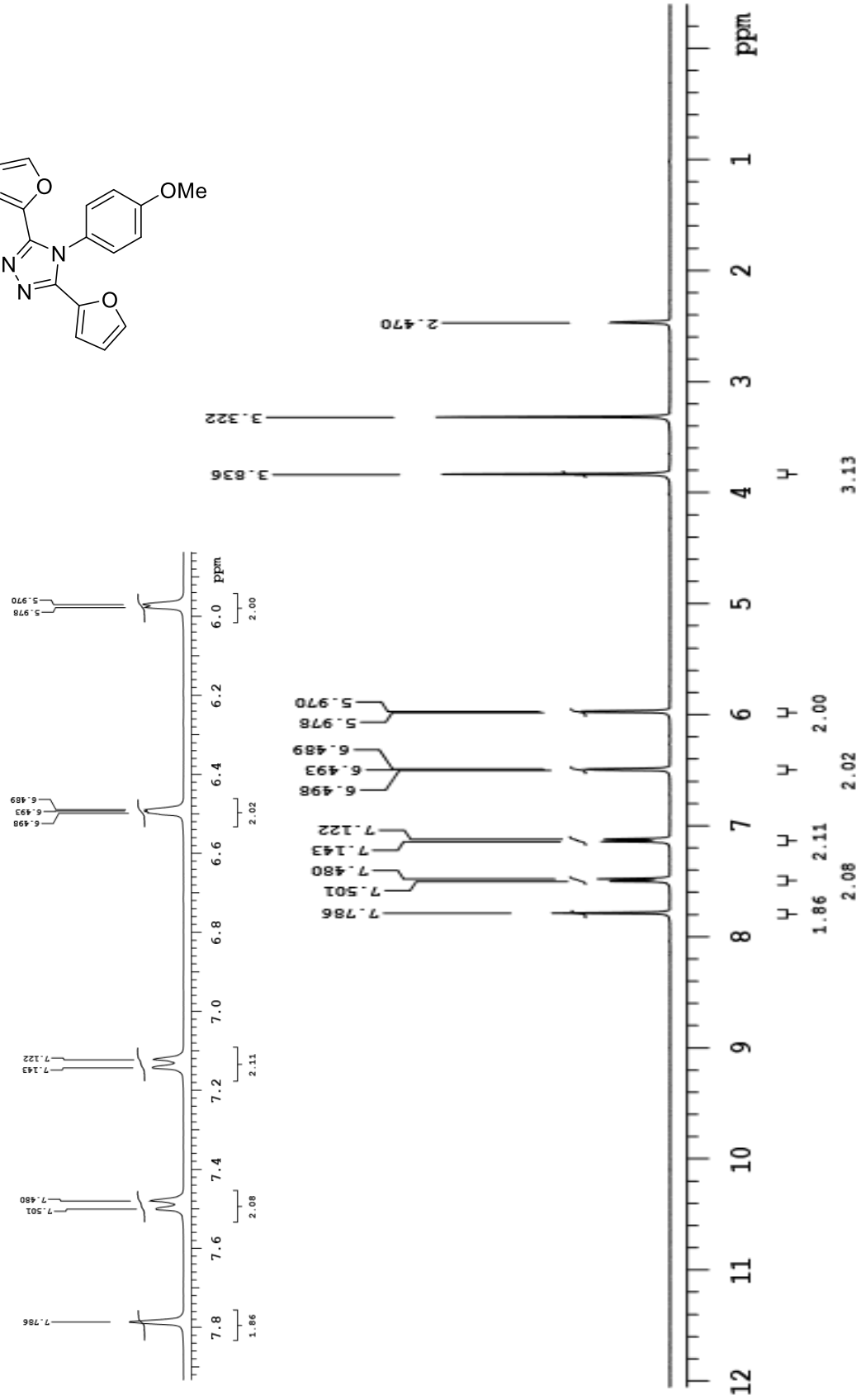
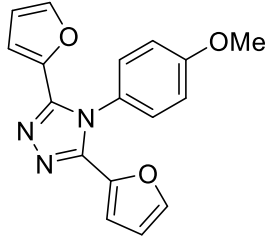
EK-23: M6 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



