



**KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMALAR
İLE KONJUGE MONOMERLERİN
TASARIMI**

Yüksek Lisans Tezi

Uğur Öner

Eskişehir 2020

**KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMALAR İLE KONJUGE
MONOMERLERİN TASARIMI**

Uğur Öner

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Bilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üy. Sultan Funda GÖRKEM

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Ocak 2020

JURİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Uğur ÖNER'in "Kuantum Kimyasal Hesaplamalar ile Konjuge Monomerlerin Tasarımı" başlıklı tezi 21/01/2020 tarihinde aşağıdaki juri tarafından değerlendirilerek Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

<u>Juri Üyeleri</u>	<u>Ünvanı Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı) :	Dr. Öğr. Üy. Sultan Funda GÖRKEM	
Üye :	Doç. Dr. İlhami ÇELİK	
Üye :	Prof. Dr. Turan ÖZTÜRK	

Prof. Dr. Murat TANIŞLI
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

.....

ÖZET

KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMALAR İLE KONJUGE MONOMERLERİN TASARIMI

Uğur ÖNER

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ocak 2020

Danışman: Dr. Öğr. Üy. Sultan Funda GÖRKEM

Günümüzde yarı iletken malzemeler, ışık ve elektrik enerjilerinin birbirine dönüştürüldüğü optoelektronik cihazlarda, bu çevrimin gerçekleştirildiği birimler olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Organik bileşiklerin üretim maliyetlerinin düşük olması, çeşitli uygulama yöntemlerine olanak sağlamaları ve elektronik özelliklerinin ihtiyaca göre ayarlanabilir olması sayesinde bu bileşikler, yarı iletken malzeme araştırmalarında son zamanlarda öne çıkmıştır. İki tiyofen halkasının kaynaşması sonucu oluşan tiyeno[3,2-*b*]tüyofen bileşikler üzerine yapılan araştırmalar; kimyasal ve termal kararlılıkları, kolay modifiye edilebilmeleri ve elektronca zengin olmaları sebebiyle son otuz yıllık süreçte istikrarlı bir artış göstermiştir. Bu tez çalışmasında, bazı donör – akseptör sistemlerin organik güneş pillerinde yarı iletken malzemeler olarak kullanım potansiyelleri teorik yöntemlerle incelenmiştir. Bu amaçla, tiyenotiyofen izomeri olan tiyeno[3,2-*b*]tüyofenin türevleri tasarlanmıştır. Tasarlanan moleküllerin incelenmesinde, ab-initio yöntemler ile DFT yöntemini bir araya getiren hibrit yoğunluk fonksiyon teorisi tercih edilmiştir. Kimyasal hesaplamalarda B3LYP korelasyonu ve 6-31G(d,p) polarize temel seti bir arada kullanılarak gerçeğe en yakın verilerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Yürütülen bu hesaplamalar sonucu elde edilen bant eşik enerjisi değerleri baz alınarak, bu bileşiklerin sentezlenmesi durumunda elde edilmesi muhtemel sonuçlar ortaya konmuştur.

Anahtar Kelimeler: Tiyenotiyofen, Organik Güneş Pilleri, Bant Eşik Enerjisi, DFT

ABSTRACT

DESIGN OF CONJUGATED MONOMERS WITH QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS

Uğur ÖNER

Department of Chemistry

Programme in Organic Chemistry

Eskisehir Technical University, Graduate School of Sciences, January 2020

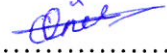
Supervisor: Dr. Öğr. Üy. Sultan Funda GÖRKEM

Nowadays, semiconductor materials are frequently used as transducers in optoelectronic devices where light and electrical energies are converted to each other. Organic compounds have recently become prominent in research of semiconductor materials due to their low production costs, their ability to provide a variety of application methods, and their tunable electronic properties. Research on thieno[3,2-*b*]thiophene compounds that formed by the fusion of two thiophene rings have shown a steady increase in the last three decades due to their chemical and thermal stability, easiness of their modification process and electron rich structures. In this dissertation work, the usage potential of some donor – acceptor systems as semiconductor material in organic solar cells are examined theoretically. In this purpose, thieno[3,2-*b*]thiophene derivatives, which is a thienothiophene isomer, have been designed. Hybrid density function theory which combining ab-initio methods with DFT was preferred for investigation of the designed molecules. In chemical computations, B3LYP correlation and 6-31G(d,p) polarized basis set were used together to obtain the most realistic data. As a result of these computation process, obtained band gap energy values revealed usage potential of these compounds as a semiconductor.

Keyword: Thienothiophene, Organic Solar Cells, Band Gap Energy, DFT

ETİK İLKE VE KURALLAR UYGUNLUK BEYANNAMESİ

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



Uğur ÖNER

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının fikir aşamasından sonuç aşamasına kadar akademik gelişimime katkı sağlayan; bilgisi, tecrübesi, anlayışı ve hepsinden daha değerli olan desteğini hiçbir zaman esirgememiş olan sevgili danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üy. Sultan Funda GÖRKEM'e...

İçtenlikle paylaştığı engin bilgi ve tecrübeleri sayesinde ufkumu genişleten ve kitap sayfalarından elde edemeyeceğim yetkinlikler kazanmamı sağlayan saygıdeğer hocam Sayın Doç. Dr. İlhami ÇELİK'e...

Tezimin değerlendirmesinde juri üyesi olarak yer alma nezaketini gösteren Sayın Prof. Dr. Turan ÖZTÜRK'e...

Hesaplamalı kimya alanı ile tanışmamı sağlayan ve bu alanda ilerlememde büyük katkıları olan kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Alaettin Güven'e...

Çalışmam sırasında Fen Fakültesi, Kimya Bölümü olanaklarından yararlanmamı sağlayan Fen Fakültesi Dekanlığına ve Kimya Bölüm Başkanlığına...

Hiçbir koşulda maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme...

Teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Uğur ÖNER

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
ETİK İLKE VE KURALLAR UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
EKLER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
1. KURAMSAL TEMELLER	1
1.1. Hesaplamalı kimya.....	1
1.1.1. Moleküler mekanik	2
1.1.2. Kuantum mekanik	4
1.1.2.1. Kuantum mekanik varsayımlar.....	4
Born–Oppenheimer yaklaşımı	4
Hartree–Fock yaklaşımı.....	5
Atomik orbitallerin doğrusal birleşimi	6
1.1.2.2. Kuantum mekanik yöntemler.....	6
Ab-initio	7
Konfigurasyon Etkileşimi.....	7
Møller–Plesset pertürbasyon teorisi.....	7
Eşleşmiş Grup.....	8
Yarı deneysel yöntem	8
Diatomik diferansiyel örtüşme ihmali	8
Diferansiyel örtüşmenin orta ihmali yaklaşımı.....	8
Diferansiyel örtüşmenin tam ihlali yaklaşımı	9
Değiştirilmiş diferansiyel örtüşmenin orta ihmali	9

<i>Austin model 1</i>	<i>9</i>
<i>Parametrik model 3, 6 ve 7.....</i>	<i>10</i>
<i>Yoğunluk fonksiyonu teorisi</i>	<i>10</i>
<i>Hibrit fonksiyonel teorisi.....</i>	<i>12</i>
1.1.3. Temel setler.....	12
<i>1.1.3.1. Minimal temel setler</i>	<i>13</i>
<i>1.1.3.2. Ayrılmış–Değerlik temel setleri.....</i>	<i>13</i>
<i>1.1.3.3. Polarizasyon temel setleri.....</i>	<i>13</i>
<i>1.1.3.4. Yayılmış temel setler</i>	<i>14</i>
1.2. Yarı iletkenler	14
1.2.1. Band teorisi.....	15
1.2.2. Yarı iletkenlerin temel özellikleri	16
1.2.2.1. İçsel yarı iletkenler	17
1.2.2.2. Dışsal yarı iletkenler.....	17
1.2.2.3. Yük taşıyıcıların oluşumu ve yeniden birleşimi	19
1.2.3. Yarı iletkenlerin kullanım alanları.....	19
1.2.3.1. Organik güneş pilleri.....	20
2. TİYOFEN	23
2.1. Tiyenotiyofen Bileşiklerinin Sentez Yöntemleri.....	25
2.2. Tiyenotiyofen Bileşiğinin Kuantum Kimyasal İncelenişi	27
3. HESAPLAMA YÖNTEMİ VE SONUÇLAR	31
3.1. Donanım ve Yöntem.....	37
3.2. Geometri Optimizasyonu.....	38
3.3. Frekans Hesaplamaları.....	39
3.4. Uyarılmış Enerjisi Hesaplamaları	49
3.5. NMR Hesaplamaları	57
4. SONUÇ VE TARTIŞMA	79

Sayfa

KAYNAKÇA..... 81

EKLER

ÖZGEÇMİŞ



TABLÖLER DİZİNİ

Sayfa

Tablo 1.1. Yenilenebilir enerji kaynaklarının sürdürülebilirlik potansiyelleri	20
Tablo 2.1. Yapısal özelliklerinden yola çıkılarak beş-üyel heterosiklik bileşiklerin karşılaştırılması	24
Tablo 2.2. BBTT1, BBTT2 ve florür analoglarının tetrahidrofuran (THF) çözücü fazı CAM-TD-B3LYP / 6-31++G(d,p) ve B3LYP / 6-31G(d) yöntemleriyle hesaplanmış uyarılmış enerji elektron geçişleri	29
Tablo 2.3. Tetrahidrofuran (THF) çözücü fazında TD-B3LYP / 6-31++G(d,p) yöntemi ile teorik olarak incelenen bileşiklerin uyarılmış enerji elektron geçişleri ..	30
Tablo 3.1. Hesaplamalar sırasında kullanılan çözücüler ve bu çözücülerin bazı önemli özellikleri.....	37
Tablo 3.2. Tasarlanan moleküllerin en düşük enerjili konformasyonları	38
Tablo 3.3. Tasarlanan moleküllerin hesaplanan dipol momentleri ile elektronik ve termal serbest enerjilerinin toplamı (ΔG).....	39
Tablo 3.4. Tasarlanan malzemelerin uyarılmış enerji hesaplamalarından elde edilen dalga boyları (λ), elektron geçiş yüzdeleri (T) ve bant eşik enerjileri (E_{gap})	50
Tablo 3.5. 1-H bileşiğinin çalışılan çözücü fazları için ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR hesaplamaları sonucu elde edilen mutlak perdeleme ve kimyasal kayma değerleri.....	57
Tablo 3.6. 1-F bileşiğinin çalışılan çözücü fazları için ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR hesaplamaları sonucu elde edilen mutlak perdeleme ve kimyasal kayma değerleri.....	61
Tablo 3.7. 2-H bileşiğinin çalışılan çözücü fazları için ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR hesaplamaları sonucu elde edilen mutlak perdeleme ve kimyasal kayma değerleri.....	65
Tablo 3.8. 2-F bileşiğinin çalışılan çözücü fazları için ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR hesaplamaları sonucu elde edilen mutlak perdeleme ve kimyasal kayma değerleri.....	69
Tablo 3.9. 3-H bileşiğinin çalışılan çözücü fazları için ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR hesaplamaları sonucu elde edilen mutlak perdeleme ve kimyasal kayma değerleri.....	73

Tablo 3.10. 3-F bileşığının çalışılan çözücü fazları için ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR hesaplamaları sonucu elde edilen mutlak perdeleme ve kimyasal kayma değerleri.....	76
---	----



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Tiyofenin kimyasal yapısı (solda) ve moleküler mekanik modeli (sağda)	2
Şekil 1.2. Moleküler orbital teori diyagramı (solda) ve band teorisi diyagramı (sağda)	15
Şekil 1.3. Poliasetilen iskeletinin konjuge yapısının gösterimi	16
Şekil 1.4. i-tipi, n-tipi ve p-tipi yarı iletkenlerde yük taşıyıcıların oluşumu	18
Şekil 1.5. p-n birleşimi yarı iletkenlerin şematik gösterimi	18
Şekil 1.6. Donör–Akseptör arayüzü ile elektron–delik çiftinin ayrılması	21
Şekil 1.7. Standart yığmsal güneş pilinin şematik gösterimi.....	21
Şekil 2.1. Tiyofen bileşiğinin kimyasal yapısı	23
Şekil 2.2. Tiyenotiyofen izomerlerinin adlandırılması	25
Şekil 2.3. Siklopropaniyonların fotodimerizasyonu sonucu süstitüe TT sentezi	25
Şekil 2.4. Alifatik bir bileşik olan 2,5-dimetil-3-hekzin-2,5-diol (a)'den 3,6-dimetiltiyenotiyofen (b) sentezi.....	26
Şekil 2.5. Genel hatlarıyla tiyofen türevlerinden tiyenotiyofen sentezi	26
Şekil 2.6. Tiyenotiyofen sentezinde "Önce Formilleme" ve "Önce Kükürtleme" yaklaşımları	27
Şekil 2.7. Türkoğlu ve arkadaşları tarafından incelenen BBTT1 ve BBTT2 bileşikler 28	
Şekil 2.8. BBTT1, BBTT2 ve florür analoglarının sınır moleküler orbitalleri diyagramı	29
Şekil 2.9. Çınar ve arkadaşları tarafından incelenen TT bazlı monomerler	30
Şekil 3.1. İki boyutlu ve üç boyutlu gösterimleri ile 1–H bileşiğinin moleküler yapısı. 31	
Şekil 3.2. İki boyutlu ve üç boyutlu gösterimleri ile 1–F bileşiğinin moleküler yapısı . 32	
Şekil 3.3. İki boyutlu ve üç boyutlu gösterimleri ile 2–H bileşiğinin moleküler yapısı. 33	
Şekil 3.4. İki boyutlu ve üç boyutlu gösterimleri ile 2–F bileşiğinin moleküler yapısı . 34	
Şekil 3.5. İki boyutlu ve üç boyutlu gösterimleri ile 3–H bileşiğinin moleküler yapısı. 35	
Şekil 3.6. İki boyutlu ve üç boyutlu gösterimleri ile 3–F bileşiğinin moleküler yapısı . 36	
Şekil 3.7. Kuantum kimyasal hesaplama süreci boyunca takip edilen hesaplama sekansı	38
Şekil 3.8. 1–H bileşiği için Mulliken yük dağılım diyagramı	41
Şekil 3.9. 1–F bileşiği için Mulliken yük dağılım diyagramı	42
Şekil 3.10. 2–H bileşiği için Mulliken yük dağılım diyagramı	43
Şekil 3.11. 2–F bileşiği için Mulliken yük dağılım diyagramı	44

Şekil 3.12. 3-H bileşiği için Mulliken yük dağılım diyagramı	45
Şekil 3.13. 3-F bileşiği için Mulliken yük dağılım diyagramı	46
Şekil 3.14. 1-H bileşiğinin çalışılan çözücüler için hesaplanan IR spektrumları	47
Şekil 3.15. 1-F bileşiğinin çalışılan çözücüler için hesaplanan IR spektrumları	47
Şekil 3.16. 2-H bileşiğinin çalışılan çözücüler için hesaplanan IR spektrumları	48
Şekil 3.17. 2-F bileşiğinin çalışılan çözücüler için hesaplanan IR spektrumları	48
Şekil 3.18. 3-H bileşiğinin çalışılan çözücüler için hesaplanan IR spektrumları	49
Şekil 3.19. 3-F bileşiğinin çalışılan çözücüler için hesaplanan IR spektrumları	49
Şekil 3.20. 1-H bileşiğinin teorik UV-Vis spektrumları	51
Şekil 3.21. 1-F bileşiğinin teorik UV-Vis spektrumları	51
Şekil 3.22. 2-H bileşiğinin teorik UV-Vis spektrumları	52
Şekil 3.23. 2-F bileşiğinin teorik UV-Vis spektrumları	52
Şekil 3.24. 3-H bileşiğinin teorik UV-Vis spektrumları	53
Şekil 3.25. 3-F bileşiğinin teorik UV-Vis spektrumları	53
Şekil 3.26. Tasarlanan bileşiklerin gaz fazı bant eşik enerjilerinin HOMO-LUMO ile gösterimi	54
Şekil 3.27. Tasarlanan bileşiklerin CHCl ₃ fazı bant eşik enerjilerinin HOMO-LUMO ile gösterimi	55
Şekil 3.28. Tasarlanan bileşiklerin DMSO fazı bant eşik enerjilerinin HOMO-LUMO ile gösterimi	56

EKLER DİZİNİ

Sayfa

EK-1: 1 kodlu bileşiklerin çalışılan çözücü fazları için hesaplanmış Mulliken atomik yükleri.....	92
EK-2: 2 kodlu bileşiklerin çalışılan çözücü fazları için hesaplanmış Mulliken atomik yükleri.....	96
EK-3: 3 kodlu bileşiklerin çalışılan çözücü fazları için hesaplanmış Mulliken atomik yükleri.....	100



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AM1	: Austin Model 1
AMBER	: Enerji İyileştirmesi ile Desteklenmiş Model Oluşturma
AO	: Atomik Orbital
B3LYP	: Becke-3 Tipi Parametre Lee–Yang–Parr Korelasyonu
BOA	: Born–Oppenheimer Yaklaşımı
CAM	: Coulomb–Zayıflatılmış Yöntem
CB	: İletkenlik Bandı
CC	: Eşleşmiş Grup
CCS	: Tek Eşleşmiş Grup
CCSD	: Tek ve Çift Eşleşmiş Grup
CCSDT	: Tek Çift ve Üçlü Eşleşmiş Grup
CHARMM	: Harvard Makromoleküler Mekanik Kimyası
CHCl ₃	: Kloroform
CI	: Konfigürasyon Etkileşimi
CNDO	: Diferansiyel Örtüşmenin Tam İhlali
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi
DMSO	: Dimetilsülfoksit
ERE	: Deneysel
FF	: Kuvvet Alanı
HF	: Hartree–Fock Yaklaşımı
HK	: Hohenberg–Kohn Teoremi
HOMO	: En Yüksek Enerjili Dolu Orbital
HSRE	: Hess–Shaad Rezonans Enerjisi
INDO	: Diatomik Eşleşmenin Orta İhmali
IR	: Kızılötesi
KS	: Kohn–Sham Teoremi
LCAO	: Atomik Orbitallerin Doğrusal Birleşimi
LUMO	: En Düşük Enerjili Boş Orbital
MINDO	: Değiştirilmiş Diferansiyen Örtüşmenin Orta İhlali
MM	: Moleküler Mekanik

MMFF	: Merck Moleküler Kuvvet Alanı
MNDO	: Değiştirilmiş Diatomik Örtüşme İhlali
MO	: Moleküler Orbital
MOT	: Moleküler Orbital Teori
MP	: Møller–Plesset Pertürbasyon Teorisi
NDDO	: Diatomik Diferansiyel Örtüşme İhmali
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
OFET	: Organik Alan Etkili Transistör
OLED	: Organik Işık Yayıncı Diyot
OPLS	: Sıvı Simülasyonları için Optimize Edilmiş Potansiyel
OSC	: Organik Güneş Pili
PES	: Potansiyel Enerji Yüzeyi
PM3,6,7	: Parametrik Model 3,6,7
PPP	: Pariser–Pople–Par Yöntemi
QM	: Kuantum Mekanik
RS-PT	: Rayleigh–Schrödinger Pertürbasyon Teorisi
SC	: Yarı İletken
SCF	: Kendi Kendine Tutarlı Alan
SE	: Yarı Deneysel
STO	: Slater Tipi Orbital
TD	: Zamana Bağlı
TDA	: Tamm–Dancoff Yaklaşımı
TF	: Thomas–Fermi Teorisi
Th	: Tiyofen
TPE	: Topolojik
TT	: Tiyenotiyofen
UFF	: Evrensel Kuvvet Alanı
UV-Vis	: Mor Ötesi ve Görünür Bölge
VB	: Değerlik Bandı

1. KURAMSAL TEMELLER

1.1. Hesaplamalı kimya

Teorik kimya, kimyasal yapıları ve bunların birbirleri ile etkileşimlerini temel fizik kurallarına dayanarak matematiksel bağıntılarla açıklamaya çalışır. Teorik kimyanın bir dalı olan hesaplamalı kimya (moleküler modelleme) ise bilgisayar simülasyonlarının kimyasal problemleri incelemek için kullanıldığı, kimyagerler tarafından geliştirilmiş matematiksel yöntemlerin uygulanıp sonuçların tahmin edilmesine dayanan bir teknikler dizisidir [1]. Bu sayede hesaplamalı kimya, deneysel kimya ile teorik kimya arasında bir köprü vazifesi görür.

Hesaplamalı kimya ile moleküllerin spektral özelliklerini de içeren gözlemlenebilir özelliklere ek olarak reaksiyon ortamında oluşup derhal tüketilen ara ürünler ve geçiş halleri gibi deneysel olarak gözlemlenemez özellikler de incelenebilir. Böylece kimyasal reaksiyonlar hakkında daha detaylı bilgiye sahip olunabilir ve malzemelerin kimyasal özellikleri önceden tahmin edilebilir.

Hesaplamalı kimya ile yaygın olarak incelenen özellikler şunlardır:

- Kimyasal bağların açısı ve uzunlukları [2].
- Atomik Yükler: Bir molekülün elektriksel yükü, elektrostatik etkileşimlere sebep olur ve bilindiği üzere tüm kimyasal etkileşimler ya elektrostatik ya da orbital etkileşimleridir [3].
- Dipol Moment: Dipol moment polariteyi tanımlamada kullanılan en yaygın niceliktir [4].
- Enerji: Bir sistemin toplam enerjisi; o sistemin kinetik, potansiyel ve iç enerjilerinin toplamıdır. Bir sistem için toplam enerjinin en düşük değerde olduğu hal, o sistemin en kararlı halidir [5].
- Geometri Optimizasyonu: Molekülün yapısında meydana gelen değişimler, molekülün enerjisinin ve diğer özelliklerinin de değişmesine sebep olur. Moleküler sistemde yapısal değişimlerden kaynaklanan enerji değişimleri, potansiyel enerji yüzeyi (PES, Potential Energy Surface) olarak tanımlanır. PES, enerji ile moleküler yapı arasındaki ilişkiyi tanımlayan matematiksel bir ifadedir. Geometri hesaplamalarının esas amacı PES'in minimum

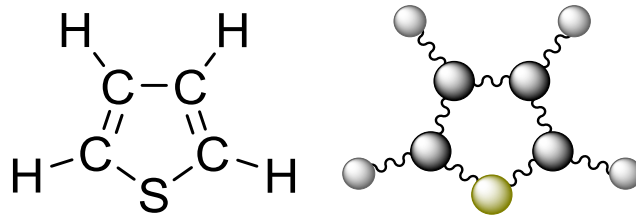
değerine gelmesini sağlayan molekül yapısının bulunup en kararlı yapının tayin edilmesidir [6].

- Molekül Orbital Enerjisi: En yüksek enerjili dolu orbitallerin (HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital) ve en düşük enerjili boş orbitallerin (LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital) enerjileri doğrudan, sırası ile iyonizasyon enerjisi ve elektron ilgisi ile ilgilidir. HOMO ile LUMO arasındaki enerji farkının büyüklüğü önemli bir kararlılık indeksidir. Bu değer reaktivite ile ters, kararlılık ile doğru orantılıdır [7].
- Kızılötesi (IR, Infrared), Mor ötesi ve görünür bölge (UV–Vis, Ultraviolet and Visible) ve nükleer manyetik rezonans (NMR) spektrumları

Deneyisel çalışmaların aksine kuantum kimyasal hesaplamalarda istatistiksel hata yoktur, ancak hesaplamaları kolaylaştırmak için uygulanan varsayımlardan kaynaklanan sistematik hatalar vardır [8]. Hesaplamalı kimya moleküler mekanik ve kuantum mekanik olmak üzere iki ana kategoriye ayrılır [9].

1.1.1. Moleküler mekanik

Bazı kaynaklarda kuvvet alanı (FF, Force Field) olarak da geçebilen moleküler mekanik (MM) molekülleri, farklı uzunluk ve sertlikteki yayların bir arada tuttuğu farklı büyüklük ve sertlikteki toplar sistemi olarak ele alır. Bu modelde yaylar kovalent bağları, toplar da atomları temsil eder [10].



Şekil 1.1. Tiyofenin kimyasal yapısı (solda) ve moleküler mekanik modeli (sağda)

MM’de PES’i veren elektronik enerji, nükleer koordinatların bir fonksiyonu olarak hesaplamaya dahil edilir. Hesaplama sırasında elektron ve çekirdek hareketlerinin ihmal edilmesi sayesinde Schrödinger denkleminin çözülmesine gerek kalmaması, dolayısı ile basitleştirilmiş olmasına rağmen kimyasal olarak tutarlı molekül modelleri kullanılarak geometri optimizasyonu hızlıca yapılabilir. Böylece molekülün hangi konformasyonunun en düşük enerji seviyesine sahip olduğu Newton’un ikinci hareket yasası çerçevesinde

saptanabilir. Enerjinin, molekülün bağ bükülmesi–gerilmesine ve atom kalabalığına karşı direncinin bir fonksiyonu olarak ifade edilmesi bu hesaplamayı mümkün kılar [1, 8–10].

$$E_{MM} = E_{str} + E_{bend} + E_{tors} + E_{nb} + E_{vdw} + E_{cc} \quad (1.1)$$

Burada; E_{MM} molekülün toplam enerjisi, E_{str} bağ gerilme enerjisi, E_{bend} bağ bükülmesi için gereken enerji, E_{tors} bağın kendi etrafında dönebilmesi için gereken burulma enerjisi, E_{nb} ve E_{vdw} ortaklanmamış elektron çifti taşıyan atomların etkileşimleri, E_{cc} ilk üç terim arasındaki eşleşmedir.

İncelenen sistemde bulunan atomların tür, sayı ve bağlanma–hibritleşme durumu, çözücü ortamı vb. birçok farklı ihtiyaca cevap verebilecek şekilde özelleştirilmiş kuvvet alanı hesaplama yöntemlerinden başlıcaları şunlardır:

- Dreiding
- MM1–4 (Molecular Mechanics version 1–4)
- UFF (Universal Force Field)
- MMFF (Merck Molecular Force Field)
- OPLS (Optimized Potentials for Liquid Simulations)
- CHARMM (Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics)
- AMBER (Assisted Model Building with Energy Refinement)

Her ne kadar farklı sistemleri incelemek amacıyla geliştirilmiş olursa olsun bir MM yöntemi şu üç koşulu sağlamak zorundadır [11–18]:

1. Bir dizi eşitlikle, molekülün potansiyel enerjisindeki değişimlerin atomların konumlarındaki değişim ile ilişkisi tanımlanmalıdır.
2. Kimyasal bağlamda elementin karakteristik özelliklerini temsil eden atom türleri belirlenmeli ve bu atom türlerinin çevresel koşullara bağlı davranışı önceden belirlenmelidir.
3. Seçilen atom türleri ve kullanılan matematiksel eşitliklerle uyumlu bir veya daha fazla deneysel veri seti kullanılmalıdır.

1.1.2. Kuantum mekanik

Modern moleküler anlayış Erwin Schrödinger ve Werner Heisenberg'in bağımsız olarak 1926 yılında geliştirdikleri atomik ve moleküler yapı teorisi ile değişti. Heisenberg kendi geliştirdiği teoriye kuantum mekaniği (QM, Quantum Mechanics), Schrödinger ise dalga mekaniği adını verdi. QM'in merkezinde dalga fonksiyonu (Ψ) denen matematiksel eşitlikler vardır. Dalga fonksiyonu genel olarak kuantum sayıları ile karakterize edilen orbitalleri tanımlar ve molekülün elektron dağılımını hesaplamada kullanılır.

Bazı kaynaklarda elektronik yapı yöntemi ya da kuantum kimyasal model olarak da geçen QM, molekülleri atom çekirdekleri ile elektronlar arasındaki etkileşimler olarak tanımlar. QM'de molekülün enerjisi ve dalga fonksiyonları, klasik fizik kanunları yerine kuantum mekanik yasaları baz alınarak modern fiziğin temel eşitliklerinden biri olan ve moleküllerdeki elektronların davranışını açıklayan Schrödinger denkleminin çözülmesi sonucu hesaplanır. Schrödinger denkleminin en genel ifadesi şöyledir [1, 13, 19]:

$$\hat{H}\Psi(R_1, R_2 \dots R_N, r_1, r_2 \dots r_N) = E\Psi(R_1, R_2 \dots R_N, r_1, r_2 \dots r_N) \quad (1.2)$$

Burada; $\hat{H}$ tüm kinetik ve potansiyel enerji operatörlerini kapsayan Hamiltonian operatörü, $\Psi(R_1, R_2 \dots R_N, r_1, r_2 \dots r_N)$ tüm çekirdek ve elektronlar için dalga fonksiyonu, E enerji, R ve r sırası ile çekirdek ve elektron konumlarıdır. (Büyük harfler ile çekirdekleri, küçük harfler ile elektronları niteleyen değişkenler gösterilmiştir.)

1.1.2.1. Kuantum mekanik varsayımlar

Kuantum kimyasal hesaplamalarda Schrödinger denkleminin kullanılabilir olması için bazı varsayımların yapılması gerekmektedir çünkü Schrödinger denklemi üç boyutlu düzlemde ancak bir parçacık için kesin olarak çözülebilir.

Born–Oppenheimer yaklaşımı

Molekülün toplam dalga fonksiyonu hem atom çekirdeklerinin hem de elektronların konumuna bağlıdır. Elektronlar atom çekirdeklerine kıyasla daha hafif olmaları sebebi ile daha hızlı hareket ederler. Elektronların çekirdek konumundaki değişimlere anında tepki verebilmeleri, nükleer ve elektronik değişkenlerin birbirlerinden ayrılabilmesini mümkün kılar.

$$\Psi(R_1, R_2 \dots R_N, r_1, r_2 \dots r_N) = \Phi(R_1, R_2 \dots R_N)\psi(r_1, r_2 \dots r_N) \quad (1.3)$$

Burada; $\Psi(R,r)$ toplam moleküler dalga fonksiyonu, $\Phi(R)$ nükleer dalga fonksiyonu ve $\psi(r)$ elektronik dalga fonksiyonudur.

Toplam dalga fonksiyonun bu şekilde nükleer ve elektronik dalga fonksiyonlarına ayrılabilmesi çekirdek konumunun sabitlenip Schrödinger denkleminin sadece elektronik kısma göre çözülmesi anlamına gelir. Organik moleküllerin büyük çoğunluğu için geçerli olan bu yaklaşım Born ve Oppenheimer tarafından önerilmiştir [20]. Born–Oppenheimer yaklaşımının (BOA, Born–Oppenheimer Approximation) uygulanması ile Hamiltonian operatörü aşağıdaki şekli alır:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_I^N \sum_i^n \frac{Z_I}{r_{Ii}} + \sum_{i<j}^n \frac{1}{r_{ij}} + V^{nuc} \quad (1.4)$$

Burada; ∇ kısmi türevler yerine kullanılan Laplacian operatörü, Z çekirdek yükü ve V^{nuc} ise çekirdekler arası itme kuvvetidir.

Hartree–Fock yaklaşımı

Elektronik dalga fonksiyonu moleküldeki bütün elektronların konumuna bağlı olan bir değişkendir. Hartree, Born ve Oppenheimer’in önerdiğine benzer bir yaklaşım ile bu dalga fonksiyonunun tek bir elektrona bağlı fonksiyonlara ayrılmasını önerdi (1.5). Eğer BOA’nın uygulanması sonucu elde edilen Hamiltonian operatörü (1.4) elektron-elektron etkileşimine dair bir terim (r_{ij}) bulundurmasaydı, Schrödinger denkleminin kesin çözümü Hartree’nin önerdiği yaklaşım ile mümkün olacaktı. Bunun üzerine Hartree elektronlar arası itme kuvveti yerine geriye kalan elektronların ortalama konumları ile üretilen etkin alan değişkeni yazarak denklemini yeniden düzenledi (1.6).

$$\Psi(r_1, r_2 \dots r_N) = \phi_1(r_1)\phi_2(r_2) \dots \phi_n(r_n) \quad (1.5)$$

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_I^N \frac{Z_I}{r_{Ii}} + V_i^{eff}\right)\phi_i = E_i \phi_i \quad (1.6)$$

Burada; ϕ_i bir elektronun dalga fonksiyonu, V^{eff} etkin alanın potansiyel enerjisidir.

(1.6) denkleminin yapıdaki her elektron için yazılması sonucu elde edilen eşitlikler dizisinin çözülebilmesi için bir dizi varsayım yapılması gerekmektedir. Fock, Hartree’nin önerdiği şekilde elde edilen dalga fonksiyonlarının Pauli dışlama ilkesine uymadığını fark

ederek varsayımlar yapılması yerine antisimetrik olan ve Pauli ilkesine uyan Slater determinantının kullanılmasını önermiştir (1.7).

$$\Psi(r_1, r_2 \dots r_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(e_1) & \phi_2(e_1) & \dots & \phi_n(e_1) \\ \phi_1(e_2) & \phi_2(e_2) & \dots & \phi_n(e_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_1(e_n) & \phi_2(e_n) & \dots & \phi_n(e_n) \end{vmatrix} = |\phi_1, \phi_2 \dots \phi_n| \quad (1.7)$$

Burada; n moleküldeki elektron sayısıdır.

Hartree–Fock yaklaşımının (HF, Hartree–Fock Approximation) uygulanabilmesi için çözülmesi gereken eşitliklerin her birinde diğer denklemlerin çözümüne bağlı olan etkin alan potansiyeli terimi bulunması nedeniyle bu yaklaşım, yinelenen hesaplamalar yapılmasını gerektiren karmaşık süreçtir [9, 20, 21].

Atomik orbitallerin doğrusal birleşimi

Atomik orbitallerin doğrusal birleşimi (LCAO, Lineer Combination of Atomic Orbitals), atomik orbitallerin (AO) kuantum süperpozisyonu ve moleküler orbitallerin (MO) hesaplanması için bir tekniktir. QM’de atomların elektronik konfigürasyonu dalga fonksiyonları olarak tanımlanır. Matematiksel anlamda bu dalga fonksiyonları, belirli bir atomun elektronlarını tanımlayan temel fonksiyonlar kümesidir. Kimyasal reaksiyonlarda orbital dalga fonksiyonları modifiye edilir.

MO’ların sayısının lineer genişlemeye dahil edilen AO’ların sayısına eşit olduğu varsayımı ile MO’lar için elde edilen matematiksel ifade yani LCAO şöyledir:

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^n C_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (1.8)$$

Burada; Ψ_i atomik orbitallerin doğrusal birleşimi, μ (1’den n’e kadar) birleştirilen AO’lar, $C_{\mu i}$ AO genişleme katsayısı ve ϕ_{μ} AO temel fonksiyonlarıdır.

1.1.2.2. Kuantum mekanik yöntemler

Hesaplama kimya, teorik yöntemleri ve molekül davranışlarını taklit etmek için kullanılan hesaplama tekniklerini kapsar. Kimyasal anlamda model, çalışılan kimyasal durumu doğru bir şekilde temsil edebilecek denklemler bütünüdür. Matematiksel ifadeler, incelenen sisteme bir takım kısıtlamalar getirilmesi ile analizinin daha basite indirilmesi için kullanılır. Moleküler modelleme teknikleri hesaplama kimya ve biyoloji, malzeme bilimi ve ilaç tasarımı alanlarında kullanılmaktadır.

QM yöntemler karmaşıklıklarına göre ab-initio, yarı deneysel (SE, Semiempirical) ve yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT, Density Function Theory) olarak üç ana kategoriye ayrılır [1, 8, 13, 22].

Ab-initio

Latince’de “en baştan” anlamına gelen ab-initio yönteminde ışık hızı, Planck sabiti, kütle, elektron ve çekirdek yükleri gibi temel fizik sabitleri kullanılır ve bir dizi temel fonksiyon ile Schrödinger denkleminin hiçbir parametrisasyon yapılmaksızın çözülmesi ilkesine dayanır [6, 8]. Bu nedenle hesaplama süresi MM gibi parametrize yöntemlere kıyasla çok daha uzundur.

HF teorisi ortalama elektron korelasyon oranını dikkate alarak elektronlar arası etkileşimleri ihmal etmesi sebebi ile sistematik hatalar barındırır. Bu sistematik hataların giderilebilmesi için HF’ye elektron-elektron etkileşimlerini ekleyen bir çok yeni yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemler, HF’nin korelasyonla düzeltilmiş varyantları oldukları için HF sonrası (post-HF) ya da kendi kendine tutarlı alan (SCF, Self-Consistent Field) sonrası (post-SCF) yöntemler veya elektron korelasyonu olarak adlandırılırlar [5].

Konfigürasyon Etkileşimi

Konfigürasyon etkileşimi (CI, Configuration Interactions) dalga fonksiyonu, çok determinantlı bir dalga fonksiyonudur. Hesaplama HF dalga fonksiyonu ile başlar ve elektronlar dolu orbitallerden boş orbitallere atlatılarak diğer determinantlar eklenir. Bu yöntemin doğruluğu çok yüksektir fakat hesaplama maliyeti oldukça fazladır [23].

Møller–Plesset pertürbasyon teorisi

Erwin Schrödinger 1926’da dalga mekaniği teorisini yayınladıktan kısa süre sonra, zamansız pertürbasyon teorisini yayınladı. Schrödinger bu makalede Lord Rayleigh’nin “Küçük homojensizlikler tarafından rahatsız edilen bir telin harmonik titreşimleri” çalışmasını kaynak gösterdiği için bu teori genellikle Rayleigh–Schrödinger pertürbasyon teorisi (RS-PT) olarak adlandırılır [24]. Møller–Plesset pertürbasyon teorisine (MP) RS-PT’nin elektron korelasyonu eklenerek MP’nin ikinci (MP2), üçüncü (MP3) ve dördüncü (MP4) derecelere yükseltilmesi ile HF geliştirilmiştir. MP derecesi arttıkça sonuçlarının doğruluğu da artar [23].

Eşleşmiş Grup

Eşleşmiş grup (CC, Coupled Cluster), HF MO yöntemine elektron korelasyonunu eklemek için üstel küme operatörünü kullanarak çoklu elektron dalga fonksiyonlarını oluşturur [22, 25, 26]. CC dalga fonksiyonu çoklu determinantların doğrusal birleşimidir, ancak determinant seçimleri CI'ya kıyasla daha zorlayıcıdır. CI gibi CC hesaplamalarının da tek eşleşmiş grup (CCS, Coupled Cluster Single), tek ve çift eşleşmiş grup (CCSD, Coupled Cluster Single and Double), tek çift ve üçlü eşleşmiş grup (CCSDT, Coupled Cluster Single and Double with Triple) gibi dereceleri vardır [6].

Yarı deneysel yöntem

Ab-initio ve DFT'de olduğu gibi, SE hesaplamaları da Schrödinger denkleminin çözümüne dayanır. Çözülmesi gereken oldukça karmaşık integraller SE hesaplamalarında çözülmez; bunun yerine geometri, enerji vb. gerekli bilgiler, deneysel olarak elde edilmiş verilerin derlenmesiyle daha önceden oluşturulmuş integral kütüphanelerinden çekilir. Adını bu durumdan alan SE; tamamen olmasa da Schrödinger denkleminin çözülmesini gerektirdiği için MM'den 10–100 kat daha yavaş, Schrödinger denkleminin deneysel veriler ile parametrize edilmesi sebebiyle ab-initio yöntemlerden 100–1000 kat daha hızlıdır [1].

Diatomik diferansiyel örtüşme ihmali

SE'de hesaplama maliyetini düşürmek için yapılan ilk yaklaşım, sadece değerlik elektronlarının hesaplamaya dahil edilmesi sayesinde incelenen molekülün boyutunun düşürülmesidir. Ardından, kullanılan temel set sadece dış kabuk orbitallerini kapsayacak şekilde kısıtlanır. Farklı atom merkezlerinde bulunan atomik orbitallerin örtüşmediği varsayımı, SE hesaplamalarının merkezindeki yaklaşımdır. Bu yaklaşıma diatomik diferansiyel örtüşme ihmali (NDDO, Neglect of Diatomic Differential Overlap) denir [9].

Diferansiyel örtüşmenin orta ihmali yaklaşımı

Diferansiyel örtüşmenin orta ihmali (INDO, Intermediate Neglect of Differential Overlap) yaklaşımı NDDO yaklaşımına ek olarak, Coulomb tipi olmayan tüm iki–merkez iki–elektron integrallerini ihmal eder. Buna ek olarak; dönme değişmezliğinin korunması için toplam enerjinin koordinat sisteminin dönmesinden bağımsız olması ve integrallerin orbital tipinden bağımsız olması gerekir. Bu gereklilikler, iki farklı fonksiyonu olan tek elektronlu integrallerden birinin ortadan kalkması ile sonuçlanır.

INDO yaklaşımı, NDDO ile diferansiyel örtüşmenin tam ihlali (CNDO, Complete Neglect of Differential Overlap) yaklaşımın orta noktasıdır [10].

Diferansiyel örtüşmenin tam ihlali yaklaşımı

CNDO yaklaşımında Coulomb tipi olan tüm iki–elektron integralleri ihmal edilir. Sadece π -elektronlarının ele alındığı Pariser–Pople–Parr yöntemi (PPP) CNDO yaklaşımı olarak düşünülebilir [27].

CNDO ile INDO ve NDDO arasındaki temel fark iki–elektron integrallerinin ele alınış biçimidir. CNDO ve INDO yaklaşımları bu integralleri iki parametreye indirgerken NDDO yaklaşımında tüm bir– ve iki–merkez integraller korunur. Temel set açısından sp-fonksiyonları düşünüldüğünde sadece 27 tane bir– ve iki–merkez integral varken bu sayı d-fonksiyonu eklendiğinde 500’ün üzerine çıkar [10].

Değiştirilmiş diferansiyel örtüşmenin orta ihmali

NDDO yaklaşımının makul ve iyi bir yaklaşım olduğu öne sürülebilir fakat aynısı, yapılan basitleştirmeler yüzünden INDO ve CNDO için söylenemez. Bununla birlikte, NDDO yaklaşımının parametrizasyonu için yapılan çalışmalar zorlu problemler yaratarak beklenmedik şekilde CNDO ve INDO’dan daha kötü sonuçlar vermiştir. Ayrıca, diğer iki yönteme göre NDDO’da daha fazla integralin işlenmesi gerekliliği yüzünden maliyetin daha fazla olması Dewar ve arkadaşlarını değiştirilmiş INDO (MINDO, Modified INDO) adını verdikleri çalışmaya itmiştir. MINDO/1, MINDO/2 ve MINDO/3 olmak üzere üç versiyonu olan bu çalışmanın ilk iki versiyonu kötü sonuçlar verse de üçüncü versiyon, düşük maliyetle başarılı bir şekilde moleküler özellikleri tahmin edebilen ilk genel amaçlı QM yöntem olmuştur [28].

MINDO/3 parametrizasyonu, bazı kombinasyonları hariç olmak üzere H, B, C, N, O, F, Si, P, S ve Cl elementleri bulunduran moleküllerin hesaplanması için geliştirilmiştir.

Austin model 1

Austin model 1 (AM1), Dewar ve arkadaşları tarafından 1977’de C, H, O ve N elementleri için NDDO temel alınarak geliştirilen değiştirilmiş diatomik örtüşme ihmali (MNDO, Modified Neglect of Diatomic Overlap) yöntemi [29] ile ilgili problemleri ortadan kaldırmak amacıyla yine Dewar ve arkadaşları tarafından 1985’de geliştirilmiş ikinci SE parametrizasyonudur [30]. Söz konusu bu sorunların sebebinin van der Waals yarıçaplarının toplamına eşit mesafelerle ayrılan atomlar arasındaki itme kuvvetlerinin

gerekenden fazla dikkate alınması olduğu düşünülüyordu. Çözüm için uygulanan strateji çekirdek–çekirdek terimlerinin itici ve çekici Gauss fonksiyonları ile değiştirilmesiydi: Çekici Gauss fonksiyonları, doğrudan, itişin üstesinden gelinebilmesi için tasarlanıp itme kuvvetinin çok büyük olduğu bölgede konumlandırılmıştır. İtici Gauss fonksiyonları, daha küçük iç çekirdek ayrımlarında toplanmıştır.

AM1'in orijinal parametrizasyonunda atom başına; C için dört, H ve N için üç, O için iki Gauss genleşmesi bulunuyordu. Gauss fonksiyonlarının ilavesi ile MNDO'da yedi olan atom başına parametrizasyon sayısı AM1 için 13–16'ya çıkarılmıştır. Genel olarak AM1, MNDO üzerinde belirgin bir iyileşme göstererek çekirdekler arası itme kuvvetleri ile ilgili eksikliklerin çoğunu düzeltmiştir [19].

Parametrik model 3, 6 ve 7

Parametrik Model 3 (PM3), AM1 gibi MNDO'dan esinlenilerek geliştirilen bir SE yöntemidir [31, 32]. PM3'ün Hamiltonian operatörü özünde AM1 ile aynı terimleri içerir ancak parametrizasyonunda, James J. P. Stewart tarafından tasarlanan otomatikleştirilmiş parametrizasyon prosedürüne türetilen parametreler kullanılır. AM1'de bulunan çoğu parametre sezgisel olarak ve kimyasal bilginin uygulanması yoluyla elde edilmiştir. Bunun bir sonucu olarak, çeşitli yapısal ve termodinamik özellikleri aynı doğruluk seviyesinde tahmin etseler ve aynı fonksiyonları kullansalar dahi bazı parametreler AM1 ile PM3 arasında önemli oranda birbirinden farklı olacaktır. PM3 ile ilgili en önemli problemlerden biri amit bağının dönel bariyerinin çoğu zaman çok düşük, bazı durumlarda da neredeyse hiç olmamasıdır [19].

PM6 ve PM7 yöntemleri Stewart tarafından PM3 ve MNDO yöntemleri üzerindeki tecrübesi sayesinde geliştirilmiştir. PM3 ile PM6 yöntemleri arasındaki ana fark MNDO çekirdek–çekirdek itme kuvvetiyle ilintili terimlerin atomik parametrelerden diatomik parametrelerle dönüştürülmesidir. PM7 yöntemi de PM6'nın bazı hatalarının düzeltilip referans datalarının periyodik sistemleri (kristaller) kapsayacak şekilde genişletilerek yeniden parametrize edilmiş halidir [10].

Yoğunluk fonksiyonu teorisi

DFT yöntemi ab-initio ve SE yöntemler gibi Schrödinger denkleminde dayanır ancak DFT ile bu iki yöntemde olduğu gibi dalga fonksiyonu $\Psi(R,r)$ yerine elektron dağılımı, dolayısı ile elektron yoğunluğu $\rho(r)$ hesaplanır. DFT ve HF teorilerinde incelenen sistem tek–elektron fonksiyonu olarak ele alınır. İki yöntem arasındaki fark ise şudur: HF'de

çok-elektron dalga fonksiyonu, N (molekölün toplam elektron sayısı) adet tek-elektron dalga fonksiyonundan oluşan Slater determinantı ile ifade edilir ve bütün tek-elektron dalga fonksiyonları ayrı ayrı hesaplanır. DFT’de sadece toplam elektronik enerji ve genel elektronik yoğunluk dağılımı hesaplanır. DFT’nin altında yatan fikir toplam elektronik enerji ile genel elektronik yoğunluk arasındaki ilişkidir [13, 19, 20].

QM yöntemlerin maliyetleri, yöntemlerin hesaplama yüklerine bakılarak tahmin edilebilir: DFT’nin maliyeti ab-initio yöntemlere göre daha az, SE yöntemlere göre daha yüksektir. Ab-initio yöntemlerden daha düşük maliyetli olması, çok çeşitli malzemelerin temel hal enerjilerinin hesaplanmasında etkin ve güvenilir bir yöntem sağlaması ve küçük moleküllerin sayısız enerji derecelendirmesindeki üstün performansı sebebiyle DFT, günümüzde standart QM yöntem haline gelmiştir [33, 34].