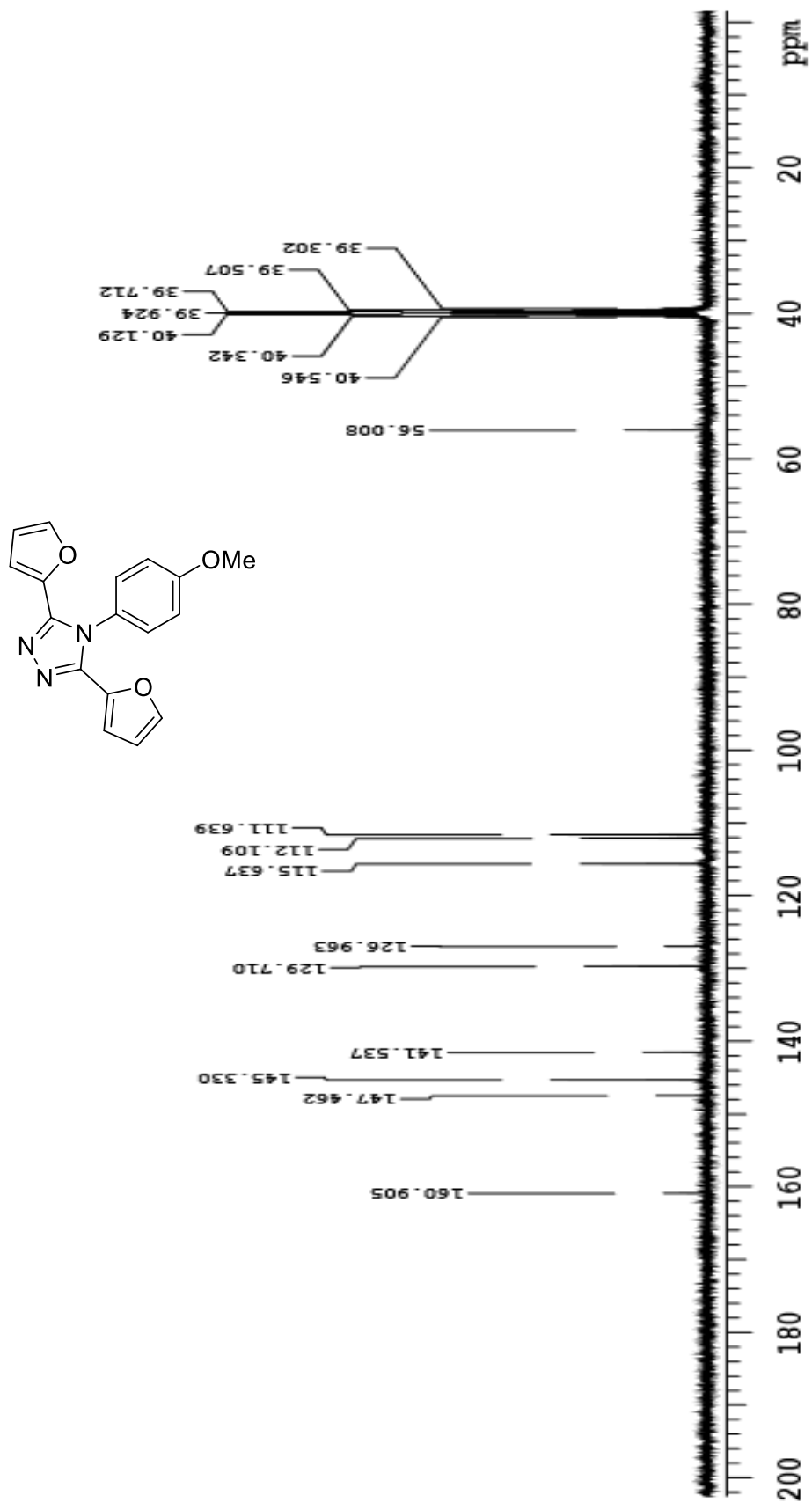
EK-24: M6 bileşiğinin IR spektrumu



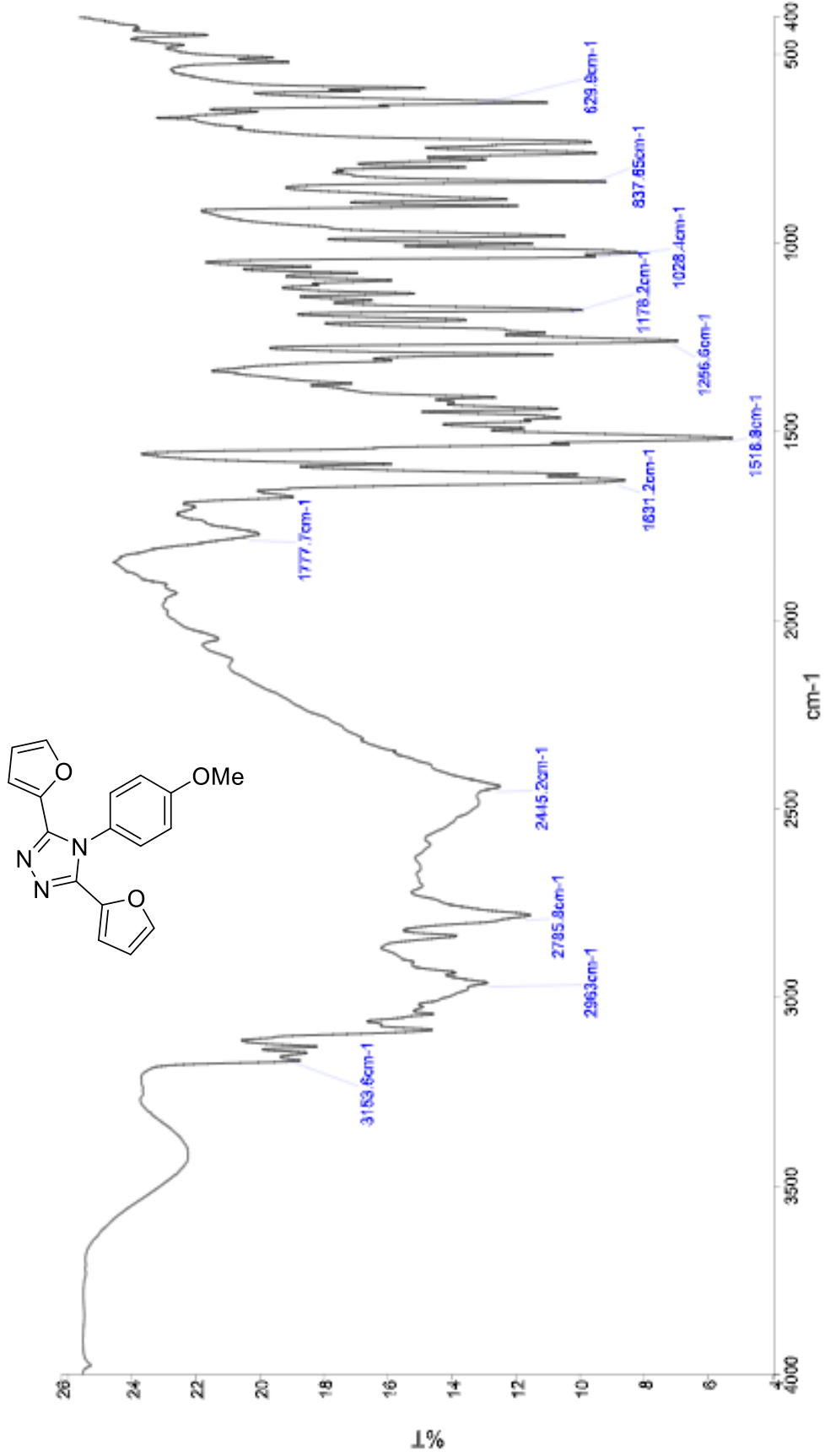