DFT’nin tarihsel süreci kısaca şöyledir:

Atomik ve moleküler özelliklerin elektron yoğunluğu yoluyla hesaplanabileceği Fermi ve Thomas’ın 1920’lerde bağımsız olarak yürüttükleri çalışmalarında atomları içinde pozitif (nükleer) potansiyel barındıran homojen elektron gazı olarak modellemeleri ile anlaşılmaya başlandı. Thomas–Fermi teorisi (TF) olarak bilinen bu model atomlar için şaşırtıcı şekilde iyi sonuçlar vermesine rağmen moleküller için sonuç tamamen başarısız olmuştur: Moleküllerin atomlarına ayrılmak konusunda kararsız olmalarının bu başarısız sonuçlara yol açtığı tahmin ediliyordu.

Birinci Hohenberg–Kohn teoremi (HK) ile bir molekülün temel haldeki elektron yoğunluğunun $\rho_0(x,y,z)$ bilinmesi halinde molekülün bütün temel hal özelliklerinin hesaplanabileceği teorik olarak kanıtlanmıştır. İkinci HK, ab-initio ile bağlantılı olduğu düşünülen dalga fonksiyonunun DFT analogudur. Teoremin bu versiyonu herhangi bir deneme elektron yoğunluğu fonksiyonunun gerçek temel hal enerjisine eşit ya da daha yüksek enerji vereceğini belirtir, çünkü bir deneme elektron yoğunluğundan gelen elektronik enerji, dış potansiyel de denilen atom çekirdeğinin etkisi altında hareket eden elektronların enerjisidir.

Birinci Kohn–Sham teoremi (KS), moleküler özelliklerin elektron yoğunluğundan hesaplanabileceği bir yol aramanın sarfedilen efora değeceğini belirtir. İkinci KS, ikinci HK’de olduğu gibi varyasyonel yaklaşımın enerji ve elektron yoğunluğunu hesaplamak için bir yol açabileceğini öne sürer. KS’nin DFT’ye yaklaşımının temelinde yatan iki fikir şudur [1, 35, 36]:

1. Moleküler enerjiyi yalnızca biri bilinmeyen fonksiyonel içeren ve göreceli olarak küçük olan terimlerin toplamı olarak ifade etmek. Bu sayede görece küçük olan terimde orta büyüklükte hatalar olsa dahi toplam enerjide büyük hatalar oluşmayacaktır.
2. KS denklemlerinde kullanılacak ilk elektron yoğunluğunu tahmin etmek için KS orbitallerinin ilk tahminlerini hesaplamak.

Hibrit fonksiyonel teorisi

Ab-initio yöntem korelasyon enerjisini hesaplayamaz ve değiş-tokuş enerjisi için iyi sonuçlar vermez, fakat kinetik enerji ifadeleri için uygun sonuçlar verir. DFT ise korelasyon ve değiş-tokuş enerjisi hesaplamaları için iyi sonuçlar verirken kinetik enerji ifadelerinde zayıf kalır. Bu yüzden, iki yöntemin birbirlerine üstün gelen yanlarından aynı anda yararlanılıp enerji ifadelerinin doğru hesaplanması için bu yöntemlerin her ikisinin de enerji ifadelerinin toplam elektronik enerji ifadesinde kullanıldığı, karma temel setler bulunduran hibrit fonksiyonları kullanan hibrit modeller geliştirilmiştir. Bazı kaynaklar tarafından dördüncü QM yöntem olarak gösterilen hibrit fonksiyonel teorisi toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi büyüklükleri saf modellere oranla daha iyi hesaplamaktadır [23]. QM hesaplamalarda en sık kullanılan değiş-tokuş korelasyonu ve korelasyon fonksiyonelleri şunlardır:

- B: Becke parametre [37]
- B3: Becke-3 tipi parametre [38]
- M06: Truhlar ve Zhao hibrit fonksiyoneli [39]
- LYP: Lee-Yang-Parr [40]
- P86: Perdew86 korelasyonu [41]
- PW91: Perdew/Wang91 korelasyonu [42-44]
- PBE: Perdew-Burke-Ernzerhof fonksiyoneli [44, 45]

1.1.3. Temel setler

Temel setler (1.8)'de gösterildiği gibi MO'ları veren lineer birleşimler olan, atom çekirdeği üzerinde bulunan matematiksel bir fonksiyonlar setidir. Temel fonksiyonların lineer birleşimi yaklaşımında bulunulmuş MO'lar geleneksel AO'lar olmak zorunda değildir: Bunlar, manipüle edilmeye uygun olan ve lineer kombinasyonda MO'ların

faydalı sunumlarını veren herhangi bir matematiksel fonksiyon seti olabilir. Fiziksel olarak, birkaç temel fonksiyon bir atom etrafındaki elektron dağılımını tarif eder ve atomik baz fonksiyonlarını birleştirmesi, molekül içindeki elektron dağılımını bir bütün olarak verir. Atomlar üzerinde merkezlenmeyen temel fonksiyonların “hayalet atomlar” üzerinde olduğu düşünülebilir.

Bir kabukta bulunabilecek temel fonksiyon sayısı kabuğun boyutuna bağlıdır; s-tipi kabuk bir, p-tipi kabuk üç, sp-tipi kabuk dört temel fonksiyon içerir. Bunlar Gauss tipi fonksiyonların doğrusal birleşiminden oluşur ve büzülmüş Gauss fonksiyonları olarak adlandırılır. Tek tip Gauss fonksiyonundan oluşan temel setlere ilkel Gauss tipi fonksiyon adı verilir. Daha büyük temel setler, daha büyük ve daha fazla temel fonksiyon içerir; bu nedenle bu temel setler doğru moleküler dalga fonksiyonuna daha iyi bir yaklaşım sunar [1, 10, 21].

1.1.3.1. Minimal temel setler

Minimal temel setler, çekirdek üzerindeki her orbital türü ve herhangi bir atomun değerlik kabukları için en düşük sayıda temel set içerir. En yaygın minimal temel set STO-nG'dir. Burada; n tek bir temel fonksiyon içeren ilkel Gauss fonksiyonlarının sayısı, STO Slater tipi orbitallerin kısaltmasıdır. Minimal temel setler kaba sonuçlar verir ve bu kaba sonuçlar makalelerde kullanılmak için yetersizdir.

1.1.3.2. Ayrılmış-Değerlik temel setleri

Atom başına düşen temel set sayısını arttırmanın bir yolu: Bir fonksiyonel ile çekirdek AO'ların ve iki fonksiyonel ile değerlik AO'ların tanımlanmasıdır. Bu tutumun arkasındaki mantık kimyasal özellikleri etkilemeyen çekirdek orbitallerinin bir molekülden diğerine doğru bir parça değişmesidir. Ayrılmış-değerlik temel setlerinde orbital boyutları değişebilirken şekilleri sabit kalır. 3-21G, 4-31G, 6-21G, 6-31G ve 6-311G bu tip temel setlere birer örnektir. Bu temel setler değerlik orbitalleri için kullanılan temel fonksiyon sayısı ile nitelendirilir.

1.1.3.3. Polarizasyon temel setleri

Polarize fonksiyonlar, bir moleküle atomlar birbirlerine yaklaştığında, çekirdek etkisiyle elektron yoğunluğunun polarizasyonunu ve bozulmasını önlemek için kullanılır. Ayrılmış-değerlik temel setlerinde orbital boyutları değişebilirken şekilleri sabit kalır, ancak polarizasyon temel setleri bu sınırlandırmayı kaldırarak kimyasal bağların herhangi

bir düzlemde olabilmesi için atomlara esneklik kazandırır. Polarize fonksiyonlar d, p, f harfleri ya da * karakterinin “G” harfinden sonra yazılması ile gösterilir.

6-31G(d) veya 6-31G* olarak gösterilen temel set bir polarizasyon temel setidir. Bu gösterim 6-31G temel setine altı adet d-tipi ilkel Gauss fonksiyonu eklendiğini ifade eder, örneğin bu temel set her karbon atomu için (1s, 2s, 3s, 2p, 3p, 3d) olmak üzere 15 fonksiyon içerir. 6-31G* temel seti orta büyüklükteki sistemlerde yaygın olarak kullanılır.

6-31G(d,p) veya 6-31G**, bir diğer yaygın kullanılan polarizasyon temel setidir. Bu temel set d-tipi ve p-tipi fonksiyonları sırasıyla ağır atomlara ve hidrojen atomuna ekler. Özellikle hidrojen atomunun köprü atom işlevi gördüğü sistemlerde güzel sonuçlar verir.

1.1.3.4. Yayılmış temel setler

Ortaklanmamış elektron çiftleri sanal bir yörüngede, atom çekirdeğine iç kabuk ve değerlik elektronlarından daha uzak olmaları sebebiyle atom çekirdeği tarafından bu elektronlara göre daha gevşek olarak tutulur. Ortaklanmamış elektron çiftinin oluşturduğu elektron bulutları heteroatoma sahip moleküllerde, anyonlarda ve elektronik olarak uyarılmış moleküllerde bulunur. Bu türlerin davranışlarının daha iyi simüle edilebilmesi için yayılmış temel setler kullanılır. 6-31+G ve 6-31++G bu temel setler için verilebilecek örneklerdendir. Burada; + yayılmış fonksiyonların hidrojen haricindeki ağır atomlar için temel sete eklenmiş olduğunu, ++ ise yayılmış fonksiyonların hem hidrojen hem de ağır atomlar için temel sete eklenmiş olduğunu belirtir.

1.2. Yarı iletkenler

Polimerler hafif ve esnek olmaları dolayısı ile kolay işlenebilen, inert bir malzeme grubudur. Yalıtkan olarak düşünülen ve bu doğrultuda kullanılan polimerlerin genellikle yapılarındaki iyonlar nedeni ile elektriksel iletkenlik göstermesi istenmeyen bir durumdur. Polimer elektrolitlerin iyonik iletkenliklerinin elektrokimyasal sistemlerde yaygın olarak kullanılması iletken polimerler hakkındaki düşüncelerin değişmesine neden oldu [46].

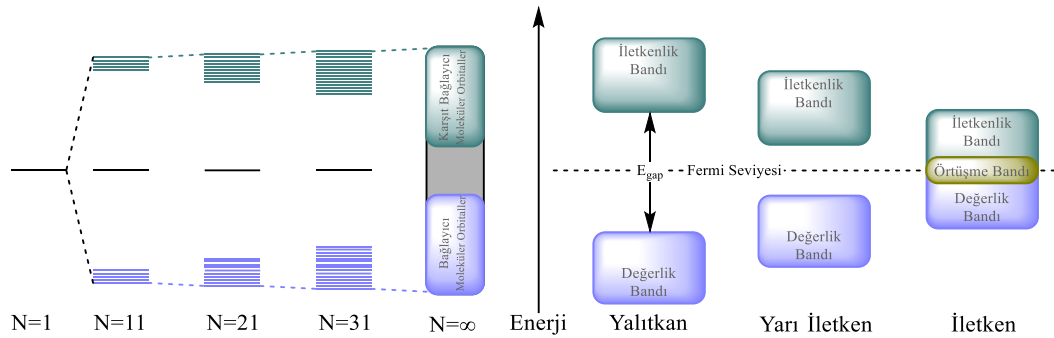
Polimerin kendisinin iletkenlik özelliği gösterebileceği ilk defa Hideki Shirakawa, Alan G. MacDiarmid ve Alan J. Heeger'in poliasetilen üzerine yaptığı çalışmalar sonucu anlaşılmıştır. Shirakawa, Ziegler–Natta katalizörü kullanarak düşük iletkenliğe sahip poliasetilen filmler elde etmiştir. Elde edilen poliasetilen filmlerin iyot, flor ve klor buharlarıyla katkılanarak yükseltgenmesi sonucu filmlerin iletkenliklerinin $10^8 - 10^9$ kat

arttığı gözlemlenmiştir. Katkılama işlemi ile polimerin iletkenliğinde meydana gelen bu önemli artış, yeni bir araştırma sahasının açılmasına sebep olmuştur [46, 47].

Katı hal fiziği kitaplarına göre yarı iletkenler (SC, Semiconductor) elektriksel dirençleri $10^{-2} - 10^9 \Omega \text{cm}^1$ veya band eşik enerjisi $0 - 4 \text{ eV}$ aralığında olan maddelerdir. Bir diğer ifadeyle: SC'ler, elektriksel iletkenlik açısından metaller ile yalıtkanlar arasında konumlandırılan malzemeler grubudur. Özellik ve kullanım bakımından bir çok farklı kategoride incelenebilen SC'ler için her durumu kesin ve doğru olarak kapsayabilecek genel bir sınıflandırma yapılabilmesi pek mümkün değildir [48–50].

1.2.1. Band teorisi

Bir katıdaki elektron davranışlarını tanımlayan band teorisi iletken, yarı iletken ve yalıtkan maddeler arasındaki farkı açıklamak için kullanışlı bir yoldur. Konsept olarak iletkenliğin daha iyi anlaşılabilmesi için yapıdaki atomların tek tek ele alınması yerine bir bütün olarak düşünülmesi gerekir. Bunun için önce π -bağlarının delokalizasyonunu açıklamada kullanılan moleküler orbital teorisinin (MOT) anlaşılması gerekir. Bu teoriye göre N atomlu bir yapıda N adet AO'dan yine N adet MO oluşur. Aşağıdaki diyagramda (Şekil 1.2) da gösterildiği gibi moleküldeki AO sayısındaki artış, iletkenlik bandını (CB, Conduction Band) oluşturan karşıt bağlayıcı MO ve değerlik bandını (VB, Valence Band) oluşturan bağlayıcı MO sayılarının artmasına sebep olur. CB ile VB, bu durumun bir sonucu olarak birbirlerine yaklaşır ve aralarındaki enerji farkı azalır [51, 52].



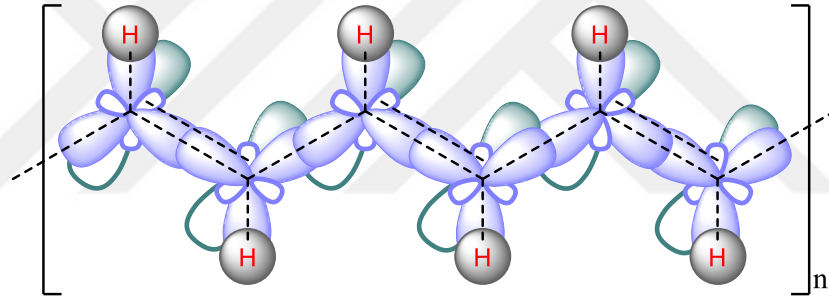
Şekil 1.2. Moleküler orbital teori diyagramı (solda) ve band teorisi diyagramı (sağda)

İletkenlerde VB ile CB iç içe geçmiş haldedir, bu iki bandın çakıştığı bölge örtüşme bandı olarak adlandırılır. SC'ler ve yalıtkanlarda VB ile CB arasında, elektron barındırma ihtimali olmayan bölge bant eşiği veya yasak bölge olarak tanımlanır. VB'de bulunan bir elektronun CB'ye geçebilmesi için kazanması gereken enerji miktarı bant eşik enerjisi (E_{gap}) olarak tanımlanır. Genel olarak eV ($1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$) cinsinden ifade edilen bant

eşik enerjisindeki düşüş, maddenin elektriksel iletkenliğinin artmasına sebep olur. Band teorisi diyagramında (Şekil 1.2) kesikli çizgi ile gösterilen Fermi Seviyesi mutlak sıfırda ($0\text{ K} = -273,15^\circ\text{C}$) elektronların toplam kimyasal potansiyeli olarak tanımlanır [53–55].

1.2.2. Yarı iletkenlerin temel özellikleri

Genel anlamda SC'ler inorganik ve organik olarak iki ana kategoriye ayrılabilir. Organik SC'ler de kendi içinde düşük moleküler ağırlıklı maddeler ve polimerler olmak üzere iki ana kategoriye ayrılır, ancak bu iki sınıfın ortak özelliği elektriksel iletkenliğin elektronik konfigürasyonla bağlantılı olmasıdır: Organik bileşiklerin iletkenlik özelliği gösterebilmesi için konjuge iskelet yapısına sahip olmaları gerekmektedir. Çift bağlarda kimyasal olarak güçlü σ -bağı ve daha zayıf olan π -bağı bulunur. Molekölün konjuge iskelet yapısına sahip olması π -bağını oluşturan p-orbitalleri üzerindeki elektronların daha kolay delokalize olmasına ve elektrik akımının iskelet boyunca iletilmesine olanak sağlar.



Şekil 1.3. Poliasetilen iskeletinin konjuge yapısının gösterimi

Organik malzemelerde yük hareketliliğinin inorganik malzemelere göre çok düşük olması sebebiyle molekülün konjuge iskelet yapısına sahip olması, iletkenliğinin istenilen değer aralığına ulaşabilmesi için yetersiz kalır. Bu durumda malzemenin iletkenliği, ana karbon zincirine katkılayıcı (dopant) denilen konjuge bir molekülün bağlanması ile artırılabilir. Katkılama (doping) denilen bu yöntemle dopant; CB'de bulunan LUMO'ya elektron vererek malzemeyi kısmen indirgeyerek ya da VB'de bulunan HOMO'dan elektron çekerek malzemeyi kısmen yükseltgeyerek hem yapının konjugasyon boyunu hem de yapıdaki yük taşıyıcı sayısı artırılır.

SC'lerde elektriksel iletkenlik molekül yapısı ve konjugasyon uzunluğuna, yük taşıyıcı yoğunluğu ve bunların hareketliliğine ve katkılanmışlık (safılık) durumuna bağlı olduğu gibi sıcaklığa da bağlıdır. Sıcaklık artışı ile elektronların kinetik enerjilerindeki

artış bant eşik enerjisini aşır VB'den CB'ye geçen elektron sayısının artmasına, dolayısı ile iletkenliğin artmasına sebep olur [51, 56–58].

1.2.2.1. İçsel yarı iletkenler

Mutlak sıfırın üzerindeki sıcaklıklarda, herhangi bir safsızlık veya kusur içermeyen SC'lerin VB'deki elektronları termal veya ışık yoluyla uyarılır. Uyarılan elektronlardan bazıları bant eşik enerjisini aşarak VB'de delik denilen bir boşluk bırakarak CB'ye sıçar. CB'ye geçen serbest elektronlar negatif yük taşıyıcı görevi görerek pozitif yüklü yöne doğru sürüklenirken VB'de oluşan delikler pozitif yük taşıyıcı olarak kabul edilirler ve elektronlara zıt yönde hareket ederler. VB–CB arasındaki elektron geçişi ile oluşturulan yük taşıyıcılar elektron-delik çifti olarak tanımlanır.

Yük kusuru veya safsızlık bulundurmaksızın, sadece termal uyarılma ile SC özelliği gösteren maddelere içsel (intrinsik, i-tipi) yarı iletkenler denir. i-tipi SC'lerde termal uyarılma sonucu oluşan elektron ve delik yoğunluğu birbirine eşittir. i-tipi SC'lerin kitle iletkenliği (σ) aşağıdaki bağıntı ile bulunur [59]:

$$\sigma = n e \mu_e + p e \mu_h \quad (1.9)$$

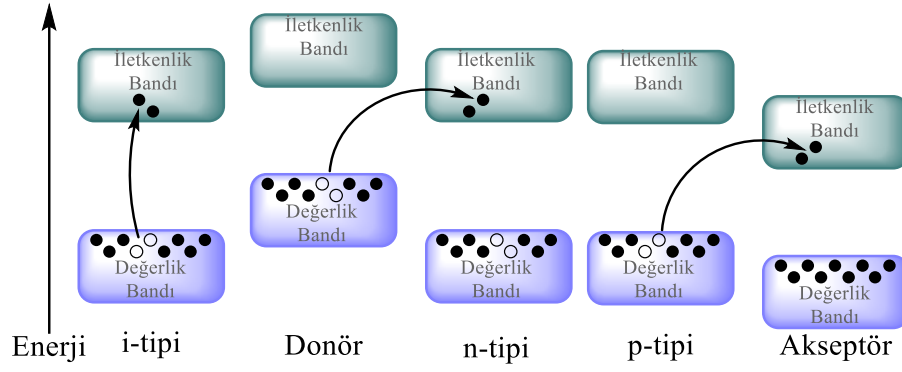
Burada; n ve μ_e sırasıyla elektron derişimi ve hareketliliği, p ve μ_h sırasıyla delik derişimi ve hareketliliği, e ise yük taşıyıcıdır.

1.2.2.2. Dışsal yarı iletkenler

Doping yöntemiyle safsızlık eklenerek elektriksel iletkenlik özelliği kazandırılmış veya istenilen değeri aralığına getirilmiş maddelere dışsal (ekstrinsik) yarı iletkenler denir ve bunlar dopantın karakterine göre n-tipi ya da p-tipi yarı iletkenler olarak ikiye ayrılır.

Donör karakterde safsızlık kullanılarak gerçekleştirilen doping işlemi sonucu elde edilen malzeme n-tipi SC olarak tanımlanır. Dopantın VB'si katılananacak maddenin VB'sinden daha yüksek enerjili olduğu için bu tür SC'lerde yük aktarımı, katkılama ajanının elektronlarının katılanan maddenin CB'sine geçişi ile tetiklenir.

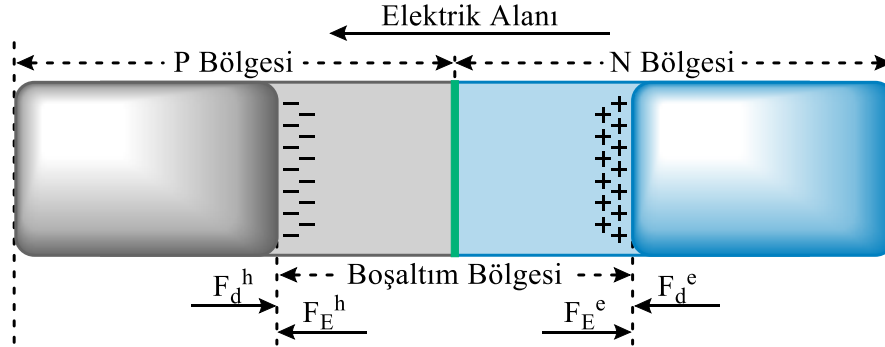
Donör karakterdeki safsızlıkların aksine akseptör safsızlıkların VB'si katılanan molekülün VB'sinden daha düşük enerjilidir. Bu sebeple yük aktarımı, elektronların katılananacak maddenin VB'sinden katkılama ajanına geçişi ile tetiklenir. Bu şekilde, akseptör karaktere sahip dopant kullanılarak gerçekleştirilen doping işlemi sonucu elde edilen malzemeler p-tipi SC olarak tanımlanır.



Şekil 1.4. i-tipi, n-tipi ve p-tipi yarı iletkenlerde yük taşıyıcıların oluşumu

Hem donör hem de akseptör enerji seviyeleri yasak bölgede bulunur. Genel olarak SC'nin yasak bölgesinde bulunan enerji seviyeleri kendisine en yakın bantın sınırına olan mesafesine göre sığ veya derin olarak sınıflandırılabilir. Sığ safsızlıkların iyonlaşmış yük transferini başlatabilmesi için gereken enerji miktarı, derin safsızlıkların iyonlaşması için gerekenden daha azdır.

Oda sıcaklığında hemen hemen bütün sığ safsızlıklar iyonize haldedir; n-tipi için ana taşıyıcı olan elektron yoğunluğu donörün derişimine, p-tipi için ana taşıyıcı olan delik yoğunluğu akseptör derişimine eşittir. SC üzerinde yakın derişimlerde sığ donör ve sığ akseptör bulunuyorsa birinin etkisi diğer safsızlığın etkisini dengeler [59].



Şekil 1.5. p-n birleşimi yarı iletkenlerin şematik gösterimi

Bir molekülün birbirine komşu olan iki bölgesinden donör ve akseptör safsızlıklar ile katılanması sonucu sırasıyla n bölgesi ve p bölgesi barındıran, tek-kristal yapısında SC'ler elde edilir. Bu tür malzemeler p-n birleşimi SC'ler olarak tanımlanır ve oluşturulan n bölgesi ile p bölgesini birbirinden ayıran ara yüzeye metalurjik birleşim denir.