EK-25 : M7 bileşğinin ¹H-NMR spektrumu



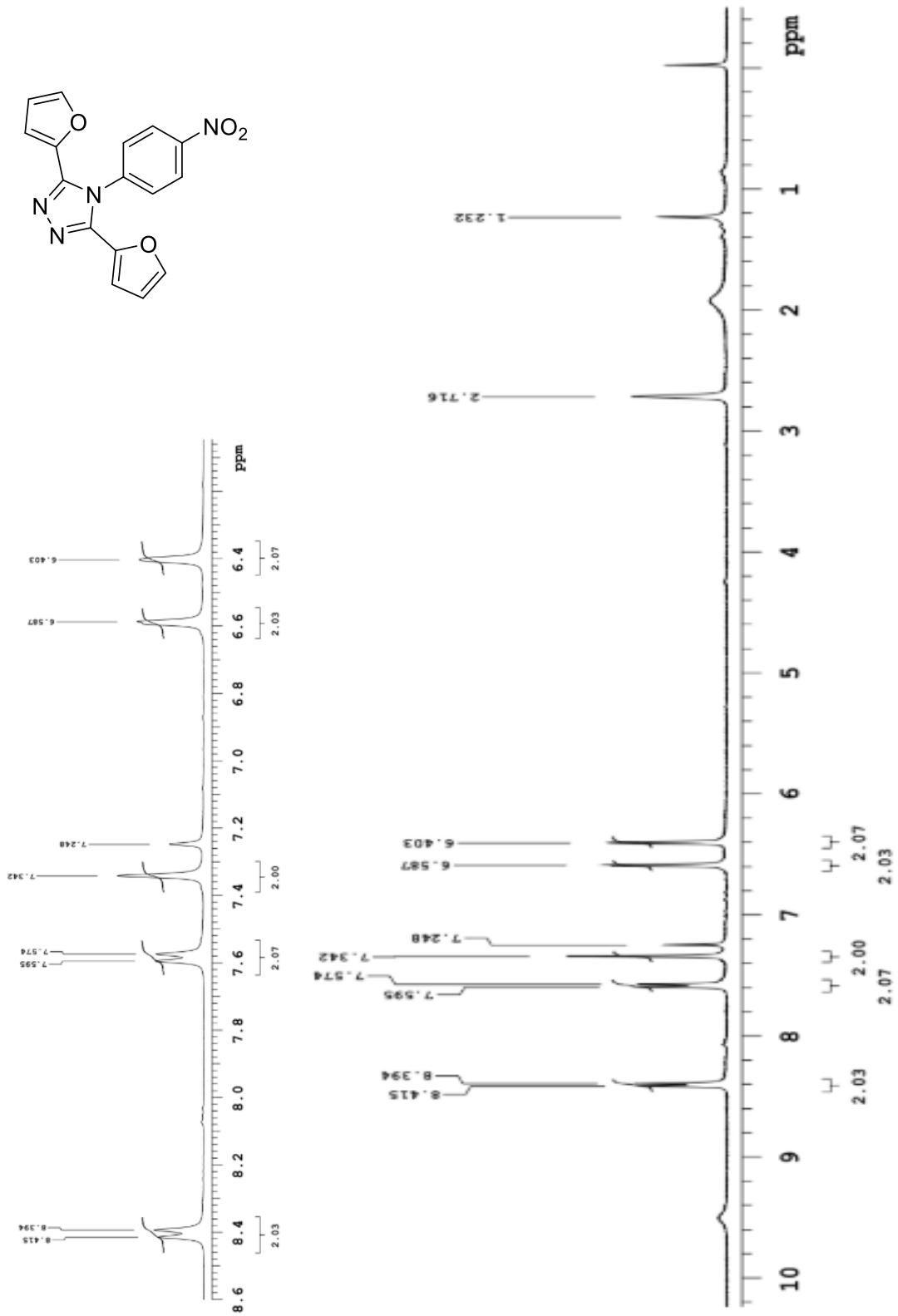
EK-26 : M7 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



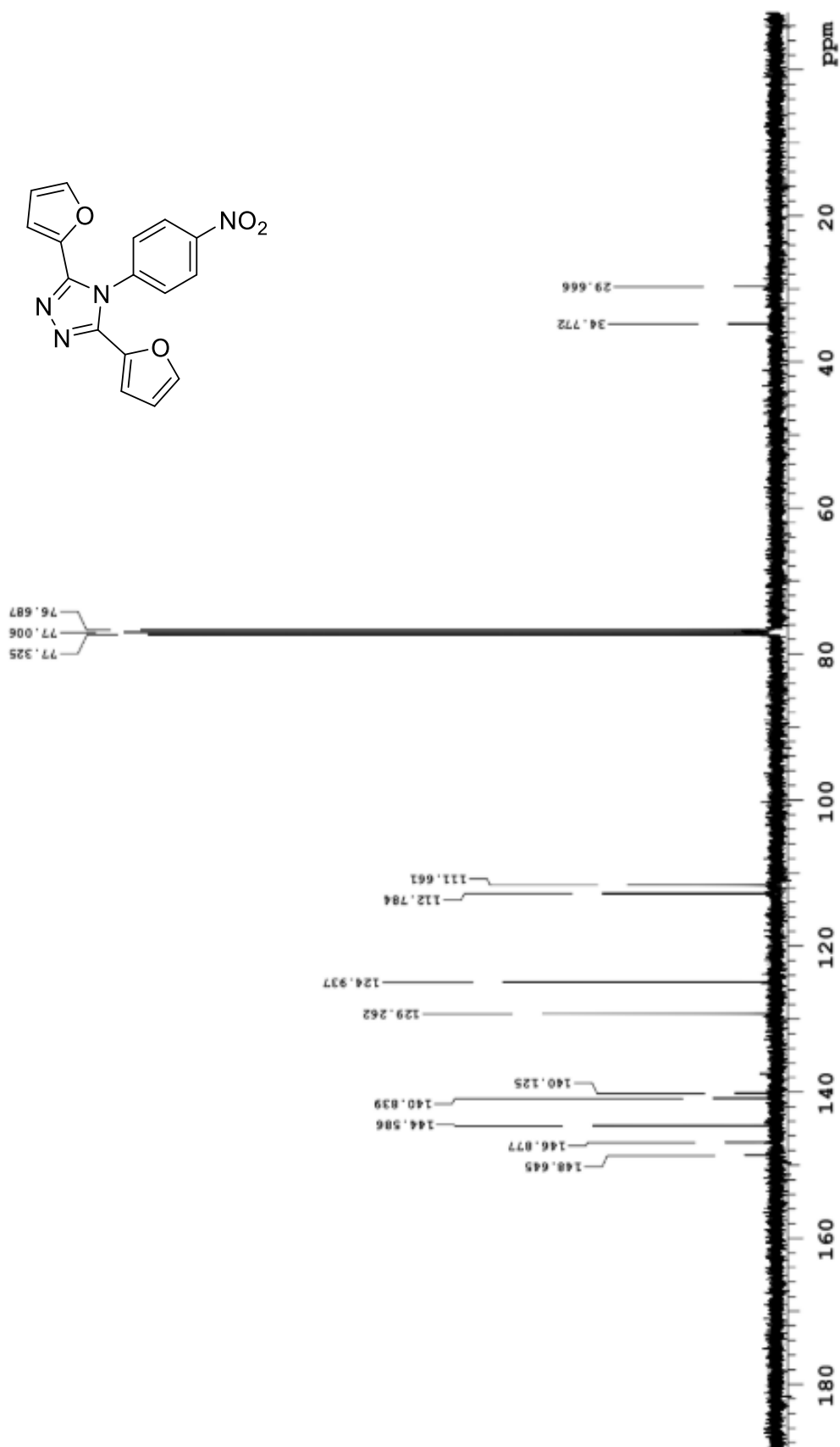
EK-27: M7 bileşığının IR spektrumu



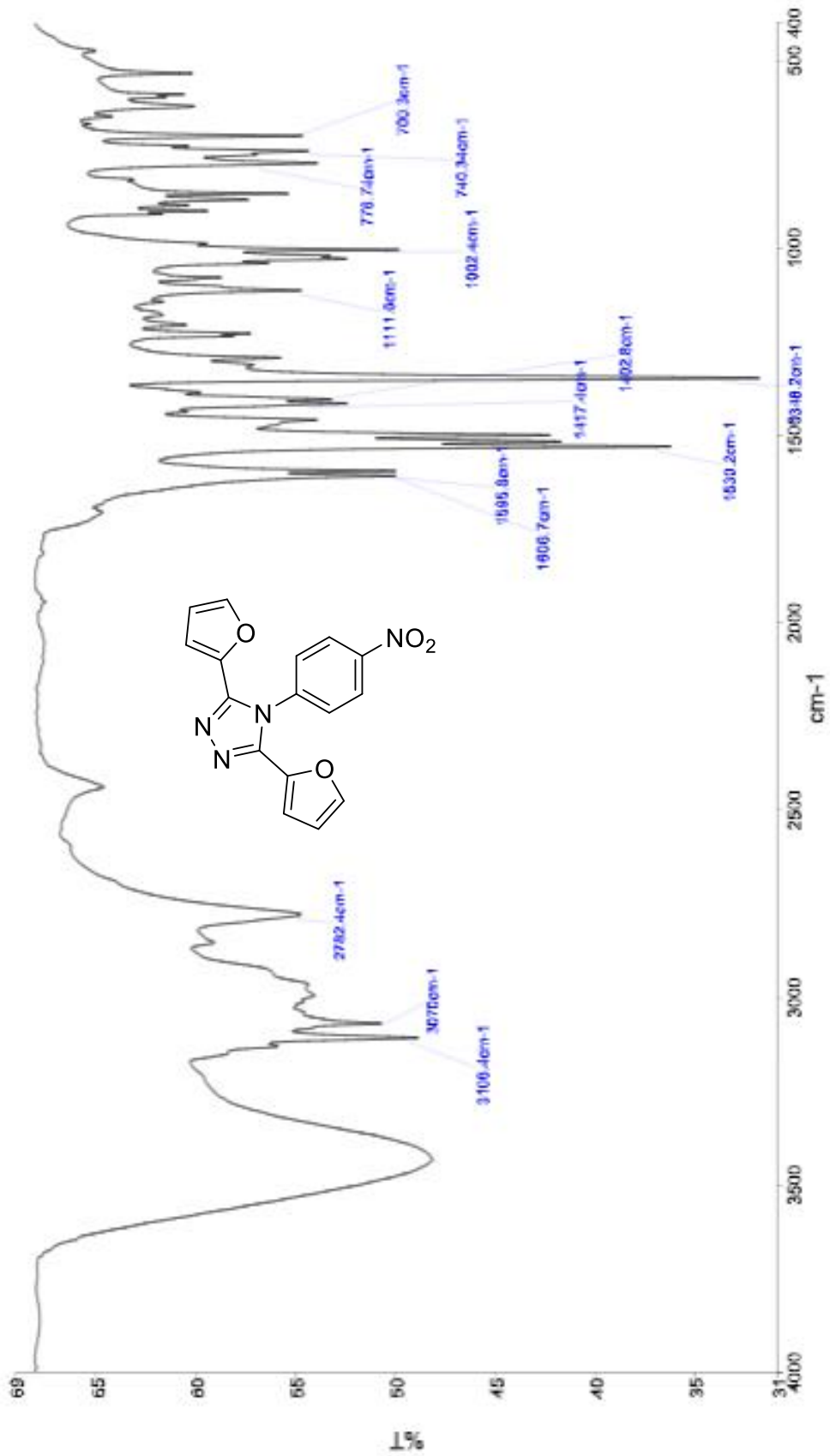
EK-28 : M8 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