Metalurjik birleşim yüzeyinde elektron ve delik derişimlerinin sebep olduğu büyük yoğunluk farkları oluşur; n bölgesinin ana taşıyıcıları olan elektronlar arkalarında pozitif

yüklenmiş donör atomları bırakarak p bölgesine, p bölgesinin ana taşıyıcıları olan delikler de arkalarında negatif yüklü akseptör atomları bırakarak n bölgesine yayılır. Sırası ile n ve p bölgesindeki pozitif ve negatif yük ara yüzey yakınlarında n – p bölgeleri yönünde elektrik alanı oluşturur. Boşaltım bölgesi denilen pozitif ve negatif yüklü bu alanlardaki elektronlar ve delikler elektrik alanı tarafından boşaltım alanı dışına ötelenir. Boşaltım alanı sınırlarında ana yük taşıyıcıların derişimlerinden kaynaklanan bir yoğunluk farkı oluşur. Bu yoğunluk farkı ana taşıyıcılar üzerinde yayılma kuvveti (e elektron, h delik olmak üzere; F_d^e ve F_d^h) denilen bir kuvvet oluşturur. Elektrik alanı elektronlar ve delikler üzerinde yayılma kuvvetlerine zıt yönlü elektrik alan kuvveti (e elektron, h delik olmak üzere; F_E^e ve F_E^h) oluşturur. Termal denge durumunda yayılma kuvvetleri ve elektrik alanı kuvvetleri birbirlerini dengeler [60, 61].

1.2.2.3. Yük taşıyıcıların oluşumu ve yeniden birleşimi

Daha önce de belirtildiği gibi yük taşıyıcılar, termal/ışık yoluyla uyarılma (i-tipi) ya da katkılama yoluyla SC'nin safsızlaştırılması (n-tipi ve p-tipi) sonucu meydana gelir. Sistem boyunca aşırı yük dolaşımına sebep olduktan sonra bir noktada negatif yük taşıyıcı olan elektron ile pozitif yük taşıyıcı olan delik yeniden birleşir. Yük taşıyıcıların oluşumu ile yeniden birleşimi arasında kalan süreye taşıyıcı ömrü denir [59].

1.2.3. Yarı iletkenlerin kullanım alanları

Optoelektronik cihazlar barındırdıkları birimler sayesinde ışık ve elektrik akımını birbirine dönüştürebilen cihazlardır. Bu dönüşümlerin gerçekleştiği bileşenler olan SC'ler optoelektronik cihazların bel kemiği konumundadırlar [62].

Kolay işlenebilirlik, fonksiyonel grupların eklenebilmesi, kimyasal reaksiyonlar ile malzemenin optoelektronik özelliklerinin ayarlanabilmesi ve çözücü-işleme denilen yöntem sayesinde spin kaplama, spreycaplama, püskürtmeli baskı, rulo baskı, Langmuir tabaka baskı vb. sayısız teknik kullanılarak düşük maliyetle uygulanabilirlik organik SC'leri inorganik SC'lerden üstün kılar. Ayrıca organik maddelerin düşük sıcaklıklarda elde edilebilme avantajının, hafiflik ve esnek mekanik özelliklerle bir araya gelmesi esnek-katlanabilir elektronik cihazların üretimine fırsat yaratır [63–66].

Günümüzde, yukarıda belirtilen özellikleri sayesinde, organik SC'ler; organik ışık yayıcı diyotlar (OLED, Organic Light-Emitting Diode), organik alan etkili transistörler (OFET, Organic Field-Effect Transistor), organik güneş pilleri (OSC, Organic Solar Cell)

başta olmak üzere sensörler, giyilebilir elektronik eşyalar, termoelektrik jeneratörleri, süper kapasitörler vb. birçok alanda araştırma ve geliştirme konusu olmuşlardır [66–74].

1.2.3.1. Organik güneş pilleri

Fotovoltaik cihazlar olarak da bilinen güneş pilleri, önemli yenilenebilir temiz enerji kaynaklarından biridir (Tablo 1.1). Dünyanın yıllık elektrik üretiminin birkaç on megavatı inorganik güneş pillerinden elde edilmektedir, ancak enerjinin üretim maliyeti geleneksel yöntemlerle kıyaslanamayacak ölçüde yüksektir. Uzun süredir devam eden daha ucuz güneş pili araştırmaları, iletken polimer güneş pilleri üzerine yapılan ilk çalışmalarla birlikte yeni bir döneme girmiştir [75].

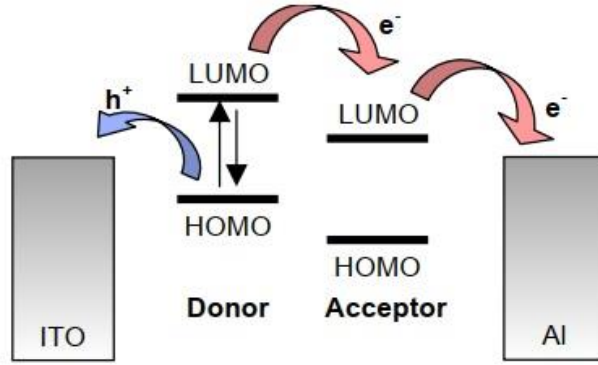
Tablo 1.1. Yenilenebilir enerji kaynaklarının sürdürülebilirlik potansiyelleri [76]

Enerji Kaynağı	Teorik Potansiyel	Uygulanabilir Teknik Potansiyel	Uygulanabilir Ekonomik Potansiyel
Hidroelektrik	4.60	1.50	0.90
Geotermal	30.00	11.60	–
Okyanus Enerjisi	2.70	–	–
Rüzgar	50.00	–	2.00
Biyokütle	20.00	5.00 – 7.00	3.00
Güneş Pilleri	1.2×10^{-5}	600.00	60.00

Organik anlamda tasarlanan ilk güneş pili Schottky diyot tipi yapısıydı. Tek tip malzeme kullanılan (iletken polimer) bu ilkel güneş pillerinin verimi %1'in altındaydı. Bunun ana sebebi, ışığın kullanılan malzeme ile etkileşimi sırasında oluşan eksitonların (birbirlerine elektrostatik Coulomb kuvvetiyle bağlı elektron–delik çifti) çok yüksek bağlanma kuvvetine sahip olmasıydı: Eksitonların taşıyıcı ömrü kısaydı; oda sıcaklığında, polimer örgüsü boyunca dağılmak yerine yeniden birleşme eğilimi gösteriyorlardı.

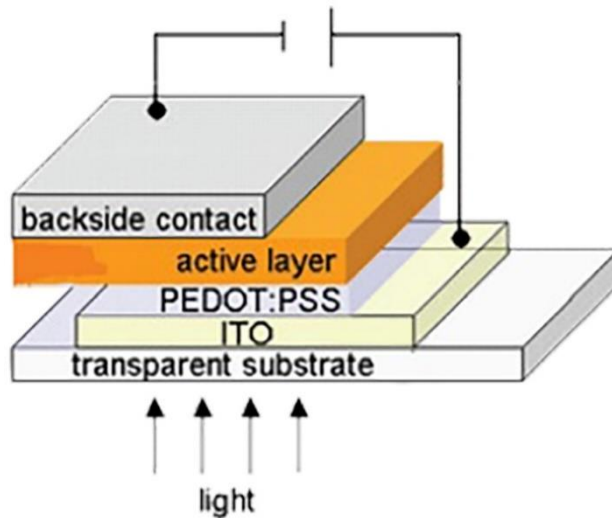
1986 yılında Tang, daha yüksek verimli çift tabaka donör–akseptör birleşimi yapısını duyurdu. Bu yapının arkasındaki fikir farklı elektron afinitesi ve iyonlaşma potansiyeline sahip iki malzemenin bir arada kullanılmasıydı: Elektron afinitesi yüksek olan malzeme elektronları kabul ederken delikler de iyonlaşma potansiyeli düşük malzeme tarafından kabul edilecek ve böylece yük aktarımı sağlanacaktı (Şekil 1.5). Tang tarafından önerilen bu yapıda iki farklı SC'nin birbirlerine temas etmesi sonucu oluşan ara yüzey (metalurjik birleşim) eksitonların difüzyonuna yardım eder. Donör molekül uyarıldığında elektron

HOMO'dan LUMO'ya sıçrayarak arkasında bir delik bırakır. Eğer akseptörün LUMO'su donörün LUMO'sundan belirgin olarak düşük enerjiliyse uyarılmış elektron delikle yeniden birleşmek yerine relaksasyon yaparak akseptörün LUMO'suna geçer (Şekil 1.6) ve böylece eksitonlar ayrılmış olur.



Şekil 1.6. Donör-Akseptör arayüzü ile elektron-delik çiftinin ayrılması [77]

1994 yılında Yu, donör ve akseptör bileşenlerin aynı hacimde dağılık olarak bulunduğu yığılmsal güneş pili yapısını tasarladı. Donör ve akseptör bileşenlerin kullanımı açısından çift tabaka güneş piline benzese de yığılmsal güneş pilinde yük ayrımının gerçekleştiği arayüz alanı çok daha geniştir. Arayüzün hacim içinde dağılmış olmasıyla eksiton dağılma boyunun kısalığından kaynaklanan kayıpların önüne geçilmiş olur. Ayrıca yük taşıyıcılar ayrı fazlar içerisinde ayrılmış olduğundan yük taşıyıcıların yeniden birleşmesi önemli ölçüde azaltılmış olur [70, 77–83].



Şekil 1.7. Standart yığılmsal güneş pilinin şematik gösterimi [77]

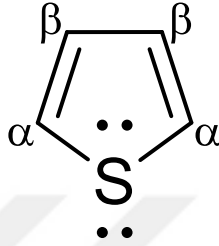
Güneş pillerinde ışığın elektrik akımına dönüşümü (Şekil 1.7) şu üç aşamada gerçekleşir:

1. Işığın absorpsiyonu ile eksiton oluşumu
2. Eksitonun, ayrımın gerçekleştiği arayüzeye difüzyonu
3. Yüklerin ilgili elektrotlara taşınması

OSC’lerde elde edilen fotovoltaj, SC’nin kimyasal yapısında meydana gelen güneş radyasyonu kaynaklı değişimlerin doğrudan bir sonucudur. Organik malzemelerin bant eşiğinin yüksek olması sebebiyle güneş ışığının sadece küçük bir bölümü absorplanabilir. Diğer taraftan, organik malzemelerin absorpsiyon katsayısının 10^5 cm^{-1} ’den büyük olması sayesinde fotonların çoğunun soğurulması için 100 nm’lik kalınlık yeterlidir [84].

2. TİYOFEN

Tiyofen (Th, Thiophene), kömür katranında, mantarlarda ve bazı gelişmiş bitkilerde bulunan; antihistamin metafenilen ve antienflamatuar tiaprofenik asit gibi çeşitli türevleri ilaç etken maddesi olarak kullanılan renksiz, kokulu, erime noktası -38°C ve kaynama noktası 84°C olan, suda çözünmeyen, beş-üyeli heterosiklik bileşikler ailesine mensup bir bileşiktir [85, 86].



Şekil 2.1. Tiyofen bileşiğinin kimyasal yapısı

Heteroatom olarak yapısında sırasıyla oksijen ve azot bulunduran furan ve pirol bileşiklerinde olduğu gibi Th üzerindeki kükürt atomu da p-orbitalindeki iki elektronu halkanın π sistemine vererek sp^2 hibritleşmesi yapmıştır. Bu durum; halkalı ve konjuge yapı, düzlemsellik, $(4n+2)\pi$ elektron sistemi (Hückel Kuralı) özelliklerini sağlayan Th'yi aromatik bir bileşik yapmaktadır [87, 88].

Tiyofen, furan ve pirol –halkada farklı heteroatom bulunması dışında– birbirlerine benzer bileşiklerdir. Bu bileşiklerin heteroatomları üzerinde bulunan birer ortaklanmamış elektron çifti halka üzerine dağılarak π -elektron sistemine katkıda bulunmak suretiyle bileşiğe aromatik kararlılık kazandırır. Oksijen ve kükürtün halkanın π -elektron sistemine katılan elektronlarına ek birer ortaklanmamış elektron çiftine daha sahip olması, rezonans yapıları yazıldığında, azota kıyasla daha elektronegatif olan bu heteroatomlar üzerindeki pozitif yük etkisinin daha az olmasına ve azalan mezomerik etkinin elektronları atomdan uzaklaştırmada yetersiz kalmasına sebep olur. Th ve furanın dipol momentleri, bu iki durumun bir sonucu olarak, yapılarındaki heteroatoma doğrudur.

Benzenin aromatiklik için referans olarak seçilmesiyle bu üç bileşiğin aromatiklik sıralaması; deneysel rezonans enerjisi (ERE, Empirical Resonance Energy) endeksinde göre Benzen > Th > Pirol > Furan şeklindedir, topolojik rezonans enerjisi (TPE) ve Hess–Shaad rezonans enerjisi (HSRE) endeksleri aynı sıralamada pirolü Th'nin önüne koyar. Th'nin furandan daha aromatik olmasının bir sebebi kükürtün elektronegativitesinin

oksijenden daha düşük olması, dolayısıyla kükürt atomu üzerinde bulunan ortaklanmamış elektron çiftinin konjuge sisteme daha etkin bir biçimde dağılmasıdır. Bir diğer sebep; bağların daha uzun, bağ açılarının daha geniş olmasıdır. Bu durum bağ geriliminin daha az olmasına, dolayısı ile Th'nin daha kararlı olmasına yol açar. Bir diğer sebep ise kükürt atomunun üçüncü kabuğa sahip olması sayesinde oktetini genişleterek d-orbitallerini kullanabilmesidir [85, 89].

Tablo 2.1. Yapısal özelliklerinden yola çıkılarak beş-üyel heterosiklik bileşiklerin karşılaştırılması [90]

	Tiyofen	Furan	Pirol	Benzen
Kimyasal Yapı				
Dipol Moment (D)	0.52	0.71	1.55–2.15*	0.00
Bağ Uzunluğu (Å)				
X₁–C₂	1.71	1.37	1.38	1.39
C₂–C₃	1.37	1.35	1.37	
C₃–C₄	1.42	1.44	1.43	
Bağ Açısı (Derece)				
X₁–C₂–C₃	111.28	110.65	107.7	120
C₂–C₃–C₄	112.27	106.07	107.4	
C₅–X₁–C₂	92.1	106.5	109.8	
Rezonans Enerjisi (kJ/mol)				
ERE^a	20.3	11.3	15.1	25.0
TRE^b	0.033	0.007	0.040	0.046
HSRE^c	0.032	0.007	0.039	0.065

* Bu değer çözücü etkisine bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

^a DeneySEL rezonans enerjisi

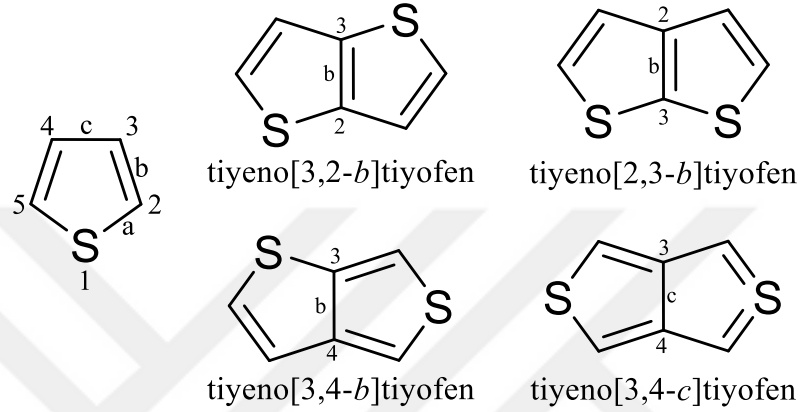
^b Topolojik rezonans enerjisi

^c Hess–Shaad rezonans enerjisi

Th'ler elektrofilik yer değiştime reaksiyonu verme eğilimindedirler. Yer değiştirme reaksiyonları genellikle α -konumundan, nadiren de β -konumundan gerçekleşir. Ancak α -konumunun bloke edilmesi halinde reaksiyon β -konumundan gerçekleşebilir [89].

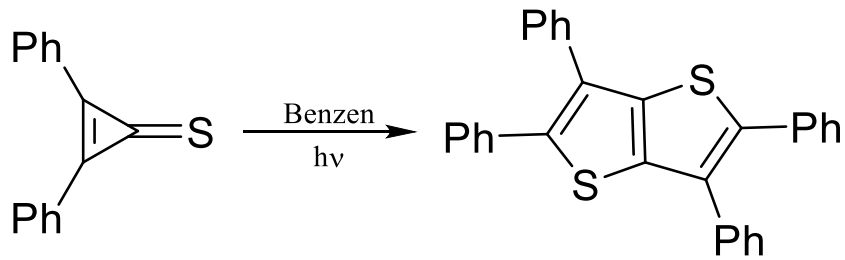
2.1. Tiyenotiyofen Bileşiklerinin Sentez Yöntemleri

Bisiklik molekül, iki halkalı yapının biraraya gelmesi ile oluşan karbosiklik veya heterosiklik yapıyı tanımlamak için kullanılan genel bir terimdir. İki Th'nin ortaklaşa bağ kullanımı sonucu birbirlerine kaynaşmasıyla oluşan bisiklik yapılar tiyenotiyofen (TT) adını alır. Bisiklik yapılar adlandırılırken kaynaşan moleküllerin kaynaşma noktaları ve ortak kullanılan bağ belirtilir [91].



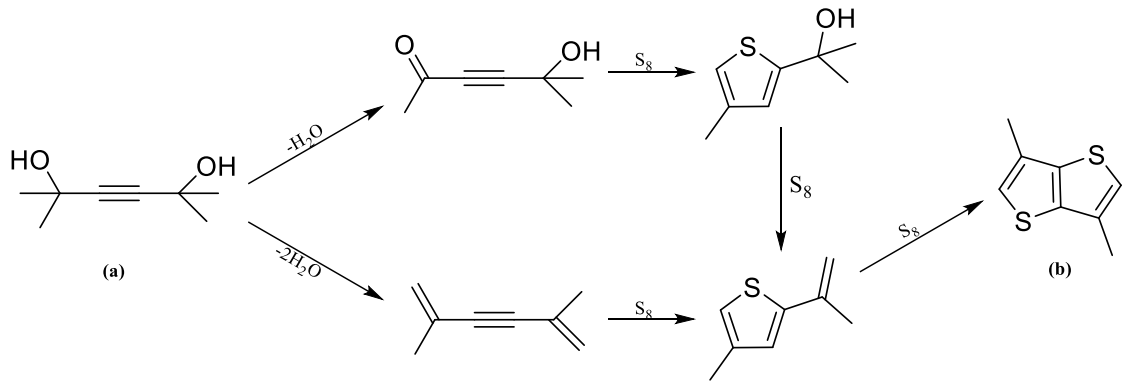
Şekil 2.2. Tiyenotiyofen izomerlerinin adlandırılması

Yakın geçmişte gözden geçirilen TT sentez yöntemleri ile bu maddenin elde edilişi için birkaç farklı yaklaşım benimsenmiştir [92–94]. Bu yöntemlerde öncü madde olarak genellikle Th veya alifatik bileşikler kullanılır, ancak reaksiyon şartları ve/veya verimin düşük olması yüzünden çok tercih edilmeseler de bazı özel yöntemler de bilinmektedir [95–98]. Siklopropentiyonların benzen içinde fotodimerizasyonu sonucu %30 verimle sübstitüe TT elde edilişi bu özel yöntemlere bir örnektir [99].



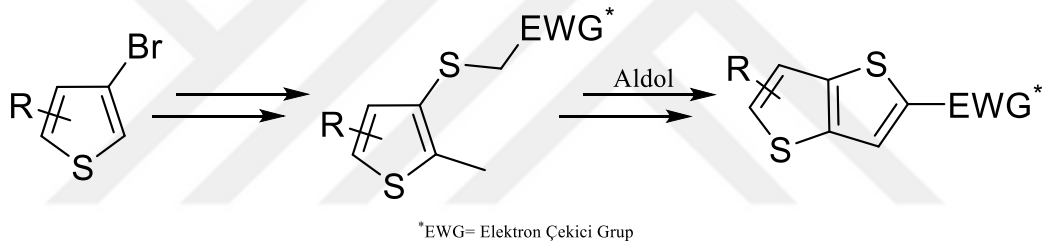
Şekil 2.3. Siklopropentiyonların fotodimerizasyonu sonucu sübstitüe TT sentezi

Alifatik bileşiklerden yola çıkılarak TT sentezine örnek olarak ucuz bir madde olan 2,5-dimetil-3-hekzin-2,5-diol'den (a) 3,6-dimetiltiyenotiyofen (b) bileşiğinin elde edilişi gösterilebilir [100, 101].



Şekil 2.4. Alifatik bir bileşik olan 2,5-dimetil-3-hekzin-2,5-diol (a)'den 3,6-dimetiltiyenotiyofen (b) sentezi

Th'nin kolay türevlendirilebilmesinden dolayı TT eldesinde çeşitli Th türevlerinin kullanımı çok yaygındır. Genel hatlarıyla reaksiyon; başlangıç maddesi olan süstitüe 3-bromotiyofenin kükürtlenmesi, formillenmesi ve aldol kondenzasyonu ile halka kapaması sonucu süstitüe TT'nin elde edilmesi şeklindedir.

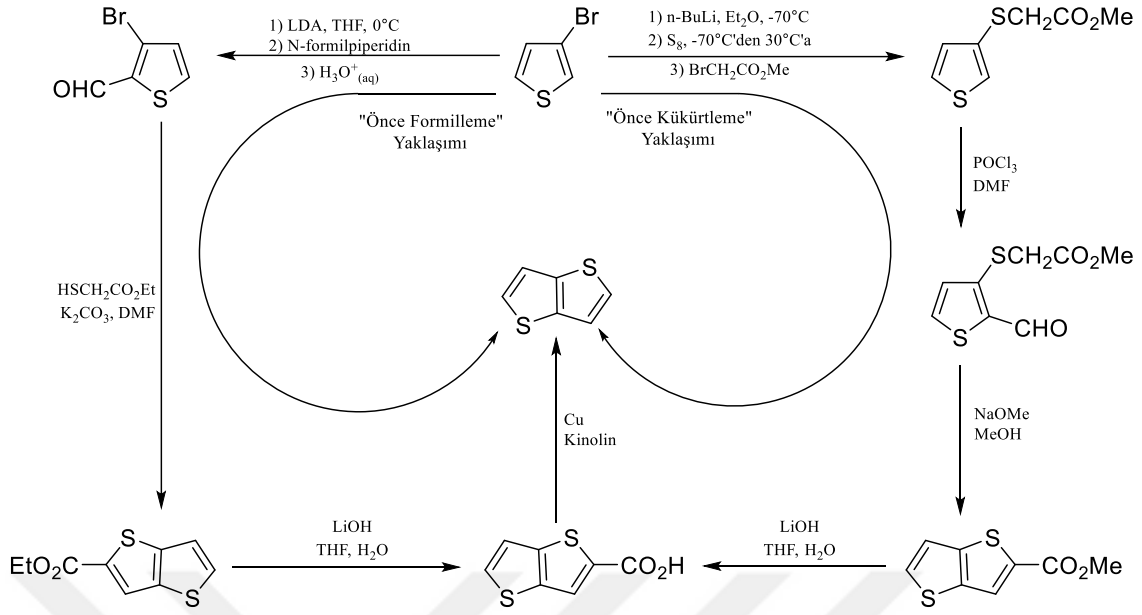


Şekil 2.5. Genel hatlarıyla tiyofen türevlerinden tiyenotiyofen sentezi

Rutherford “önce kükürtleme” yaklaşımı izleyerek 3-bromotiyofenden yola çıkarak sırasıyla kükürtleme, Vilsmeier–Haack reaksiyonu ile formilleme, aldol kondenzasyonu ile halka kapama, hidroliz ve dekarboksilasyon işlemleri sonucu beş adımda, %30'dan daha düşük bir verimle TT sentezlemiştir (Şekil 2.6) [102].