EK-29 : M8 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



EK-30 : M8 bileşığının IR spektrumu



EK-31 : M1 bileşığının Mulliken atomik yük değerleri

Atom No	Gaz	ACN	DMSO	EtOH	CHCl ₃	n-Hekzan
1 C	0,148531	0,142066	0,142051	0,142102	0,142775	0,144517
2 C	-0,151773	-0,162085	-0,16215	-0,16198	-0,160398	-0,15712
3 C	-0,110485	-0,126888	-0,127003	-0,126641	-0,123302	-0,117621
4 C	0,299136	0,300345	0,300319	0,300338	0,300196	0,299729
5 O	-0,467966	-0,470012	-0,469993	-0,470009	-0,469867	-0,468882
6 C	0,47672	0,488508	0,488586	0,488378	0,486457	0,48239
7 N	-0,375832	-0,419633	-0,420033	-0,418926	-0,409504	-0,394194
8 N	-0,375832	-0,419633	-0,420033	-0,418926	-0,409504	-0,394193
9 C	0,476721	0,488508	0,488586	0,488378	0,486457	0,482391
10 N	-0,646142	-0,636268	-0,636191	-0,636413	-0,638392	-0,641601
11 C	0,299136	0,300345	0,300319	0,300338	0,300196	0,299729
12 C	-0,110486	-0,126888	-0,127003	-0,126641	-0,123302	-0,117622
13 C	-0,151773	-0,162085	-0,16215	-0,16198	-0,160398	-0,15712
14 C	0,14853	0,142066	0,142051	0,142102	0,142775	0,144518
15 O	-0,467966	-0,470012	-0,469993	-0,470009	-0,469867	-0,468882
16 C	0,21667	0,204705	0,204624	0,204867	0,207112	0,210965
17 C	-0,053656	-0,067701	-0,067803	-0,067512	-0,064895	-0,060201
18 C	-0,100724	-0,112909	-0,112987	-0,112765	-0,110683	-0,106669
19 C	-0,072805	-0,082852	-0,082912	-0,082742	-0,08112	-0,077859
20 C	-0,100726	-0,112909	-0,112987	-0,112765	-0,110683	-0,106667
21 C	-0,05365	-0,0677	-0,067804	-0,067512	-0,064895	-0,060209
22 H	0,11428	0,142486	0,142717	0,142061	0,136315	0,126592
23 H	0,102132	0,124759	0,12494	0,124425	0,119886	0,112174
24 H	0,123815	0,125491	0,125478	0,125517	0,125718	0,125403
25 H	0,123814	0,125491	0,125478	0,125517	0,125718	0,125402
26 H	0,102132	0,124759	0,12494	0,124425	0,119886	0,112174
27 H	0,11428	0,142486	0,142717	0,142061	0,136315	0,126592
28 H	0,104843	0,120638	0,12074	0,120449	0,117732	0,112548
29 H	0,095989	0,11584	0,115995	0,115555	0,11166	0,104936
30 H	0,092258	0,112603	0,112768	0,112303	0,108223	0,101293
31 H	0,095989	0,11584	0,115995	0,115555	0,11166	0,104936
32 H	0,104843	0,120638	0,12074	0,120449	0,117732	0,112549

EK-32 : M2 bileşiminin Mulliken atomik yük değerleri

Atom No	Gaz	ACN	DMSO	EtOH	CHCl ₃	n-Hekzan
1 C	0,148095	0,141638	0,141618	0,141684	0,142408	0,14421
2 C	-0,151771	-0,16213	-0,162186	-0,162028	-0,160466	-0,157167
3 C	-0,110735	-0,12732	-0,127453	-0,127073	-0,123713	-0,118001
4 C	0,298951	0,299985	0,299985	0,299938	0,299916	0,299553
5 O	-0,466944	-0,46953	-0,46953	-0,469497	-0,469375	-0,468352
6 C	0,476213	0,487696	0,487765	0,487555	0,485836	0,481946
7 N	-0,376145	-0,42007	-0,420466	-0,419344	-0,409971	-0,394623
8 N	-0,37616	-0,42008	-0,420469	-0,419345	-0,40997	-0,39464
9 C	0,47614	0,487746	0,487811	0,48756	0,485783	0,481885
10 N	-0,646458	-0,63676	-0,636683	-0,636855	-0,638864	-0,642081
11 C	0,298905	0,299985	0,299985	0,299941	0,299906	0,29953
12 C	-0,110743	-0,12732	-0,127459	-0,127076	-0,123712	-0,118006
13 C	-0,151805	-0,16215	-0,162209	-0,162031	-0,160456	-0,157177
14 C	0,148082	0,141667	0,141647	0,141688	0,142392	0,144203
15 O	-0,46684	-0,46955	-0,469553	-0,4695	-0,46933	-0,468277
16 C	0,213257	0,201752	0,201664	0,2019	0,204115	0,207846
17 C	-0,05224	-0,06772	-0,06784	-0,067038	-0,064565	-0,059377
18 C	-0,137015	-0,14802	-0,148094	-0,151532	-0,14624	-0,142497
19 C	0,136696	0,128304	0,128243	0,129095	0,12996	0,132724
20 C	-0,137004	-0,14803	-0,14809	-0,144966	-0,14591	-0,142481
21 C	-0,052249	-0,06772	-0,067832	-0,067814	-0,064624	-0,059403
22 C	-0,383103	-0,38545	-0,385461	-0,386069	-0,385113	-0,384325
23 H	0,113014	0,142161	0,142399	0,141718	0,135779	0,125761
24 H	0,101584	0,124481	0,124668	0,124141	0,119537	0,111719
25 H	0,123461	0,125118	0,125104	0,125147	0,125348	0,125031
26 H	0,123432	0,125124	0,125109	0,125147	0,125337	0,125011
27 H	0,10157	0,124484	0,124671	0,124142	0,11953	0,111708
28 H	0,113305	0,14215	0,14239	0,141716	0,135853	0,125932
29 H	0,103229	0,118339	0,118435	0,118157	0,115577	0,110632
30 H	0,08677	0,106768	0,106926	0,106814	0,10252	0,095704
31 H	0,08677	0,106768	0,106927	0,1066	0,102508	0,095705
32 H	0,103229	0,118338	0,118436	0,118109	0,115579	0,110634
33 H	0,117814	0,125824	0,12588	0,122129	0,123882	0,121388
34 H	0,117837	0,137719	0,137776	0,134101	0,124342	0,121409
35 H	0,130857	0,125812	0,125884	0,132884	0,136201	0,133875

EK-33: M3 bileşiminin Mulliken atomik yük değerleri

Atom No	Gaz	ACN	DMSO	EtOH	CHCl ₃	n-Hekzan
1 C	0,148512	0,14323	0,1432	0,143246	0,143713	0,14512
2 C	-0,15141	-0,1619	-0,162	-0,161828	-0,160156	-0,1568
3 C	-0,10927	-0,1257	-0,126	-0,125452	-0,122114	-0,1164
4 C	0,29893	0,30126	0,3013	0,301229	0,300779	0,29995
5 O	-0,47034	-0,4714	-0,471	-0,47138	-0,471551	-0,4711
6 C	0,47672	0,49049	0,4906	0,490321	0,487938	0,48324
7 N	-0,37443	-0,4187	-0,419	-0,41797	-0,408452	-0,393
8 N	-0,37443	-0,4187	-0,419	-0,41797	-0,408452	-0,393
9 C	0,476719	0,49049	0,4906	0,490321	0,487939	0,48324
10 N	-0,64906	-0,6394	-0,639	-0,639557	-0,641561	-0,6447
11 C	0,216685	0,20431	0,2042	0,204484	0,206943	0,21106
12 C	-0,04737	-0,0572	-0,057	-0,05707	-0,055488	-0,0523
13 C	-0,0872	-0,0922	-0,092	-0,092157	-0,09143	-0,0898
14 C	-0,08413	-0,0878	-0,088	-0,087793	-0,087133	-0,0859
15 C	-0,0872	-0,0922	-0,092	-0,092158	-0,09143	-0,0898
16 C	-0,04737	-0,0572	-0,057	-0,05707	-0,055488	-0,0523
17 Cl	-0,01285	-0,0289	-0,029	0,028642	-0,025437	-0,02
18 C	0,298931	0,30126	0,3013	0,301229	0,300779	0,29995
19 C	-0,10927	-0,1257	-0,126	-0,125452	-0,122114	-0,1164
20 C	-0,15141	-0,1619	-0,162	-0,161828	-0,160156	-0,1568
21 C	0,148512	0,14323	0,1432	0,143245	0,143713	0,14512
22 O	-0,47034	-0,4714	-0,471	-0,471379	-0,471552	-0,4711
23 H	0,117006	0,14341	0,1436	0,14302	0,137714	0,12867
24 H	0,104218	0,12554	0,1257	0,12523	0,121013	0,11378
25 H	0,125266	0,12652	0,1265	0,126556	0,126867	0,12671
26 H	0,114688	0,13459	0,1347	0,13433	0,130652	0,124
27 H	0,119341	0,13794	0,1381	0,137679	0,134109	0,12785
28 H	0,119341	0,13794	0,1381	0,137679	0,134109	0,12785
29 H	0,114688	0,13459	0,1347	0,13433	0,130652	0,124
30 H	0,125267	0,12652	0,1265	0,126556	0,126867	0,12671
31 H	0,104218	0,12554	0,1257	0,12523	0,121013	0,11378
32 H	0,117006	0,14341	0,1436	0,14302	0,137714	0,12867

EK-34: M4 bileşiminin Mulliken atomik yük değerleri

Atom No	Gaz	ACN	DMSO	EtOH	CHCl ₃	n-Hekzan
1 C	0,148135	0,142595	0,142583	0,142617	0,143126	0,144618
2 C	-0,151402	-0,162	-0,162061	-0,161885	-0,160213	-0,156825
3 C	-0,109715	-0,12632	-0,126456	-0,12607	-0,122696	-0,116974
4 C	0,298751	0,300709	0,300722	0,300687	0,300354	0,299646
5 O	-0,469583	-0,47067	-0,470663	-0,470696	-0,470865	-0,470381
6 C	0,476332	0,489441	0,489525	0,489288	0,487079	0,48261
7 N	-0,37499	-0,41934	-0,419732	-0,418624	-0,409107	-0,393616
8 N	-0,37499	-0,41934	-0,419732	-0,418624	-0,409107	-0,393617
9 C	0,476332	0,489441	0,489525	0,489288	0,487079	0,48261
10 N	-0,648045	-0,63833	-0,638246	-0,638473	-0,640461	-0,643681
11 C	0,215707	0,203494	0,203398	0,203668	0,206078	0,210104
12 C	-0,053944	-0,0655	-0,065575	-0,065363	-0,063393	-0,059634
13 C	-0,15377	-0,15963	-0,159657	-0,159569	-0,158696	-0,156785
14 C	0,365617	0,361885	0,361858	0,361934	0,362635	0,363914
15 C	-0,15377	-0,15963	-0,159657	-0,159569	-0,158695	-0,156785
16 C	-0,053944	-0,0655	-0,065575	-0,065363	-0,063393	-0,059629
17 F	-0,292726	-0,3001	-0,300148	-0,299996	-0,298626	-0,296239
18 C	0,298751	0,300709	0,300722	0,300687	0,300354	0,299646
19 C	-0,109715	-0,12632	-0,126456	-0,12607	-0,122696	-0,116975
20 C	-0,151402	-0,162	-0,162061	-0,161885	-0,160213	-0,156824
21 C	0,148135	0,142595	0,142583	0,142617	0,143126	0,144618
22 O	-0,469582	-0,47067	-0,470663	-0,470696	-0,470865	-0,470381
23 H	0,115615	0,142891	0,143114	0,142485	0,136981	0,127627
24 H	0,103462	0,12512	0,125293	0,124805	0,120505	0,113137
25 H	0,124772	0,125954	0,125934	0,12599	0,126313	0,126173
26 H	0,113544	0,13199	0,132119	0,131752	0,128403	0,122275
27 H	0,112516	0,131278	0,131422	0,131015	0,127395	0,121078
28 H	0,112516	0,131278	0,131422	0,131015	0,127395	0,121078
29 H	0,113544	0,13199	0,132119	0,131752	0,128403	0,122275
30 H	0,124772	0,125954	0,125934	0,12599	0,126313	0,126173
31 H	0,103462	0,12512	0,125293	0,124805	0,120505	0,113138
32 H	0,115615	0,142891	0,143114	0,142485	0,136981	0,127626