Fuller “önce formilleme” yaklaşımını izleyerek sırasıyla sırasıyla formilleme, halka kapama, hidroliz ve dekarboksilasyon işlemleri ile toplam dört adımda, %51–60 arasında değişen verimle 3-bromotiyofenden TT elde etmiştir (Şekil 2.6). Daha sonra bu yaklaşım Th'nin kloro türevleri içinde başarılı bir şekilde uygulanmıştır [103–105].

Her iki yöntemde de halka kapaması esnasında DBN, EtONa ve KOH gibi farklı bazlar kullanılabilir. Önce formilleme yönteminde lityumlama sıcaklığının 0°C olması, deprotonasyonun -78°C'de bölgesel seçici olmaması yüzünden önemlidir.



Şekil 2.6. Tiyenotiyofen sentezinde "Önce Formilleme" ve "Önce Kükürtleme" yaklaşımları

2.2. Tiyenotiyofen Bileşiğinin Kuantum Kimyasal İncelenişi

Denel kimyayı destekleyici ve/veya ona yol gösterici olarak kullanılan hesaplamalı kimyanın en önemli aşaması yöntem seçimidir. Her yöntemde hesaplamalar, incelenen sistemin farklı bir şekilde ele alınıp farklı yaklaşımlar uygulanması ile gerçekleştirilir. Bu sebeple, molekülün yüksek doğruluk yani minimum sistematik hata ile hesaplanabilmesi için kullanılacak teorik yöntem belirlenirken molekül yapısı, hesaplama maliyeti, hedeflenen özellikler ve temel set boyutu göz önüne alınmalıdır.

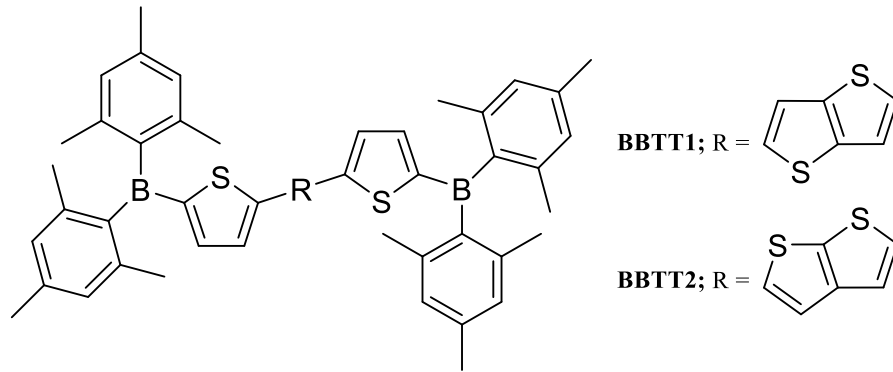
Sadece birinci ve ikinci periyot atomlarını içeren moleküller için HF, MP2 ve DFT hesaplamalı kimya yöntemlerinin sistematik hata oranlarının karşılaştırıldığı çalışma [106] göstermiştir ki HF seviyesindeki hesaplamalar diğer yöntemlere göre daha fazla sistematik hata içermektedir. Elektron korelasyonunun dikkate alındığı diğer yöntemler içinde ise en iyi sonuçlar BLYP, B3P86 ve B3LYP hibrit fonksiyonelleri ile yapılan hesaplamalardan elde edilmiştir. 6-31G+ temel seti ile yapılan bu hesaplamalarda temel setin iyileştirilmesi ile B3LYP yöntemi hata oranı en düşük sonuçları vermiştir.

Konjuge organik moleküllerin B3LYP'nin Coulomb–zayıflatılmış yöntemi (CAM–B3LYP, Coulomb–Attenuated Method of B3LYP) ve B3LYP hibrit DFT yöntemlerinden elde edilen bant eşik enerjilerinin karşılaştırıldığı çalışmalarda HOMO ve LUMO için B3LYP, çözücü fazı da dahil olmak üzere bant eşik enerjisi için TD–B3LYP yönteminin birinci uyarılma enerji seviyesinin en doğru sonuçları verdiği saptanmıştır [107, 108].

Bir molekülün elektriksel iletkenlik özelliğinin sınır orbitallerindeki elektron geçişlerine bağlı olması nedeniyle konjuge yapıdaki organik sistemlerin teorik yöntemler kullanılarak incelenmesinde elektron geçişlerini kısmen veya tamamen ihmal eden MM ve SE yöntemleri yetersiz kalmaktadır. Günümüzde bu tarz malzemelerin moleküler geometrilerinin, enerji seviyelerinin ve absorpsiyon spektrumlarının tahmini için en sık kullanılan yöntem; çeşitli değiş-tokuş korelasyonu ve korelasyon fonksiyonelleri ile hibritleştirilmiş DFT yöntemlerdir. Molekülde bulunan atomlara göre değişmekle birlikte çoğu durum için, hibrit DFT yöntemler arasında kesinliği en yüksek sonuçlar B3LYP hesaplamaları ile elde edilmektedir [109–115].

Donör karakter sergileyen, elektronca zengin TT'nin rijit ve düzlemsel geometrik yapısı π -elektronlarının molekül üzerine iyi bir şekilde delokalize olmasına olanak verir. TT'nin akseptör safsızlıklar ile katkılanması sonucu elde edilen p-n birleşimi SC'ler OSC, OLED, OFET ve sensörler gibi optoelektronik cihazlarda kullanılabilir [116–118].

Türkoğlu ve arkadaşları tarafından triarilboran sübstitüe tiyenyotiyofenlerin sentezi, fotofiziksel ve anyon algılama özellikleri üzerine 2017 yılında yapılan çalışmada [108] BBTT1 ve BBTT2 bileşikler incelenmiştir. Bu çalışmada; anyon algılama özelliğinin belirlenebilmesi için florür anyonu, elektron bağışlayıcı TT birimi olarak ise sırasıyla tiyeno[3,2-*b*]tiyofen ve tiyeno[2,3-*b*]tiyofen izomerleri kullanılmıştır.



Şekil 2.7. Türkoğlu ve arkadaşları tarafından incelenen BBTT1 ve BBTT2 bileşikler

Türkoğlu ve arkadaşları tarafından yürütülen bu çalışmada BBTT1 ve BBTT2 bileşiklerinin yanı sıra bunların monoflorür- ve diflorür-sübstitüe analoglarının kuantum kimyasal yöntemlerle elde edilen ve deneysel olarak ölçülen dalga boyları kıyaslanmıştır. Elde edilen verilere göre; BBTT1 ve BBTT2'nin monoflorür analoglarının yarı iletkenlik özelliği orijinal bileşiklerden daha iyi iken diflorür analoglarında bu durumun tam tersine döndüğü gözlemlenmiştir.

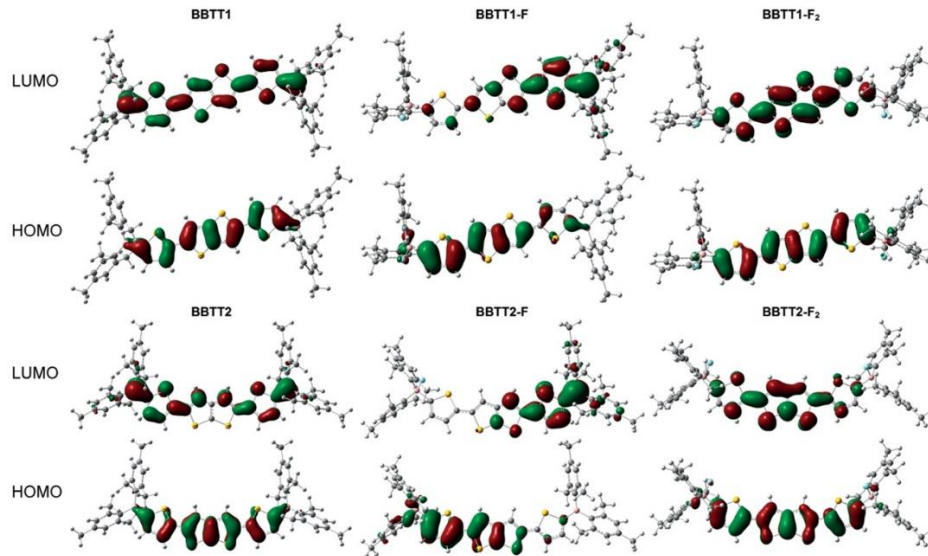
Tablo 2.2. BBTT1, BBTT2 ve florür analoglarının tetrahidrofuran (THF) çözücü fazı CAM–TD–B3LYP / 6-31++G(d,p) ve B3LYP / 6-31G(d) yöntemleriyle hesaplanmış uyarılmış enerji elektron geçişleri [108]

Bileşik	Çözücü	λ (nm)	E_{gap} (eV)	T (%) [*]	λ^{exp} (nm)
BBTT1	THF	443	2.80	91	444
BBTT1–F	THF	451	2.74	83	452
BBTT1–F ₂	THF	412	3.01	93	412
BBTT2	THF	383	3.24	76	412
BBTT2–F	THF	388	3.67	87 ^{**}	340
BBTT2–F ₂	THF	346	3.58	54	360

* HOMO'dan LUMO'ya elektron geçişi

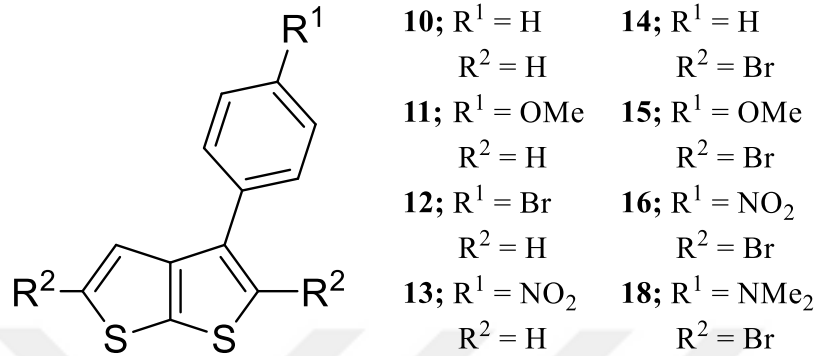
** HOMO'dan LUMO+1'e elektron geçişi

Florür süstitüsüyonu, elektron–yoksunu bor atomlarının geometrisinin düzlemsel üçgenden düzgün dörtyüzlüye dönüşmesine sebep olur. BBTT1 ve BBTT2 bileşiklerinin monoflorür analoglarında ağırlıklı olarak; HOMO'lar dörtyüzlü bor atomu yakınındaki Th'ler üzerinde, LUMO'lar boş π -orbitalleri ile komşuluğundaki Th'ye katkıda bulunan düzlemsel bor atomu üzerinde kümelenmiştir. Söz konusu bu bileşiklerin diflorür analoglarında HOMO'lar dörtyüzlü bor atomları arasında dağılmışken LUMO'lar ağırlıklı olarak TT birimi üzerinde kümelenmiştir. İlk florür anyonunun eklenmesi batokromik kaymaya sebep olsa da HOMO–LUMO dağılımını pek fazla etkilemez. Diğer yandan, ikinci florür anyonunun eklenmesi donör–akseptör yük transferini tamamen etkileyerek hipsokromik kaymaya sebep olur.



Şekil 2.8. BBTT1, BBTT2 ve florür analoglarının sınır moleküler orbitalleri diyagramı [108]

Çınar ve arkadaşları tarafından 2018 yılında tiyeno[2,3-*b*]tiyofen bazlı polimerlerin sentezi ve optoelektronik özellikleri üzerine yapılan çalışmada [110] bileşiklerin kuantum kimyasal hesaplamalar ile elde edilen dalga boyu değerleri deneysel olarak ölçülen dalga boyları (λ^{exp}) ile karşılaştırılmıştır (Tablo 2.2).



Şekil 2.9. Çınar ve arkadaşları tarafından incelenen TT bazlı monomerler

Çınar ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bu çalışmada incelenen bileşiklerin monomer formları için hesaplanan ve ölçülen dalga boyları, monomerlerin yarı iletkenlik özelliklerinin istenilen seviyede olmadığını göstermiştir. Ancak, monomerlerin Th ile dimerizasyonu sonucu elde edilen dimer formları (TT–Th–TT) için hesaplanan ve ölçülen dalga boyları, dimerizasyonun yarı iletkenlik özelliğini geliştirdiğini ortaya koymuştur. Ayrıca teorik ve deneysel verilerin karşılaştırılması, TD–B3LYP / 6-31++G(d,p) yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen teorik hesaplamaların tutarlılığını ortaya koymuştur.

Tablo 2.3. Tetrahidrofuran (THF) çözücü fazında TD–B3LYP / 6-31++G(d,p) yöntemi ile teorik olarak incelenen bileşiklerin uyarılmış enerji elektron geçişleri [110]

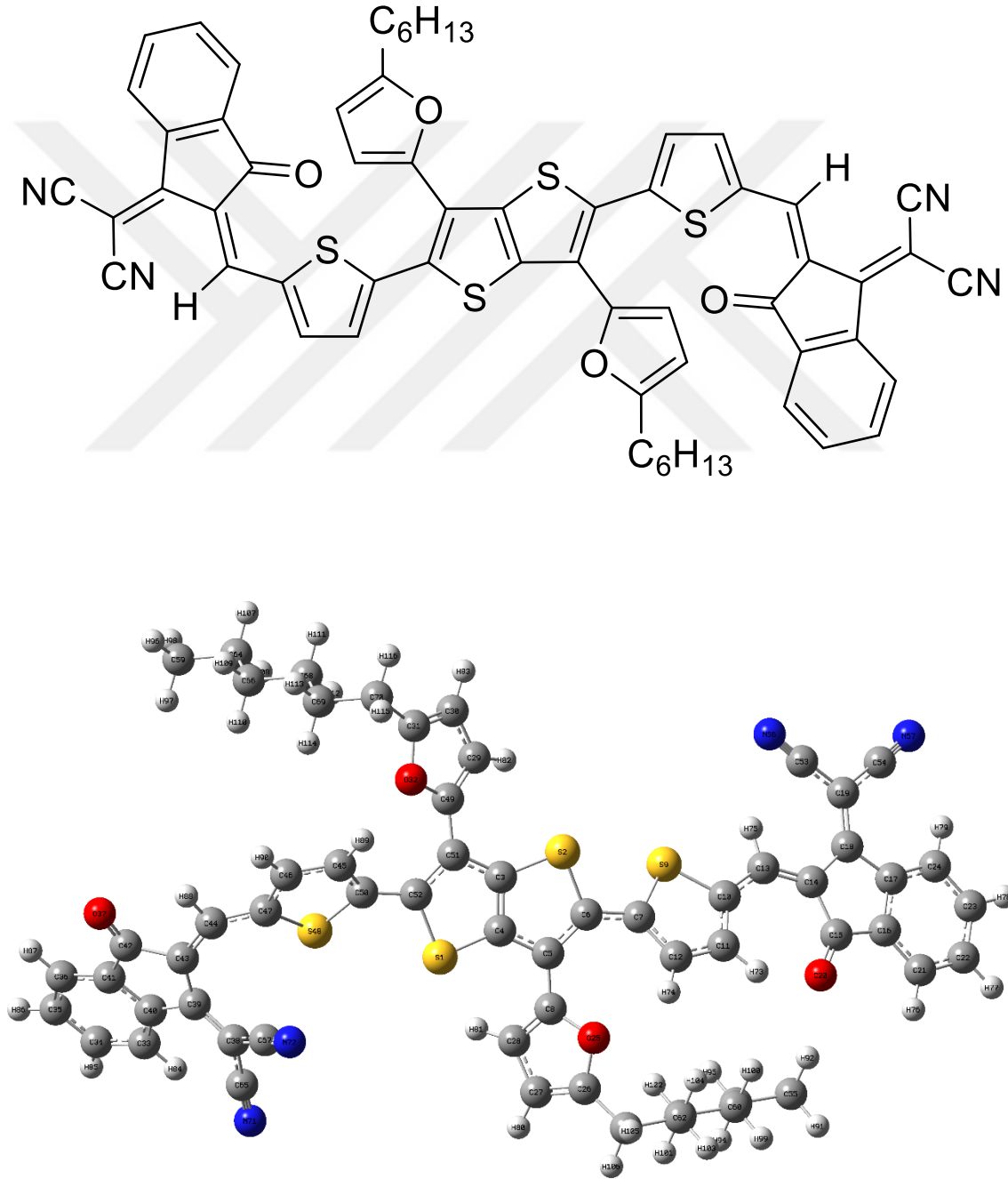
Bileşik	Çözücü	λ (nm)	E_{gap} (eV)	T (%)*	λ^{exp} (nm)
10	THF	278	4.46	89	282
11	THF	283	4.38	89	282
12	THF	287	4.32	94	282
13	THF	417	2.97	99	340
18	THF	312	3.97	96	299
14 (D)	THF	395	3.14	98	385
15 (D)	THF	401	3.09	98	417
16 (D)	THF	533	2.32	94	-
18 (D)	THF	422	2.94	98	404

* HOMO'dan LUMO'ya elektron geçişi

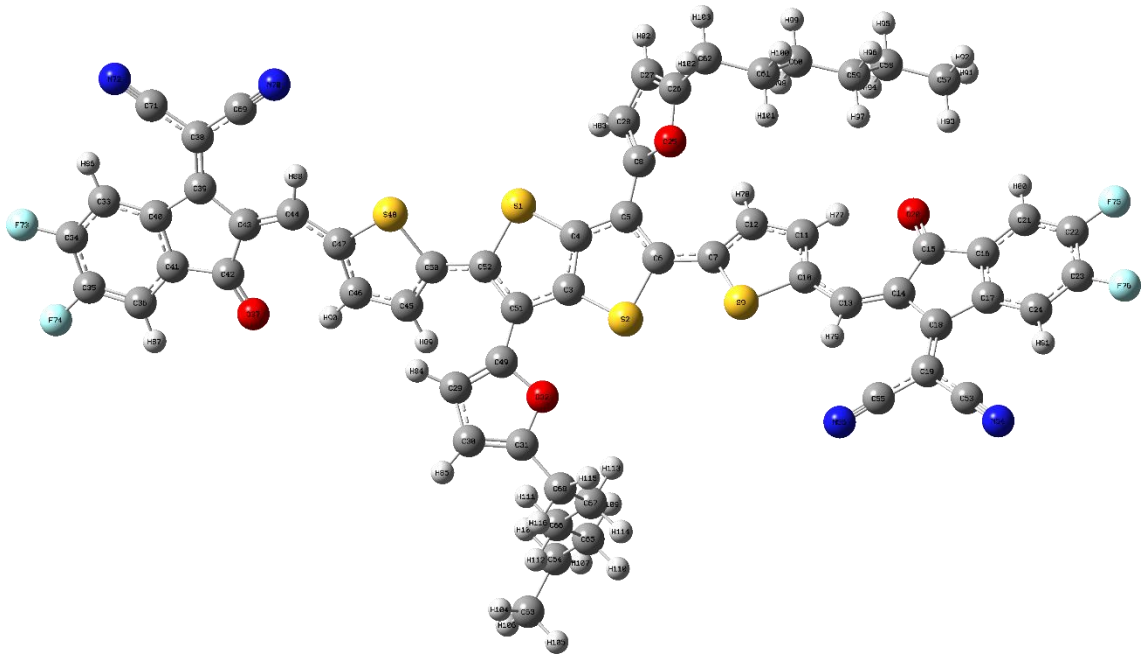
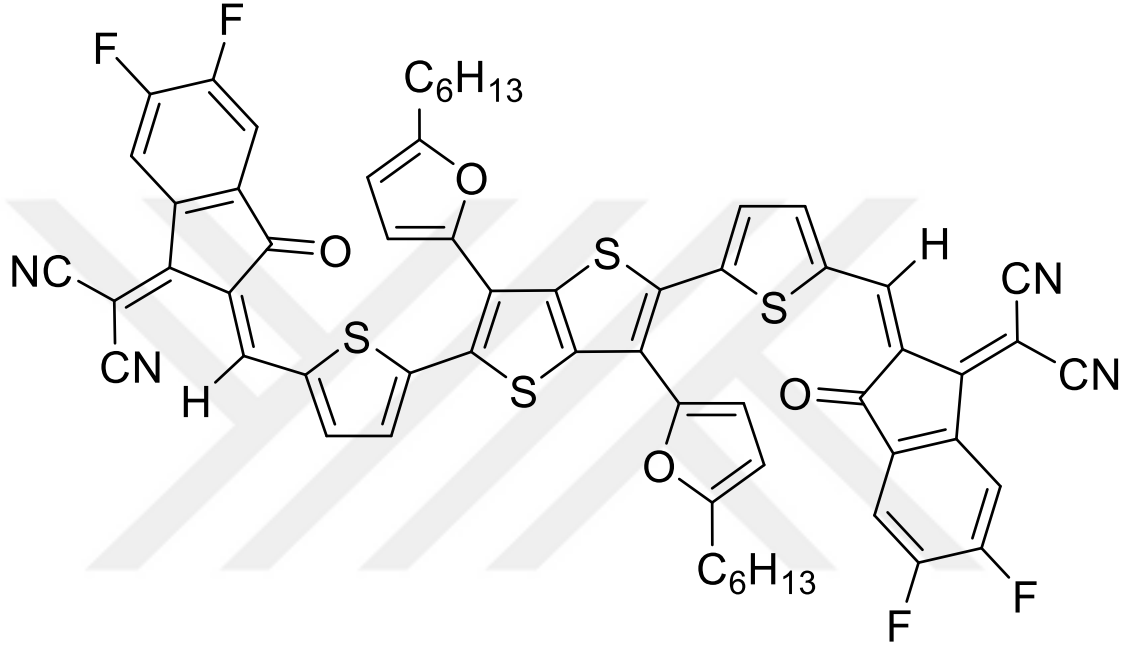
3. HESAPLAMA YÖNTEMİ VE SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, aşağıda listelenen moleküllerin yarı iletken malzemeler olarak OSC’lerde kullanım potansiyelleri teorik olarak incelenmiştir.

- 2,2'-((2Z,2'Z)-(((3,6-bis(5-hekzilfuran-2-il)tiyeno[3,2-b]tiyofen-2,5-diil)bis(tiyofen-5,2-diil))bis(metanilyliden))bis(3-okso-2,3-dihidro-1H-indene2,1-diyliden))dimalononitril (**1-H**)

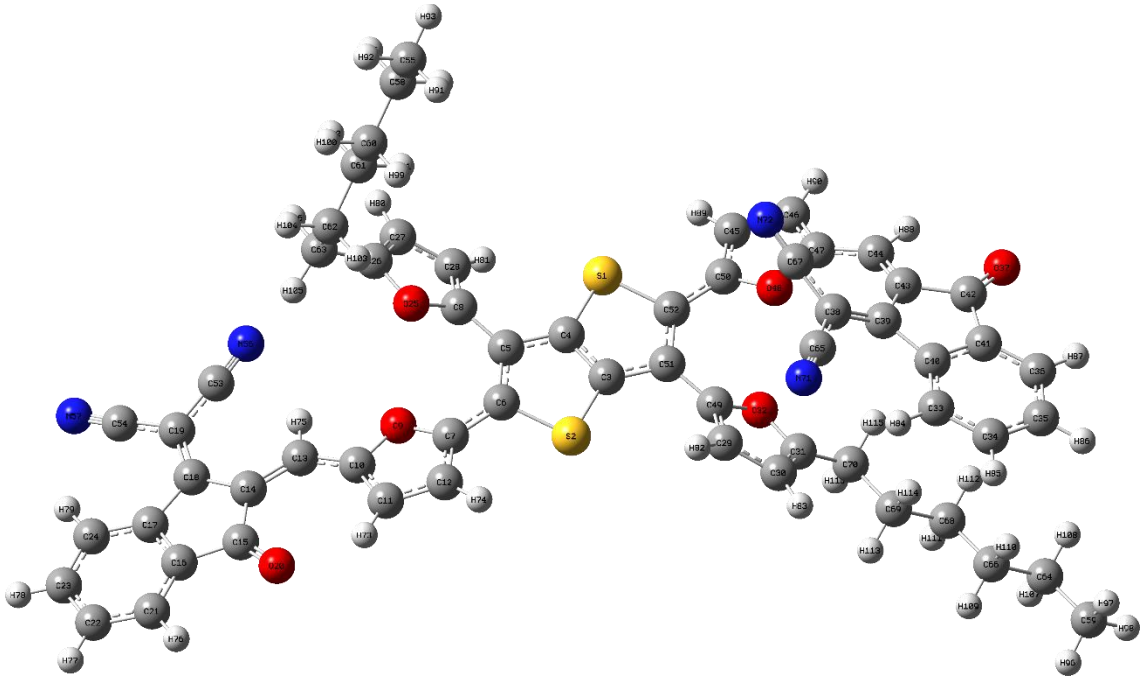
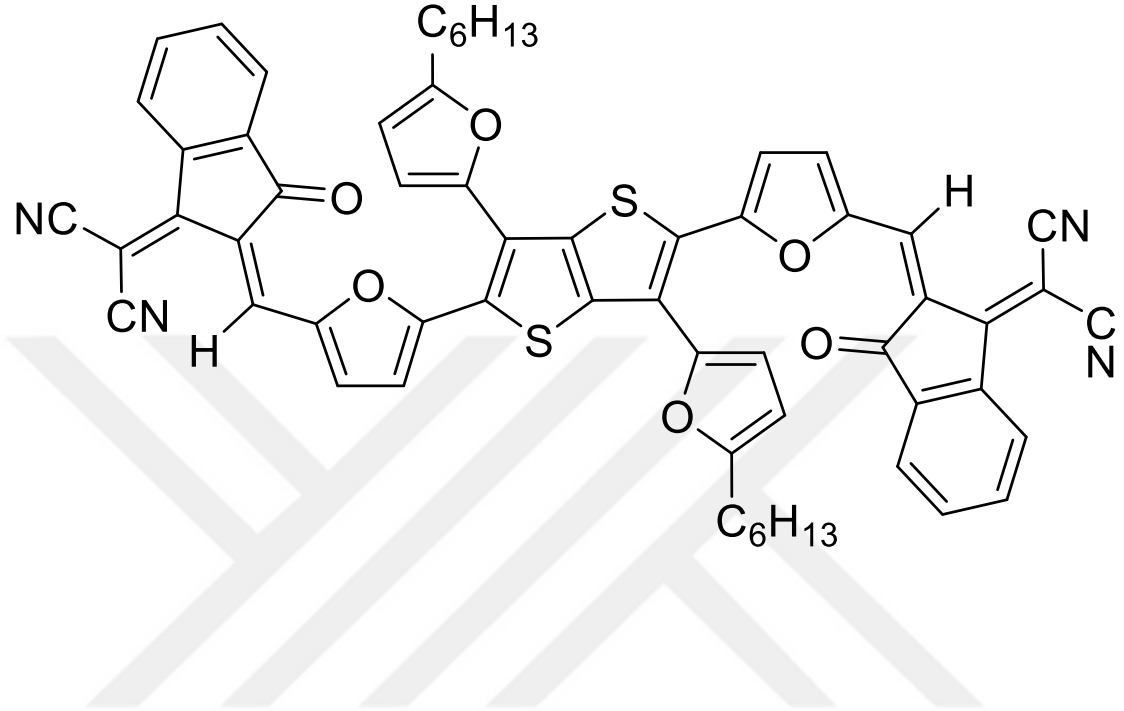


- 2,2'-((2Z,2'Z)-(((3,6-bis(5-hekzilfuran-2-il)tiyeno[3,2-b]tiyofen-2,5-diil)bis(tiyofen-5,2-diil))bis(metanilyliden))bis(5,6-difloro-3-okso-2,3-dihidro-1H-inden-2,1-diyliden))dimalononitril (**1-F**)



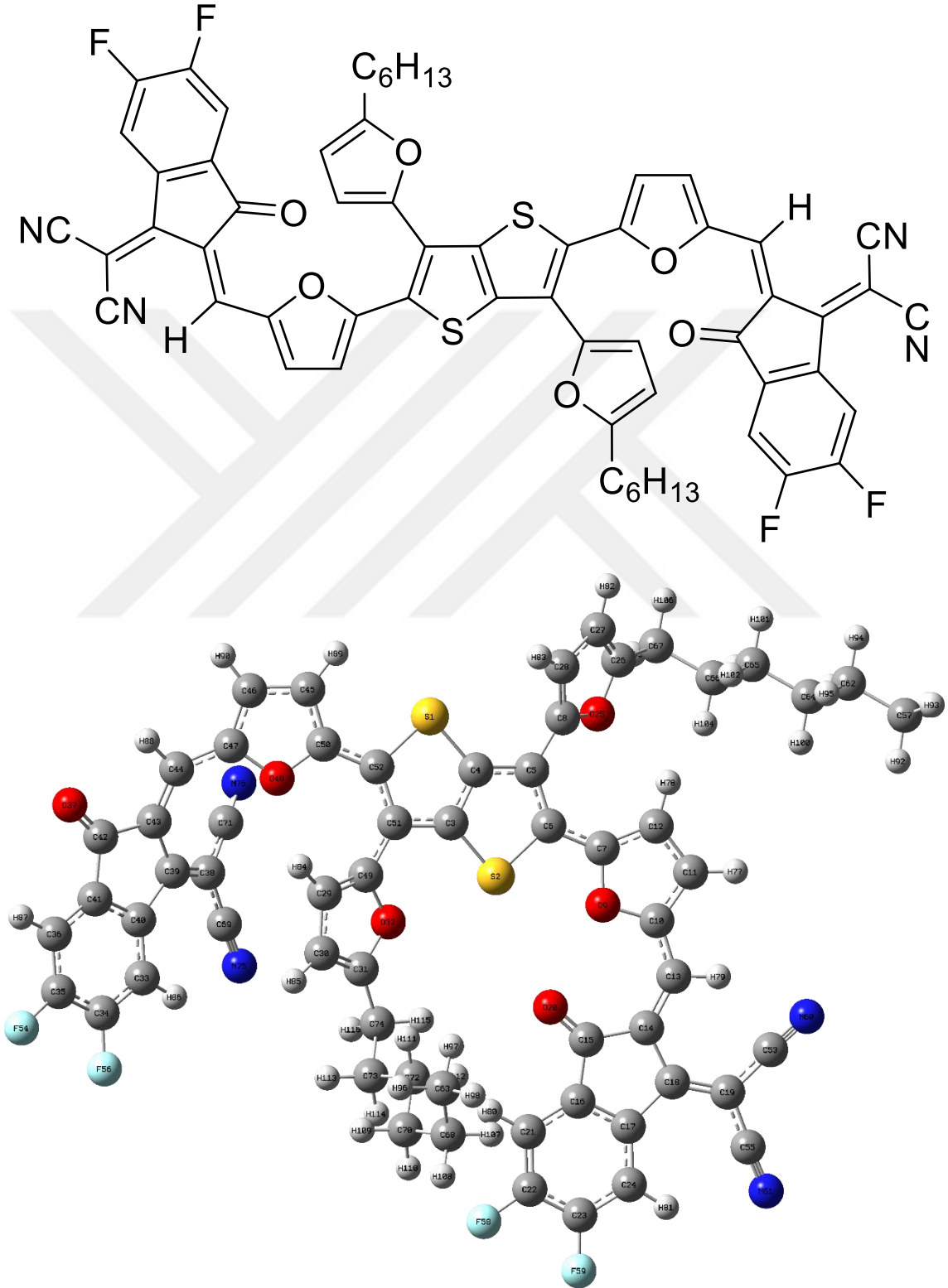
Şekil 3.2. İki boyutlu ve üç boyutlu gösterimleri ile 1-F bileşiğinin moleküler yapısı

- 2,2'-((2Z,2'Z)-(((3,6-bis(5-hekzilfuran-2-yl)tiyeno[3,2-b]tiyofen-2,5-diil)bis(furan-5,2-diil))bis(metanilyliden))bis(3-okso-2,3-dihidro-1H-inden-2,1-diyliden))dimalononitril (2-H)



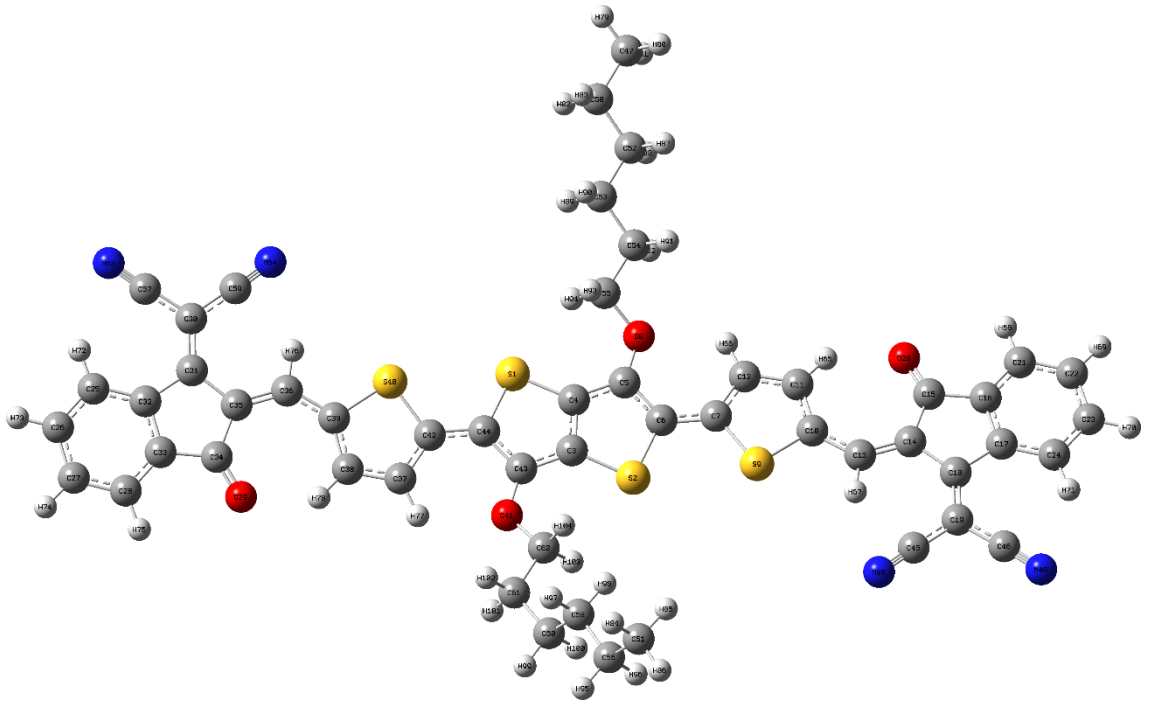
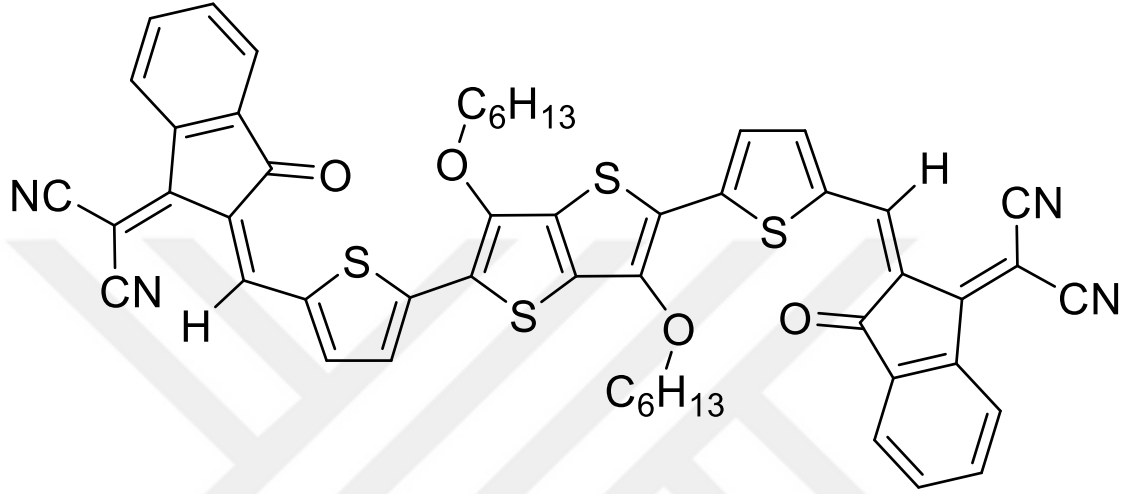
Şekil 3.3. İki boyutlu ve üç boyutlu gösterimleri ile 2-H bileşiğinin moleküler yapısı

- 2,2'-((2Z,2'Z)-(((3,6-bis(5-hekzilfuran-2-yl)tiyeno[3,2-b]tiyofen-2,5-diil))bis(furan-5,2-diil))bis(metanilyliden))bis(5,6-difloro-3-okso-2,3-dihidro-1H-inden-2,1-diyliden))dimalononitril (2-F)



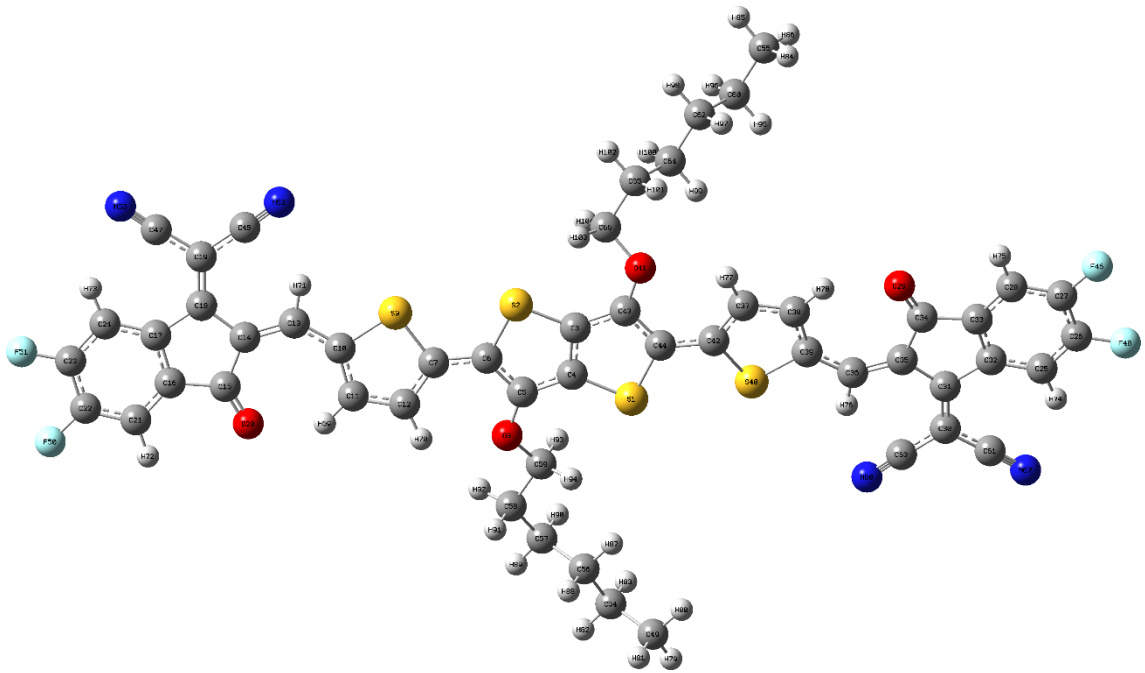
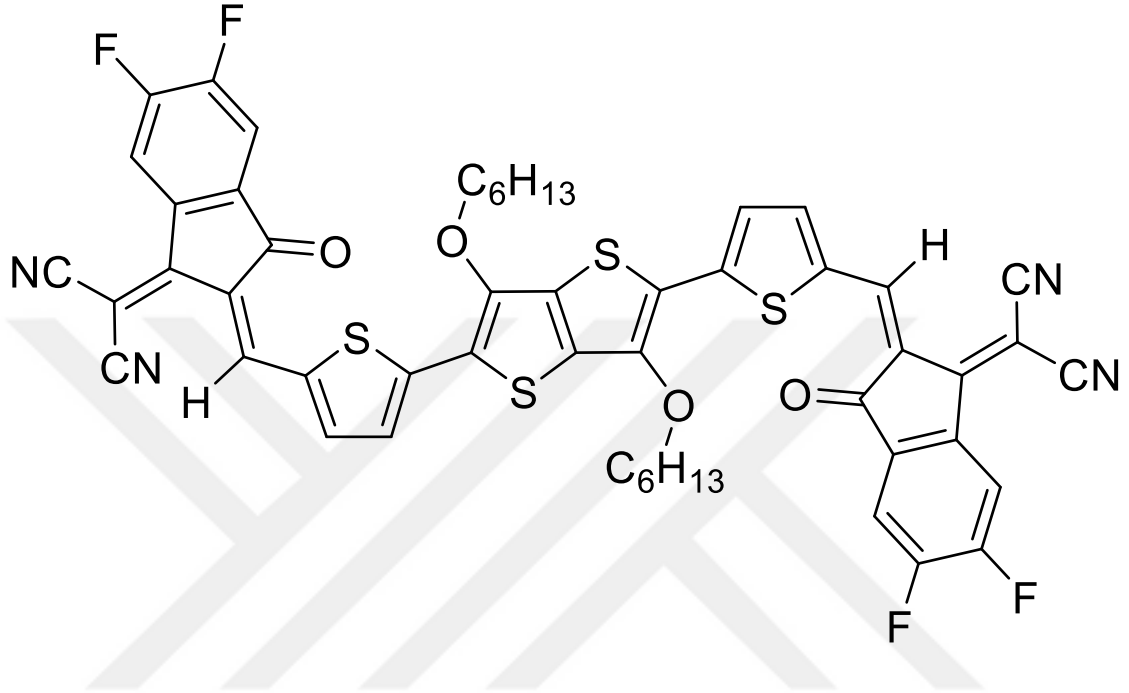
Şekil 3.4. İki boyutlu ve üç boyutlu gösterimleri ile 2-F bileşiğinin moleküler yapısı

- 2,2'-((2Z,2'Z)-(((3,6-bis(heksiloksi)tiyeno[3,2-b]tiyofen-2,5-diil)bis(tiyofen-5,2-diil))bis(metanilyliden))bis(3-okso-2,3-dihidro-1H-inden-2,1-diyliden))dimalononitril (**3-H**)



Şekil 3.5. İki boyutlu ve üç boyutlu gösterimleri ile **3-H** bileşiğinin moleküler yapısı

- 2,2'-((2Z,2'Z)-(((3,6-bis(heksiloksi)tiyeno[3,2-b]tiyofen-2,5-diil)bis(tiyofen-5,2-diil))bis(metanilyliden))bis(5,6-difloro-3-okso-2,3-dihidro-1H-inden-2,1-diyliden))dimalononitril (**3-F**)



Şekil 3.6. İki boyutlu ve üç boyutlu gösterimleri ile 3-F bileşiğinin moleküler yapısı

Bu çalışmanın geri kalan kısmında tiyeno[3,2-*b*]tiyofen izomeri TT olarak ifade edilecektir. Tasarlanan malzemeler, temel olarak TT'ye β -konumundan oksijen (3 kodlu) veya furan (1 ve 2 kodlu) köprüsüyle bağlanmış hekzan molekülleri ve TT'ye α -konumundan tiyofen (1 ve 3 kodlu) veya furan (2 kodlu) köprüsüyle bağlanmış, malononitril taşıyan indenon gruplarından oluşmaktadır.

3.1. Donanım ve Yöntem

Basitten karmaşığa doğru ilerleyen hesaplama sürecinde hem moleküler mekanik hem de kuantum kimyasal hesaplamalar Kubuntu 19.04 işletim sistemi kullanan Intel Core i7 Extreme 980x 3.33 GHz 6 çekirdek 12 izlek işlemci, 24GB (6x4GB) DDR3 1333 MHz RAM, 1366 soket Intel x58A çipset ve Intel Core i7 Extreme 3970x 3.50 GHz 6 çekirdek 12 izlek işlemci, 64GB (8x8GB) DDR3 1333 MHz RAM, Intel x79 çipset LGA2011 soket iki farklı masaüstü bilgisayar ile gerçekleştirilmiştir.

Kimyasal yapıların dijital ortama aktarılması ve moleküler mekanik hesaplamalar için ChemOffice Professional 15.0 yazılım paketi, moleküllerin konformasyon analizleri için ChemAxon MarvinSuite [119] yazılım paketi, kuantum mekanik hesaplamalar için Gaussian 16 A.03 [120] yazılımı ve sonuçların incelenmesi için GaussView 6.0.16 [121], Facio 22.1.1.64 [122], GabEdit 2.5.0 [123] programları kullanılmıştır.

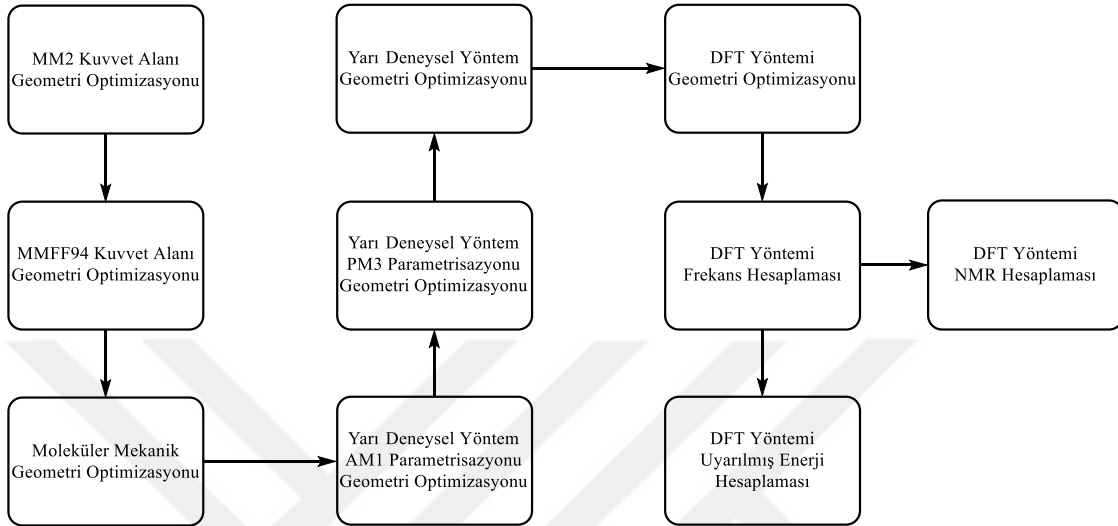
Kuantum kimyasal hesaplamalarda kullanılacak çözücüler kloroform (CHCl_3) ve dimetilsülfoksit (DMSO) olarak seçilmiştir. Bu seçim yapılırken tasarlanan malzemelerin polar moleküller (Tablo 3.3) olmaları nedeniyle çözücülerin polaritesi dikkate alınmıştır. Çözücü seçiminde dikkate alınan bir diğer etken de bu çözücülerin NMR analizlerinde kullanılabilir olmasıdır.

Tablo 3.1. Hesaplamalar sırasında kullanılan çözücüler ve bu çözücülerin bazı önemli özellikleri

Çözücü	Kaynama Noktası (°C)	Dielektrik Sabiti (20°C)	Polarite	Dipol Moment
CHCl_3	61.10	4.81	4.10	1.15
DMSO	189	46.68	7.20	4.10

Her bir molekülün moleküler mekanik hesaplamalar sonucu belirlenen en düşük enerjili geometrik yapısının atomik koordinat bilgileri kullanılarak gaz fazı, CHCl_3 ve DMSO çözücüler için ayrı ayrı optimizasyon, frekans, uyarılmış enerji ve NMR hesaplamaları giriş (.gjf) dosyaları kendinden bir önceki hesaplamanın kontrol (.chk)

dosyasını kullanacak şekilde oluşturulmuştur. SE yöntem hariç bütün kuantum mekanik hesaplamalar B3 değiş-tokuş korelasyonu ve LYP korelasyon fonksiyonelinin bir arada kullanımıyla (B3LYP) hibritleştirilmiş DFT yöntemle yapılmış olup bu hesaplamalarda temel set olark 6-31G(d,p) temel seti tercih edilmiştir.