EK-35 : M5 bileşığının Mulliken atomik yük değerleri

Atom No	Gaz	ACN	DMSO	EtOH	CHCl ₃	n-Hekzan
1 C	0,148693	0,143244	0,143231	0,143264	0,143738	0,145158
2 C	-0,151497	-0,16195	-0,162006	-0,161834	-0,160168	-0,156809
3 C	-0,109529	-0,12569	-0,125827	-0,125438	-0,122117	-0,11646
4 C	0,299213	0,301283	0,301303	0,301251	0,300814	0,299991
5 O	-0,470579	-0,47138	-0,471373	-0,471403	-0,471558	-0,471095
6 C	0,476956	0,490519	0,490617	0,490354	0,487984	0,483301
7 N	-0,374449	-0,41867	-0,419061	-0,417962	-0,408444	-0,393047
8 N	-0,37445	-0,41867	-0,419061	-0,417961	-0,408444	-0,393047
9 C	0,476957	0,49052	0,490617	0,490353	0,487984	0,483301
10 N	-0,649514	-0,6397	-0,639627	-0,639842	-0,641854	-0,64502
11 C	0,299213	0,301283	0,301303	0,30125	0,300815	0,299991
12 C	-0,109529	-0,12569	-0,125827	-0,125437	-0,122118	-0,116459
13 C	-0,151497	-0,16195	-0,162006	-0,161834	-0,160168	-0,156809
14 C	0,148693	0,143244	0,14323	0,143264	0,143737	0,145157
15 O	-0,470579	-0,47138	-0,471373	-0,471403	-0,471558	-0,471095
16 C	0,219825	0,207166	0,207063	0,207347	0,20981	0,213959
17 C	-0,050772	-0,06046	-0,060521	-0,060353	-0,058787	-0,055673
18 C	-0,10514	-0,11077	-0,110802	-0,110716	-0,109851	-0,10801
19 C	0,063671	0,056859	0,05681	0,05695	0,058217	0,060505
20 C	-0,10514	-0,11077	-0,110802	-0,110716	-0,109851	-0,10801
21 C	-0,050772	-0,06046	-0,06052	-0,060351	-0,058787	-0,055675
22 Br	-0,118905	-0,1293	-0,129385	-0,12915	-0,127071	-0,123527
23 H	0,117183	0,143424	0,14364	0,143033	0,137735	0,128698
24 H	0,104139	0,125547	0,125716	0,125238	0,121003	0,113744
25 H	0,125192	0,126535	0,126513	0,126569	0,126862	0,126683
26 H	0,125192	0,126535	0,126513	0,126569	0,126861	0,126683
27 H	0,104139	0,125547	0,125716	0,125237	0,121003	0,113744
28 H	0,117183	0,143424	0,14364	0,143033	0,137735	0,128698
29 H	0,114913	0,134765	0,134908	0,134504	0,130846	0,124214
30 H	0,118139	0,136093	0,13623	0,135842	0,132394	0,126347
31 H	0,118139	0,136093	0,13623	0,135842	0,132394	0,126347
32 H	0,114913	0,134765	0,134908	0,134503	0,130846	0,124214

EK-36: M6 bileşiminin Mulliken atomik yük değerleri

Atom No	Gaz	ACN	DMSO	EtOH	CHCl ₃	n-Hekzan
1 C	-0,15366	-0,15687	-0,156848	-0,156908	-0,157431	-0,156492
2 C	-0,255813	-0,264934	-0,264969	-0,264868	-0,263729	-0,260964
3 C	-0,336791	-0,351899	-0,352045	-0,351637	-0,347852	-0,342985
4 C	0,263476	0,266116	0,266132	0,266085	0,265999	0,26483
5 O	-0,280257	-0,288237	-0,288284	-0,288151	-0,287126	-0,284415
6 C	0,102189	0,116115	0,116200	0,115953	0,113362	0,109002
7 N	-0,117486	-0,169571	-0,170038	-0,168722	-0,15733	-0,139414
8 N	-0,117486	-0,169572	-0,170038	-0,168722	-0,157331	-0,139414
9 C	0,102189	0,116115	0,116199	0,115953	0,113363	0,109002
10 N	-0,357866	-0,343027	-0,342876	-0,343286	-0,347325	-0,351783
11 C	0,263476	0,266116	0,266132	0,266086	0,265999	0,26483
12 C	-0,336791	-0,351899	-0,352045	-0,351637	-0,347852	-0,342985
13 C	-0,255813	-0,264934	-0,264970	-0,264868	-0,263728	-0,260964
14 C	-0,15366	-0,15687	-0,156848	-0,156908	-0,157431	-0,156492
15 O	-0,280257	-0,288237	-0,288284	-0,28815	-0,287126	-0,284415
16 C	0,481929	0,461189	0,461025	0,461493	0,466514	0,472683
17 C	-0,328768	-0,343061	-0,343177	-0,342849	-0,339607	-0,335231
18 C	-0,129363	-0,138593	-0,138640	-0,138504	-0,137329	-0,134097
19 C	-0,358516	-0,368605	-0,368683	-0,368463	-0,366616	-0,363123
20 C	-0,129364	-0,138593	-0,138640	-0,138504	-0,137319	-0,134096
21 C	-0,328768	-0,343061	-0,343177	-0,342849	-0,339621	-0,33523
22 I	0,11089	0,109265	0,109270	0,109258	0,109012	0,109708
23 H	0,263271	0,287515	0,287702	0,287175	0,282473	0,274308
24 H	0,254707	0,279748	0,279941	0,279395	0,274531	0,266079
25 H	0,283215	0,289136	0,289169	0,289077	0,288358	0,286578
26 H	0,283215	0,289136	0,289169	0,289077	0,288358	0,286578
27 H	0,254707	0,279748	0,279941	0,279395	0,274531	0,266079
28 H	0,263271	0,287516	0,287702	0,287175	0,282473	0,274308
29 H	0,250856	0,276698	0,276893	0,276342	0,271191	0,262749
30 H	0,246206	0,268425	0,268598	0,268111	0,263697	0,256309
31 H	0,246207	0,268425	0,268598	0,268111	0,263697	0,256309
32 H	0,250855	0,276698	0,276893	0,276342	0,271194	0,262749