Şekil 3.7. Kuantum kimyasal hesaplama süreci boyunca takip edilen hesaplama sekansı

3.2. Geometri Optimizasyonu

Tasarlanan moleküllerin dijital ortama aktarılması için CS ChemOffice Pro 15.0 yazılım paketi içerisinde bulunan ChemDraw yazılımı kullanıldı. Çizilen bu moleküllerin geometrileri optimizasyonu Chem3D yazılımı sayesinde MM2 kuvvet alanı kullanılarak gerçekleştirildi. Ardından herbir molekül geometrisi ChemAxon MarvinSuite yazılım paketi içeriğinde bulunan konformasyon analizi ile MMFF94 kuvvet alanı seçilerek ikinci kez optimize edildi. Böylece tasarlanan moleküllerin en düşük enerjili geometrik yapıları saptanmış oldu. Moleküler mekanik yöntemi takiben önce yarı deneysel (sırası ile AM1 ve PM3) sonra da DFT yöntem ile geometri optimizasyonu tamamlandı.

Tablo 3.2. Tasarlanan moleküllerin en düşük enerjili konformasyonları

Molekül	Enerji (kcal/mol)	Molekül	Enerji (kcal/mol)	Molekül	Enerji (kcal/mol)
1-H	212.51	2-H	203.49	3-H	207.04
1-F	208.25	2-F	196.69	3-F	199.96

3.3. Frekans Hesaplamaları

Tasarlanan bileşiklerin gaz fazı, CHCl₃ ve DMSO çözücülerinde için dipol moment, serbest enerji, kısmi atomik yükler ve IR spektrumları geometri optimizasyonunu takip eden frekans hesaplamalarının sonuç (.log) dosyalarından elde edilmiştir.

Tablo 3.3. Tasarlanan moleküllerin hesaplanan dipol momentleri ile elektronik ve termal serbest enerjilerinin toplamı (ΔG)

Molekül	Solvent	ΔG (kcal/mol)	Dipole Moment (Debye)	Molekül	Solvent	ΔG (kcal/mol)	Dipole Moment (Debye)
1-H	Gaz	-2776514.74	2.29	1-F	Gaz	-3025607.42	3.54
	CHCl ₃	-2776528.88	2.94		CHCl ₃	-3025618.46	3.98
	DMSO	-2776532.80	3.17		DMSO	-3025624.20	4.69
2-H	Gaz	-2371184.10	6.36	2-F	Gaz	-2620266.52	10.06
	CHCl ₃	-2371200.46	7.44		CHCl ₃	-2620278.86	7.26
	DMSO	-2371204.33	7.96		DMSO	-2620282.56	8.07
3-H	Gaz	-2583764.36	0.21	3-F	Gaz	-2832848.49	0.74
	CHCl ₃	-2583775.72	0.45		CHCl ₃	-2832860.01	0.61
	DMSO	-2583779.46	3.15		DMSO	-2832865.72	0.42

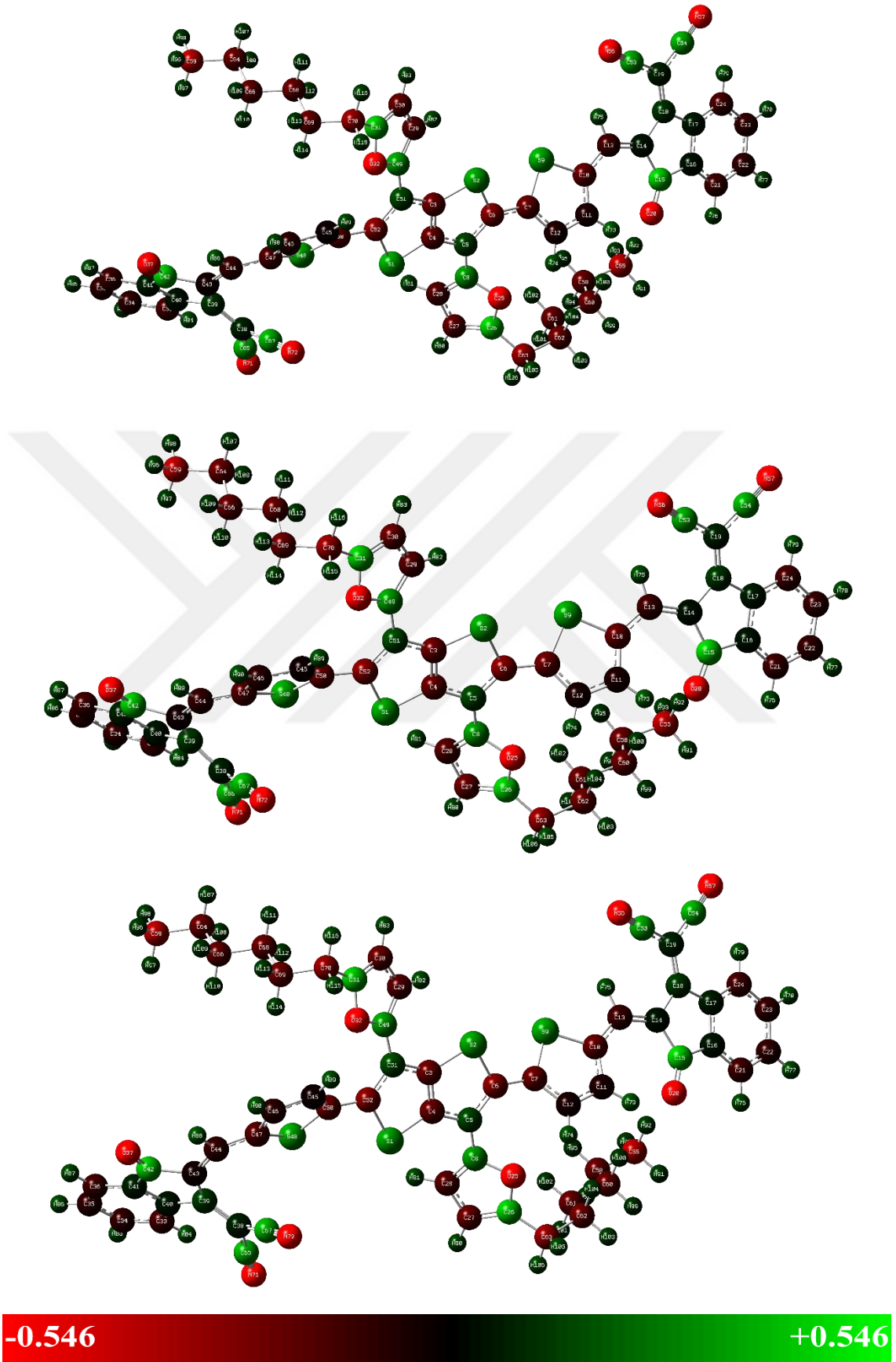
Bir moleküldeki atomların kısmi yüklerinin tahmini, Robert S. Mulliken tarafından geliştirilen Mulliken populasyon analizi sayesinde mümkün hale gelmiştir. Bu analiz, kuantum kimyasal hesaplama sırasında MO yöntemine LCAO yaklaşımının uygulanması sonucu gerçekleşir [124].

Tasarlanan malzemelerin merkezinde yer alan elektronca zengin TT grupları donör karakter sergiler. Bu moleküllerde TT gruplarının tetiklediği mezomerik elektron akışının önce TT gruplarına bağlı heterosiklik yapılara, ardından da bu heterosiklik yapılara bağlı inden gruplarına doğru olduğu tahmin edilebilir. İnden grupları üzerinde oluşan elektron yoğunluğunun, bu gruplara bağlı oksijen atomları ve malononitril grupları üzerindeki azot atomlarına doğru dağılması beklenir. Ayrıca moleküllerde bulunan hekzan gruplarının indüktif olarak elektron itmesi nedeniyle malzemelerin merkezinde bulunan TT grupları ile hekzan grupları arasında elektron yoğunluğu oluşması bir diğer beklentidir. 1 ve 2 kodlu bileşiklerde bu bölgede furan halkaları, 3 kodlu bileşiklerde ise oksijen köprüleri vardır; dolayısı ile bu bölgelerde oluşması beklenen elektron yoğunluğu oksijen atomları

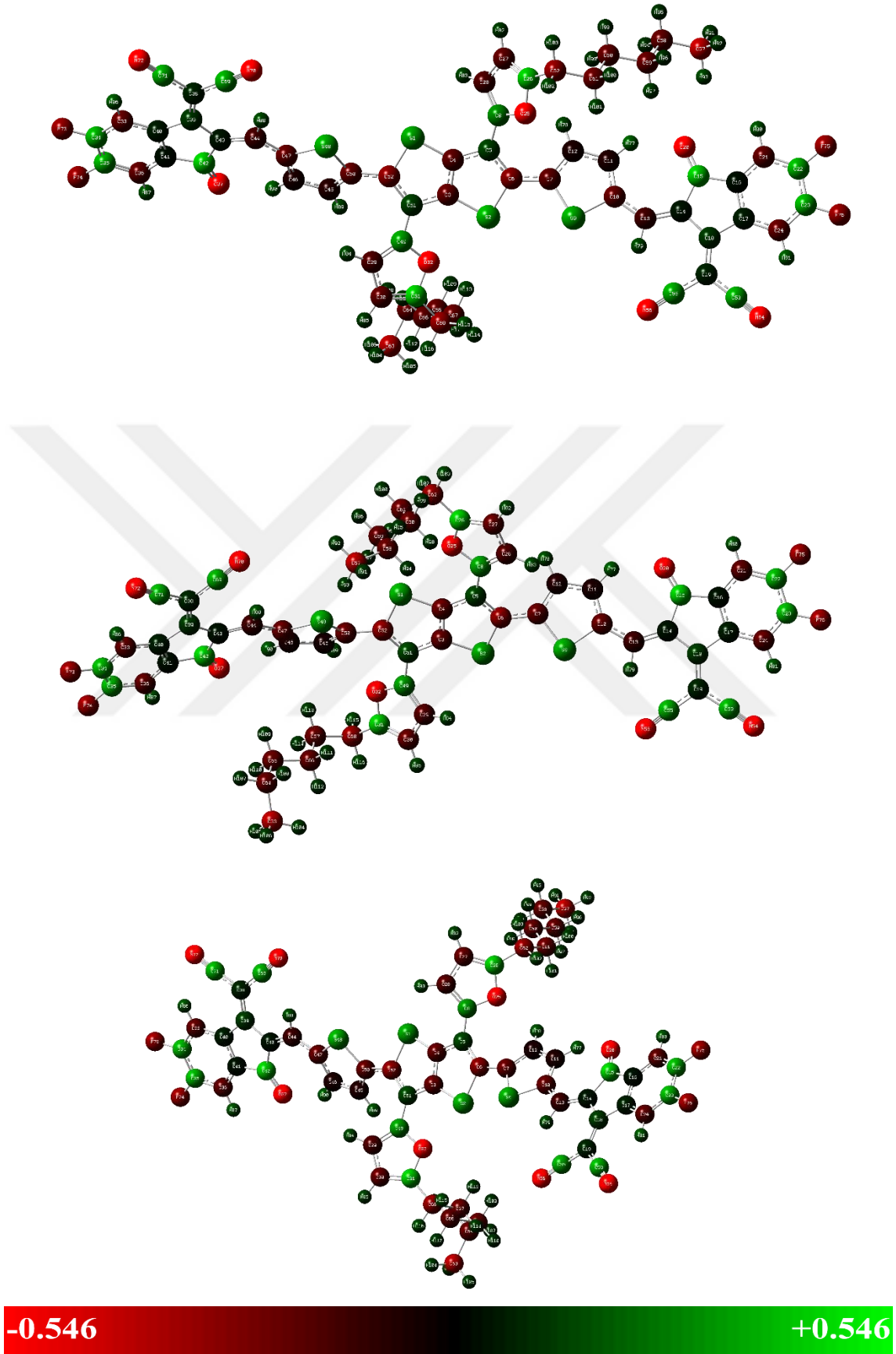
üzerinde toplanmalıdır. Buna göre, yapılarıdaki diğer atomlara oranla daha negatif yüklü olması beklenen atomlar şunlardır:

- 1–H için; 20, 25, 32, 37 nolu oksijen ve 56, 57, 71, 72 nolu azot atomları
- 1–F için; 20, 25, 32, 37 nolu oksijen ve 54, 56, 70, 72 nolu azot atomları
- 2–H için; 20, 25, 32, 37 nolu oksijen ve 56, 57, 71, 72 nolu azot atomları
- 2–F için; 20, 25, 32, 37 nolu oksijen ve 60, 61, 75, 76 nolu azot atomları
- 3–H için; 8, 20, 29, 41 nolu oksijen ve 48, 49, 63, 64 nolu azot atomları
- 3–F için; 8, 20, 29, 41 nolu oksijen ve 52, 53, 67, 68 nolu azot atomları

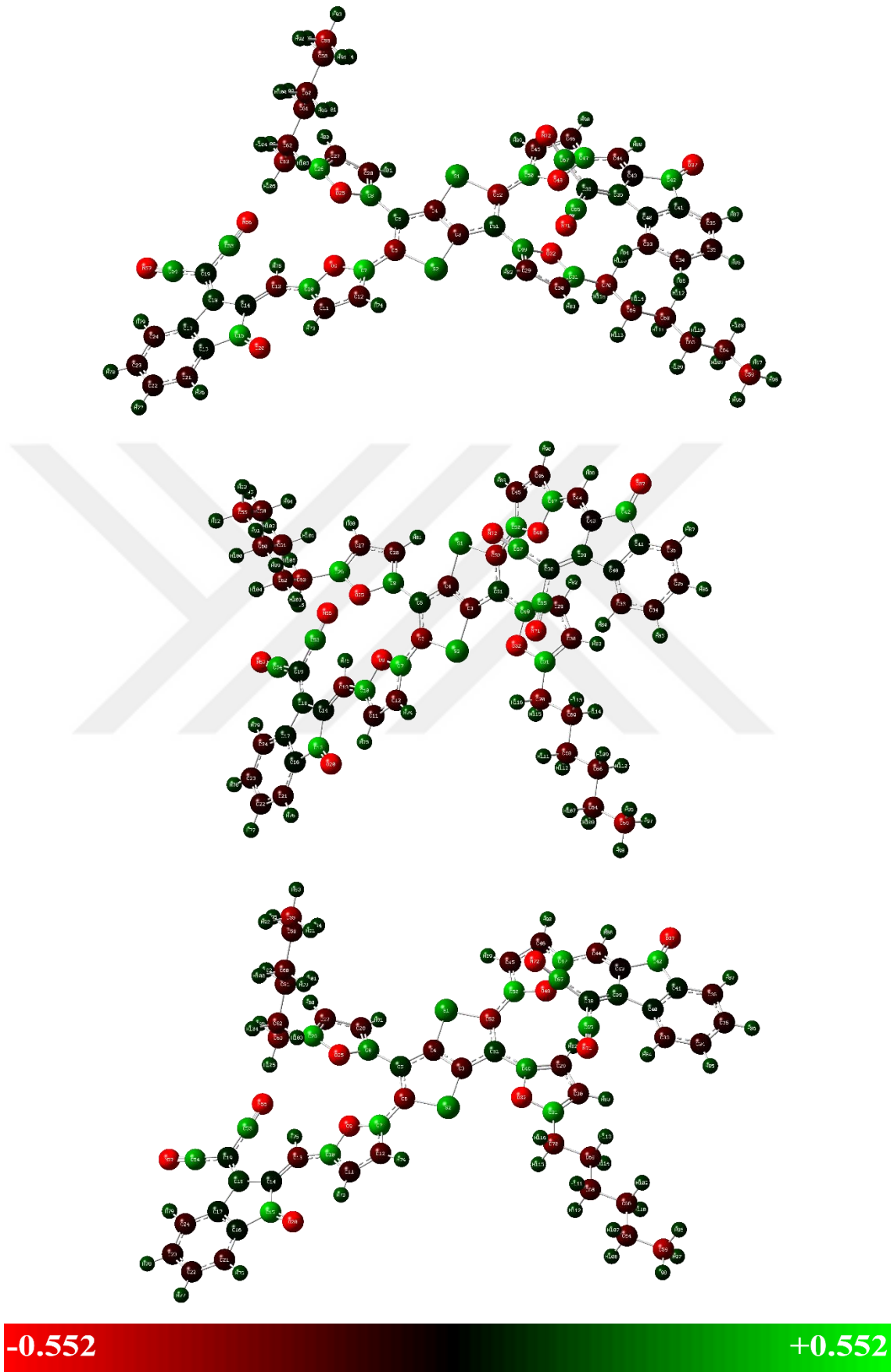
Mulliken kısmi atomik yükleri (EK-1–3) incelendiği takdirde, yukarıda listelenmiş beklentilerin karşılandığı görülecektir. Ayrıca Mulliken yük dağılım grafikleri, tasarlanan her molekül için yukarıdan aşağıya doğru, sırasıyla; gaz fazı, CHCl_3 ve DMSO çözücülerinde olacak şekilde aşağıda verilmiştir.



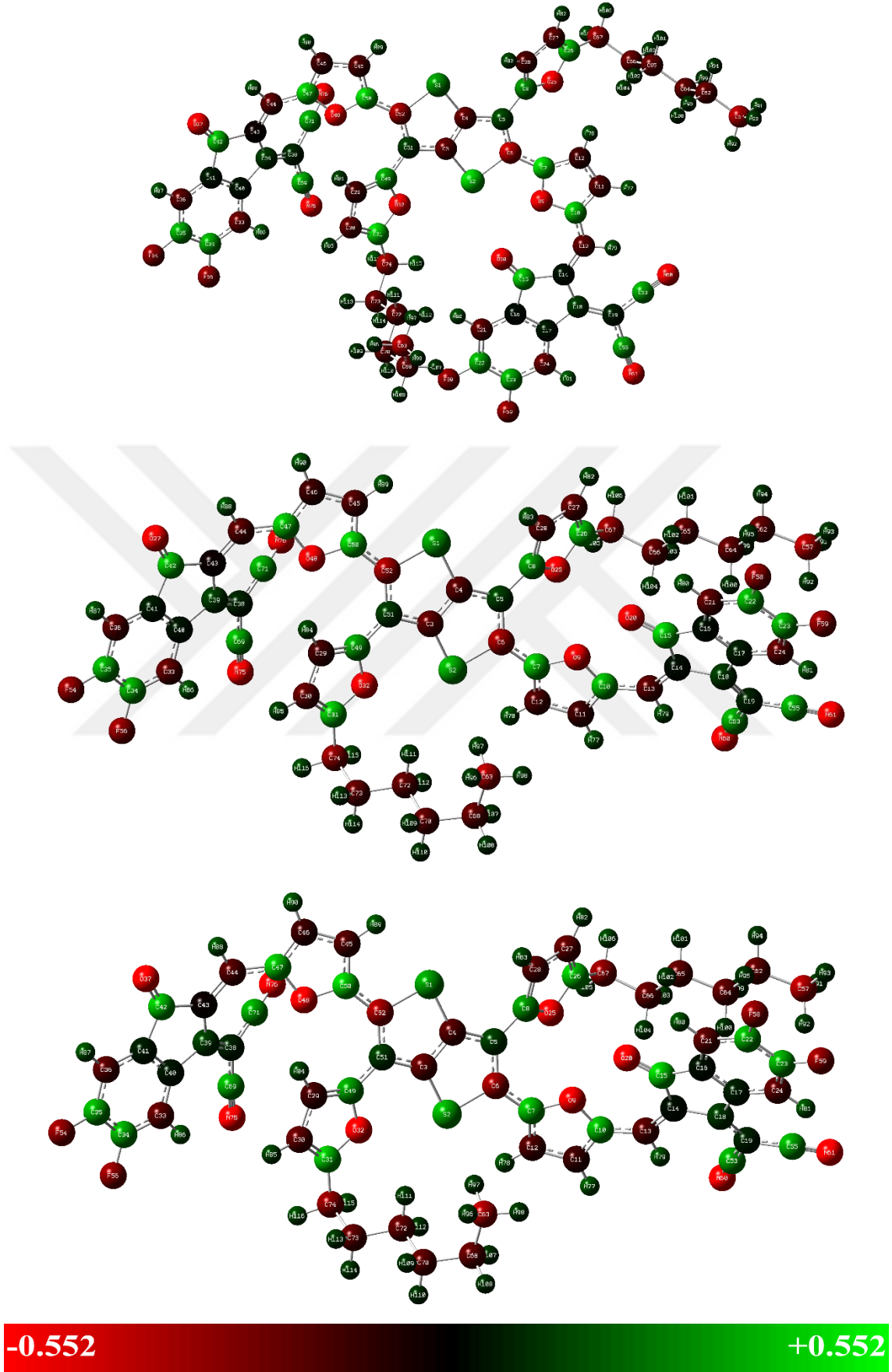
Şekil 3.8. 1-H bileşiği için Mulliken yük dağılım diyagramı



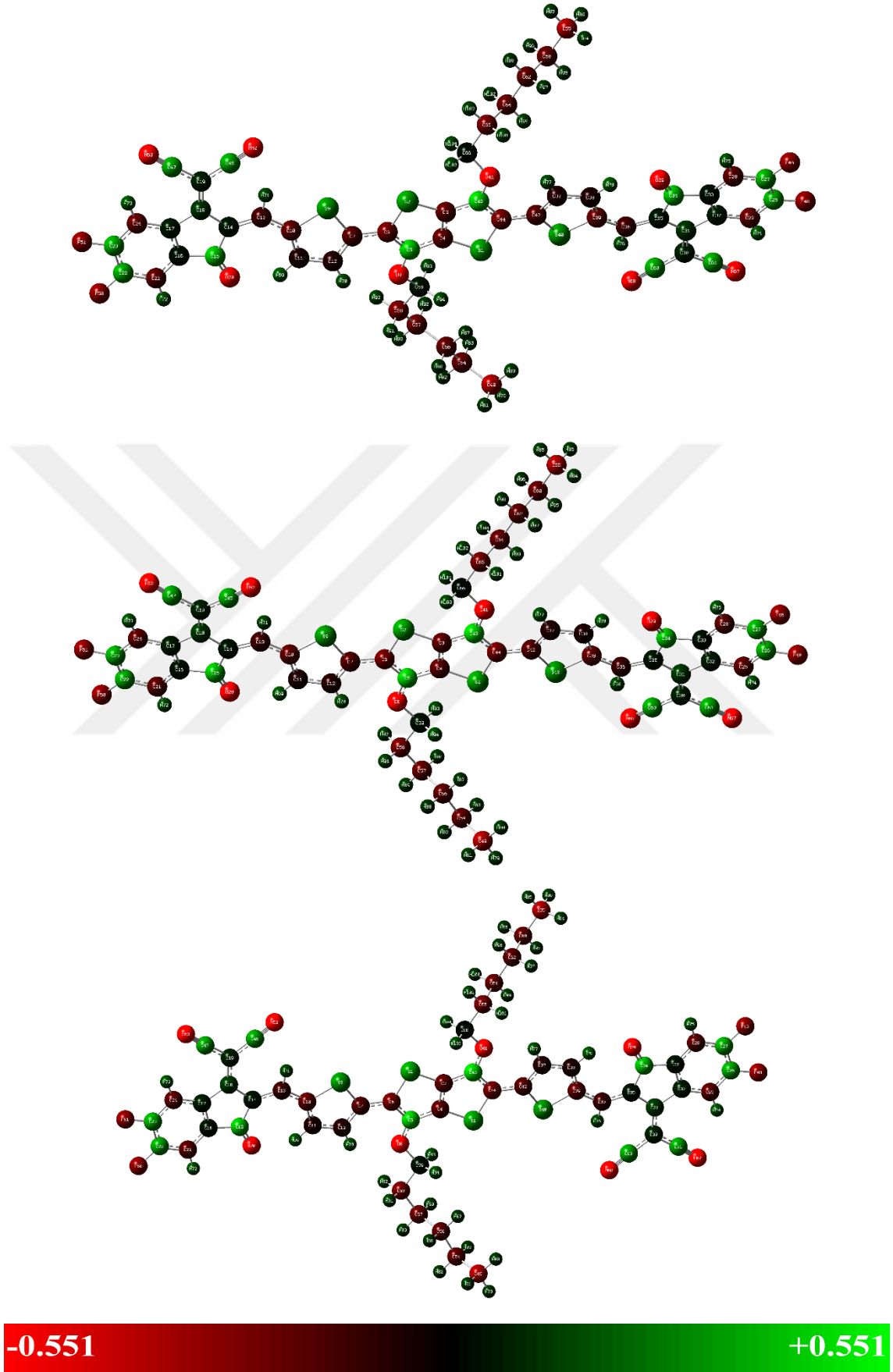
Şekil 3.9. 1-F bileşiği için Mulliken yük dağılım diyagramı