EK-37 : M7 bileşiminin Mulliken atomik yük değerleri

Atom No	Gaz	ACN	DMSO	EtOH	CHCl ₃	n-Hekzan
1 C	0,147948	0,006306	0,141481	0,141531	0,142216	0,144137
2 C	-0,151821	-0,111749	-0,162209	-0,162047	-0,160485	-0,157212
3 C	-0,111073	-0,102594	-0,127663	-0,127285	-0,123939	-0,118311
4 C	0,298449	0,07045	0,29951	0,299512	0,299331	0,299027
5 O	-0,466764	-0,123971	-0,469187	-0,469175	-0,468899	-0,46818
6 C	0,475508	0,132562	0,487078	0,486885	0,484986	0,481243
7 N	-0,376558	-0,193327	-0,420772	-0,419673	-0,410253	-0,395005
8 N	-0,376558	-0,193323	-0,420779	-0,419679	-0,41025	-0,395
9 C	0,475508	0,132562	0,487085	0,486881	0,484984	0,481236
10 N	-0,646247	-0,194009	-0,636694	-0,636908	-0,638713	-0,641969
11 C	0,298449	0,070449	0,299525	0,299515	0,299326	0,299019
12 C	-0,111073	-0,102593	-0,127666	-0,127284	-0,123939	-0,11831
13 C	-0,151821	-0,111749	-0,162209	-0,162048	-0,160486	-0,157212
14 C	0,147948	0,006306	0,14148	0,141534	0,142215	0,144137
15 O	-0,466765	-0,123971	-0,469196	-0,469175	-0,468895	-0,468174
16 C	0,213709	0,074244	0,201171	0,201431	0,203744	0,207943
17 C	-0,057836	-0,071344	-0,072798	-0,072487	-0,069529	-0,064607
18 C	-0,130628	-0,090868	-0,145505	-0,145192	-0,142414	-0,13742
19 C	0,363103	0,092767	0,363216	0,363202	0,363109	0,36307
20 C	-0,148391	-0,102065	-0,158616	-0,158456	-0,156872	-0,15362
21 C	-0,067455	-0,06856	-0,081986	-0,081694	-0,079197	-0,074358
22 O	-0,516938	-0,160744	-0,530387	-0,530107	-0,527574	-0,523055
23 C	-0,082133	-0,124978	-0,09537	-0,095081	-0,09251	-0,088051
24 H	0,113152	0,108375	0,14222	0,141546	0,135687	0,125827
25 H	0,101207	0,09741	0,124514	0,123984	0,119331	0,111433
26 H	0,123125	0,099935	0,124899	0,124935	0,125107	0,124744
27 H	0,123124	0,099936	0,124899	0,124936	0,125107	0,124743
28 H	0,101207	0,09741	0,124515	0,123984	0,119331	0,111432
29 H	0,113152	0,108374	0,142221	0,141547	0,135687	0,125827
30 H	0,105316	0,099471	0,121174	0,120893	0,118217	0,113063
31 H	0,103207	0,094558	0,114047	0,113837	0,111926	0,108378
32 H	0,093573	0,094128	0,121414	0,120768	0,115115	0,105622
33 H	0,104965	0,09945	0,122455	0,122105	0,118953	0,113153
34 H	0,129159	0,101202	0,13812	0,137943	0,136336	0,133379
35 H	0,115128	0,094974	0,130007	0,12966	0,126623	0,121534
36 H	0,115128	0,094978	0,130007	0,129661	0,126623	0,121534

EK-38 : M8 bileşiminin Mulliken atomik yük değerleri

Atom No	Gaz	ACN	DMSO	EtOH	CHCl ₃	n-Hekzan
1 C	0,149403	0,145102	0,145103	0,008118	0,145323	0,146569
2 C	-0,150763	-0,161745	-0,161816	-0,110484	-0,159777	-0,156213
3 C	-0,107466	-0,123868	-0,124006	-0,100505	-0,120244	-0,114602
4 C	0,299713	0,303047	0,303078	0,070561	0,30226	0,301134
5 O	-0,474586	-0,473541	-0,473509	-0,125198	-0,474287	-0,474983
6 C	0,47852	0,493818	0,493926	0,135693	0,490842	0,485618
7 N	-0,372024	-0,416733	-0,417132	-0,188605	-0,406386	-0,390736
8 N	-0,372025	-0,416735	-0,41713	-0,188605	-0,406387	-0,390737
9 C	0,478518	0,493818	0,493927	0,135692	0,490843	0,485616
10 N	-0,653805	-0,644213	-0,644131	-0,195133	-0,646355	-0,649689
11 C	0,299713	0,303048	0,303078	0,070562	0,30226	0,301135
12 C	-0,107465	-0,123868	-0,124006	-0,100506	-0,120245	-0,114602
13 C	-0,150763	-0,161746	-0,161816	-0,110484	-0,159777	-0,156213
14 C	0,149404	0,145102	0,145103	0,008118	0,145322	0,14657
15 O	-0,474587	-0,473542	-0,473509	-0,125198	-0,474287	-0,474983
16 C	0,241202	0,227942	0,227834	0,100096	0,230816	0,235339
17 C	-0,06581	-0,070073	-0,070132	-0,059699	-0,069796	-0,068541
18 C	-0,104476	-0,102211	-0,10217	-0,06665	-0,102975	-0,103882
19 C	0,257925	0,272141	0,272252	0,072471	0,269163	0,264284
20 C	-0,104476	-0,102202	-0,102179	-0,066651	-0,102981	-0,103869
21 C	-0,06581	-0,070125	-0,070077	-0,059691	-0,069759	-0,068618
22 N	0,385664	0,389029	0,389038	0,073192	0,388706	0,387902
23 O	-0,392212	-0,415263	-0,415449	-0,128728	-0,410301	-0,402471
24 O	-0,392214	-0,415263	-0,415449	-0,128728	-0,410299	-0,40247
25 H	0,119911	0,144857	0,145057	0,109697	0,139514	0,131061
26 H	0,107407	0,126813	0,126962	0,09863	0,122797	0,116251
27 H	0,127573	0,128221	0,128193	0,101574	0,12875	0,12883
28 H	0,127573	0,128221	0,128193	0,101574	0,128749	0,12883
29 H	0,107407	0,126813	0,126961	0,09863	0,122797	0,116252
30 H	0,119906	0,144857	0,145057	0,109697	0,139515	0,131061
31 H	0,122982	0,144707	0,144879	0,113365	0,140283	0,132958
32 H	0,146339	0,154438	0,1545	0,116916	0,152821	0,150115
33 H	0,146339	0,154441	0,154498	0,116916	0,152819	0,150119
34 H	0,122982	0,144716	0,14487	0,113365	0,140278	0,132965