Şekil 3.10. 2-H bileşiği için Mulliken yük dağılım diyagramı

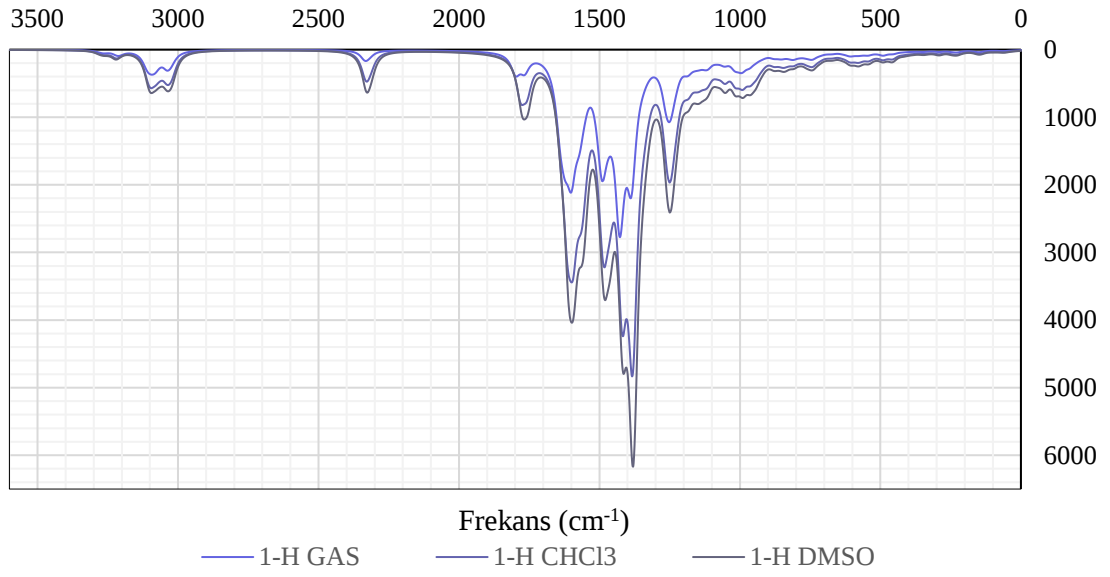


Şekil 3.11. 2-F bileşiği için Mulliken yük dağılım diyagramı

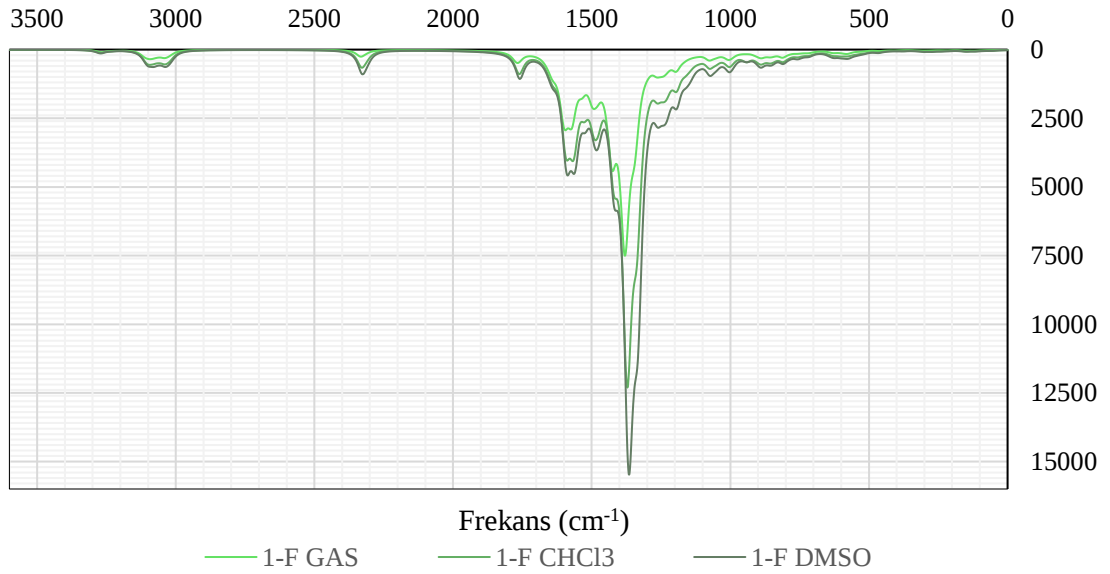


Şekil 3.13. 3-F bileşiği için Mulliken yük dağılım diyagramı

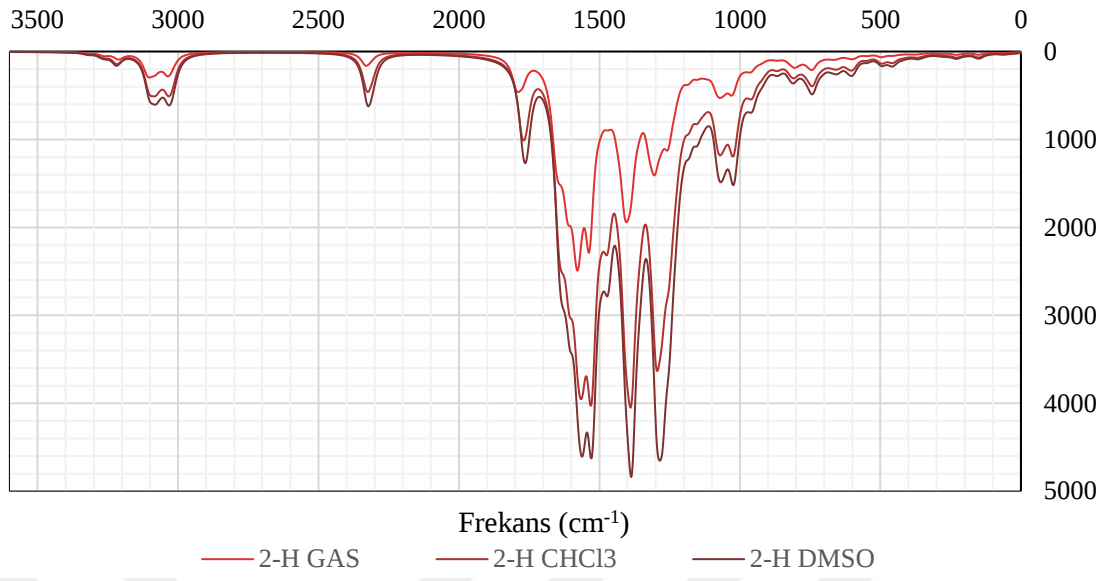
Tasarlanan malzemeler için kuantum kimyasal hesaplamalar sonucu elde edilen IR spektrumlarında (Şekil 3.14–19) ilk bakışta göze çarpan karakteristik pikler şunlardır: 3250–2900 cm^{-1} arasında aromatik $=\text{C}-\text{H}$ ve alifatik $\text{C}-\text{H}$ gerilmeleri; 2400–2200 cm^{-1} arasında nitril $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmeleri; 1850–1750 cm^{-1} arasında aromatik $\text{C}-\text{H}$ bükülmeleri; 1750–1600 cm^{-1} arasında keton karbonillerinin $\text{C}=\text{O}$ gerilmeleri; 1550–1200 cm^{-1} arasında alken $\text{C}=\text{C}$ gerilmeleri; 1200–1100 cm^{-1} arasında vinil eter ve ester $\text{C}-\text{O}$ gerilmeleri; 1100–900 cm^{-1} arasında alken $\text{C}=\text{C}$ bükülmeleri.



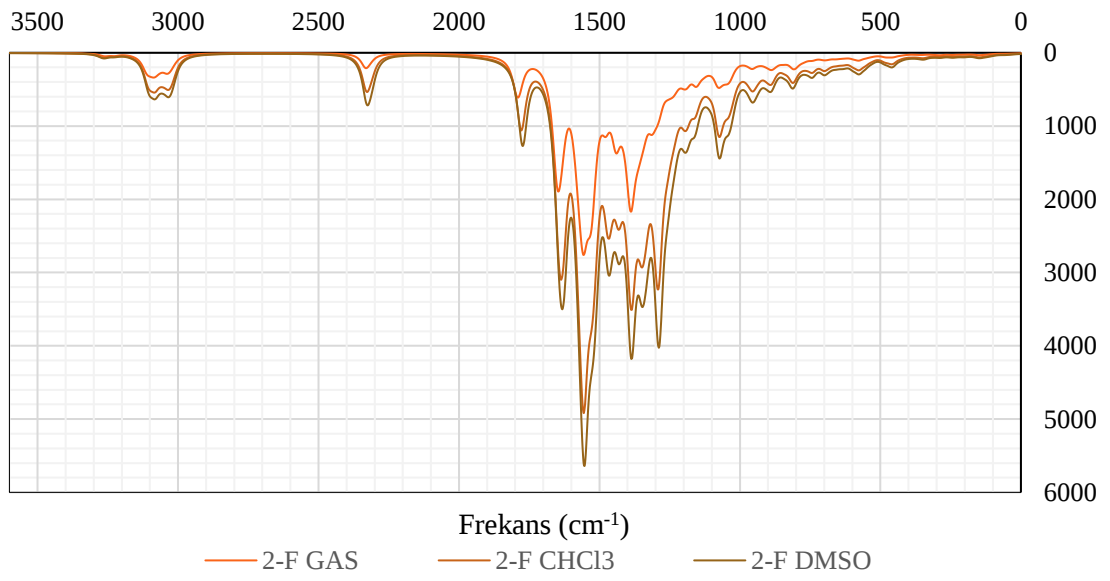
Şekil 3.14. 1-H bileşiğinin çalışılan çözücüler için hesaplanan IR spektrumları



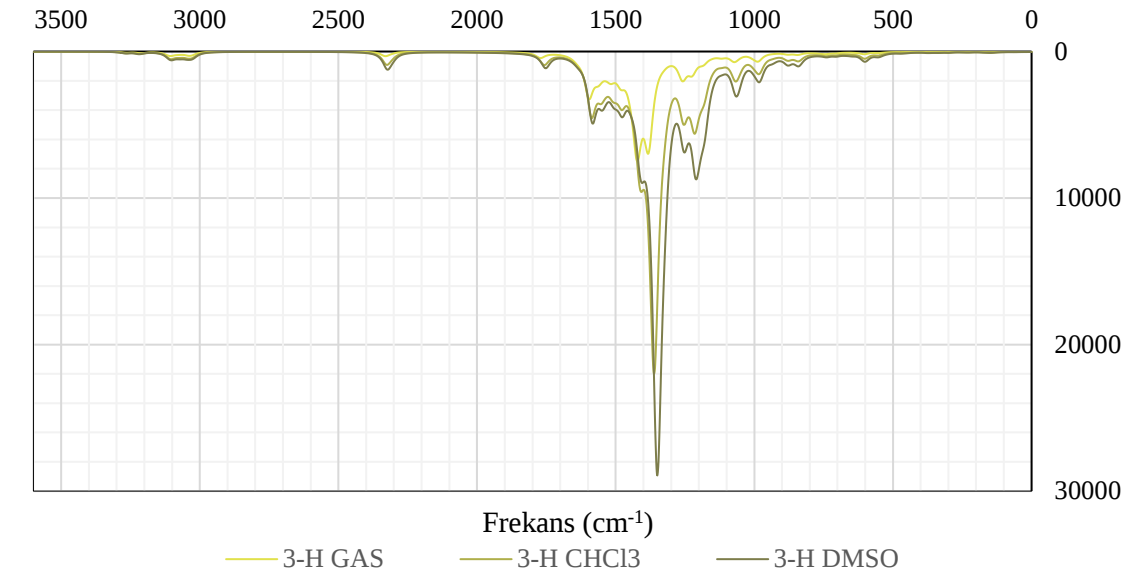
Şekil 3.15. 1-F bileşiğinin çalışılan çözücüler için hesaplanan IR spektrumları



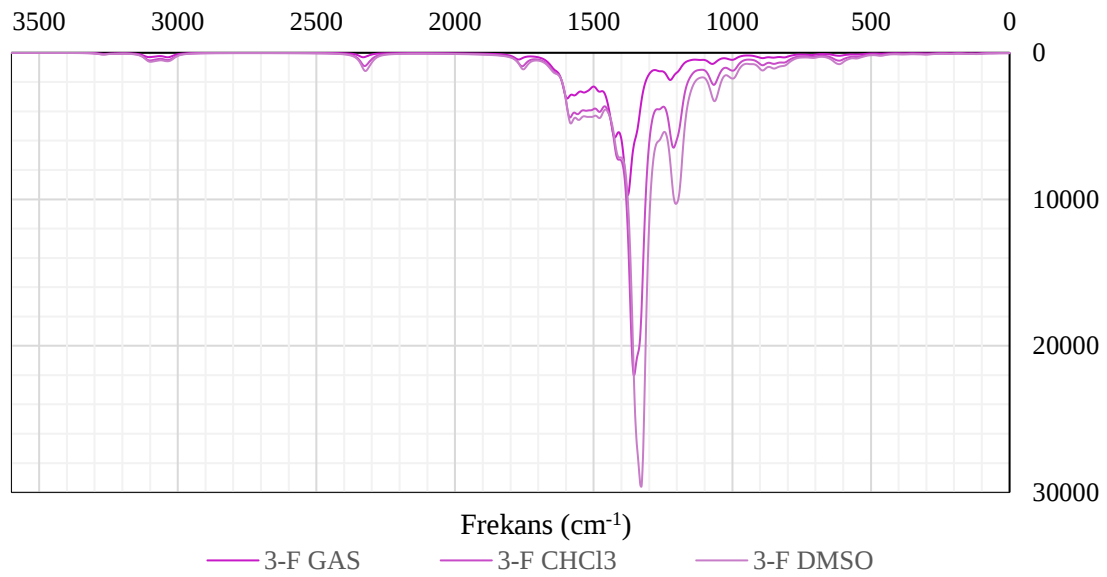
Şekil 3.16. 2-H bileşiğinin çalışılan çözücüler için hesaplanan IR spektrumları



Şekil 3.17. 2-F bileşiğinin çalışılan çözücüler için hesaplanan IR spektrumları



Şekil 3.18. 3-H bileşiğinin çalışılan çözücüler için hesaplanan IR spektrumları



Şekil 3.19. 3-F bileşiğinin çalışılan çözücüler için hesaplanan IR spektrumları

3.4. Uyarılmış Enerjisi Hesaplamaları

Frekans hesaplamaları kontrol dosyaları kullanılarak uyarılmış enerji hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Bu hesaplamalar, Schrödinger denkleminin zamana bağlı çözümüne Tamm–Dancoff yaklaşımının (TDA, Tamm–Dancoff Approximation) uygulanması ile oluşturulan TDA–B3LYP yöntemiyle [125–128] yapılmıştır. Bu hesaplamaların sonuç dosyaları kullanılarak UV–Vis spektrumları oluşturulmuş ve bant eşik enerjileri, elektron

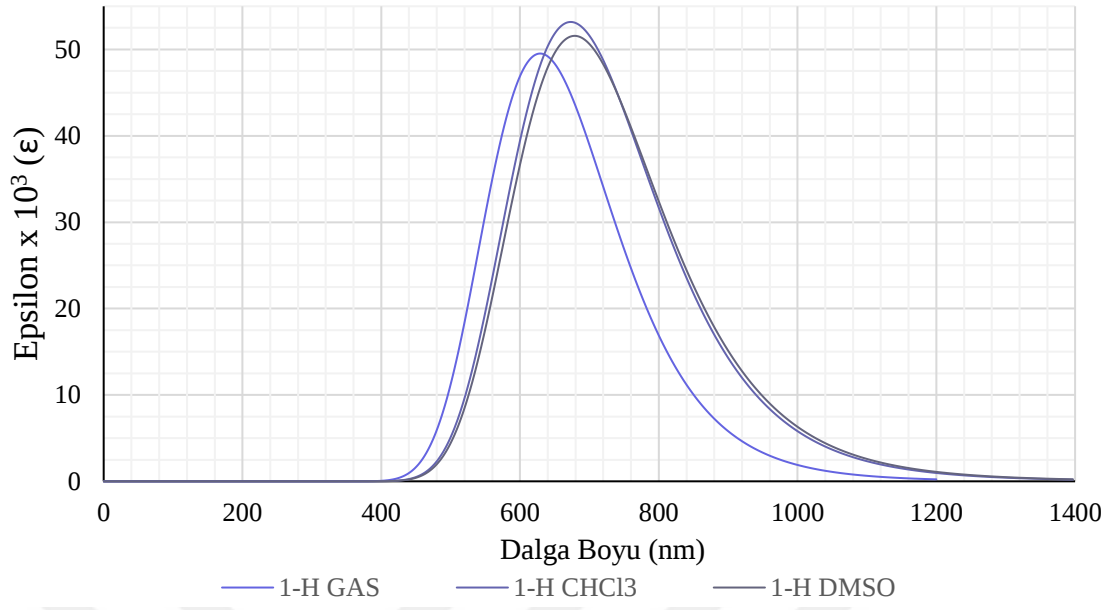
geçiş yüzdeleri, dalga boyları hesaplanmıştır. Ayrıca HOMO–LUMO görsellerinin oluşturulması aşamasında uyarılmış enerji hesaplamaları kontrol dosyaları kullanılmıştır.

Yapılan hesaplamalar sonucu organik güneş pillerinde kullanılmak üzere tasarlanan malzemelerin bant eşik enerjilerinin 0 – 4 eV [49] aralığında olması, bu malzemelerin SC özelliği göstereceğini ortaya koymuştur.

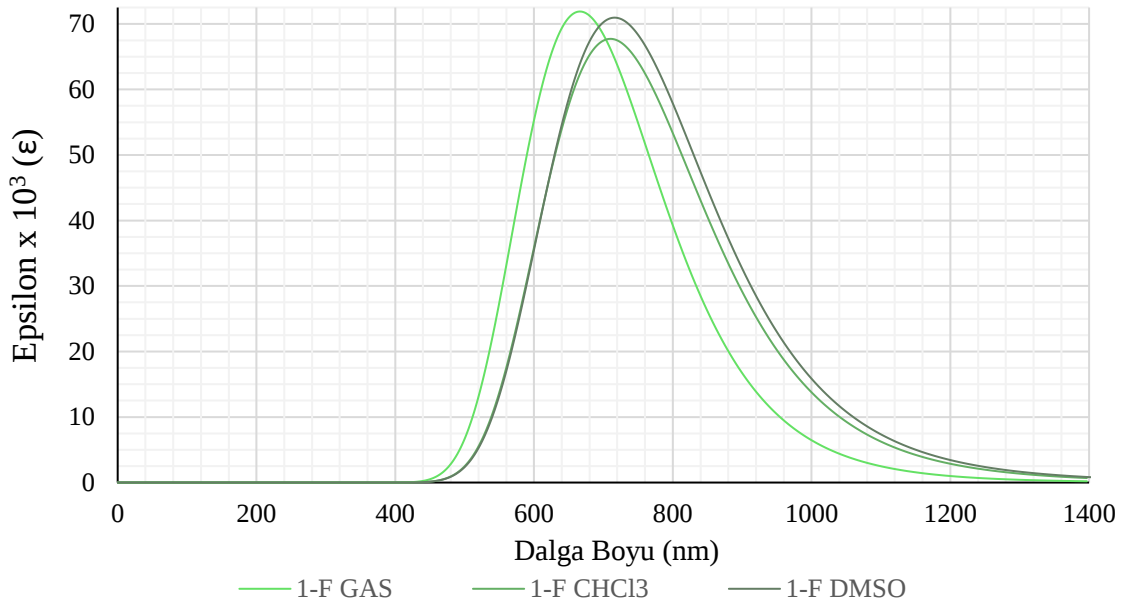
Tablo 3.4. *Tasarlanan malzemelerin uyarılmış enerji hesaplamalarından elde edilen dalga boyları (λ), elektron geçiş yüzdeleri (T) ve bant eşik enerjileri (E_{gap})*

Bileşik	Çözücü	λ (nm)	T (%)	E_{gap} (eV)
1-H	GAS	610.50	96.39	2.03
	CHCl ₃	663.03	97.83	1.87
	DMSO	669.26	97.89	1.85
1-F	GAS	648.63	97.32	1.91
	CHCl ₃	699.89	98.42	1.77
	DMSO	706.92	98.52	1.75
2-H	GAS	623.09	94.53	1.99
	CHCl ₃	681.01	97.14	1.82
	DMSO	682.73	96.99	1.82
2-F	GAS	628.64	93.57	1.97
	CHCl ₃	684.10	97.04	1.81
	DMSO	685.88	97.00	1.81
3-H	GAS	613.86	97.02	2.02
	CHCl ₃	699.66	97.78	1.77
	DMSO	706.85	97.70	1.75
3-F	GAS	619.60	96.79	2.00
	CHCl ₃	708.07	97.78	1.75
	DMSO	715.09	97.70	1.73

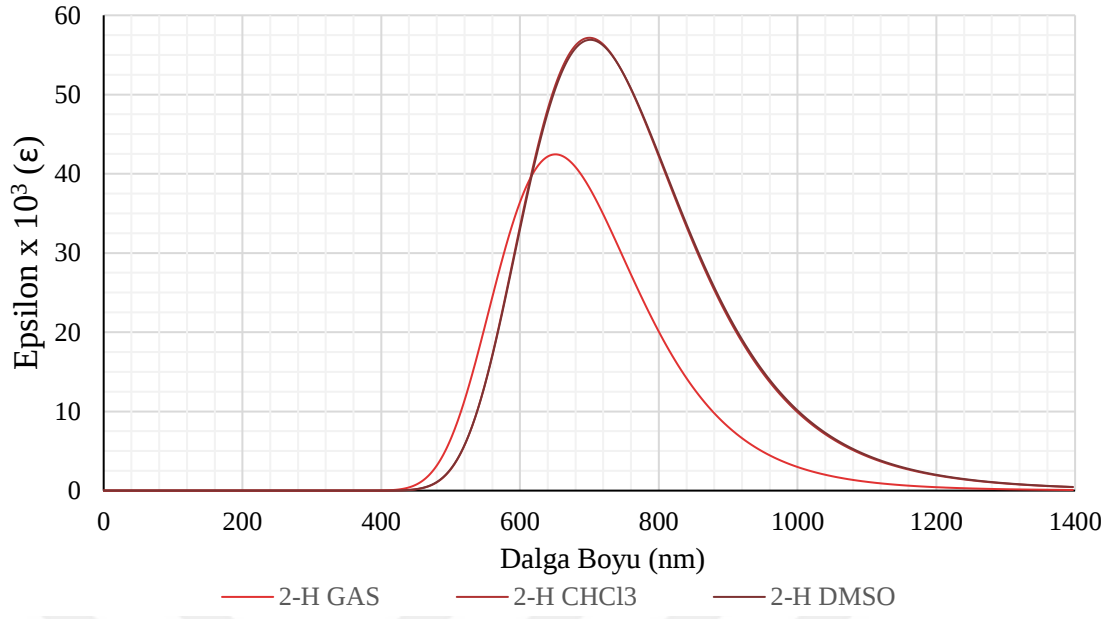
Tasarlanan malzemeler için molekülün maksimum absorbansına karşı gelen dalga boyunun kullanılan çözücüye göre değişimi uyarılmış enerji hesaplamaları sonucu elde edilen UV–Vis spektrumlarında (Şekil 3.20–25) görülmektedir. Buna göre; gaz fazına kıyasla bileşiklerin CHCl₃ veya DMSO içinde çözünmesi, batokromik kaymaya sebep olmaktadır. Ancak CHCl₃ ile DMSO kıyaslandığında batokromik kaymanın ya çok küçük (1 ve 3 kodlu bileşikler) olduğu ya da hiç olmadığı (2 kodlu bileşikler) görülmektedir.



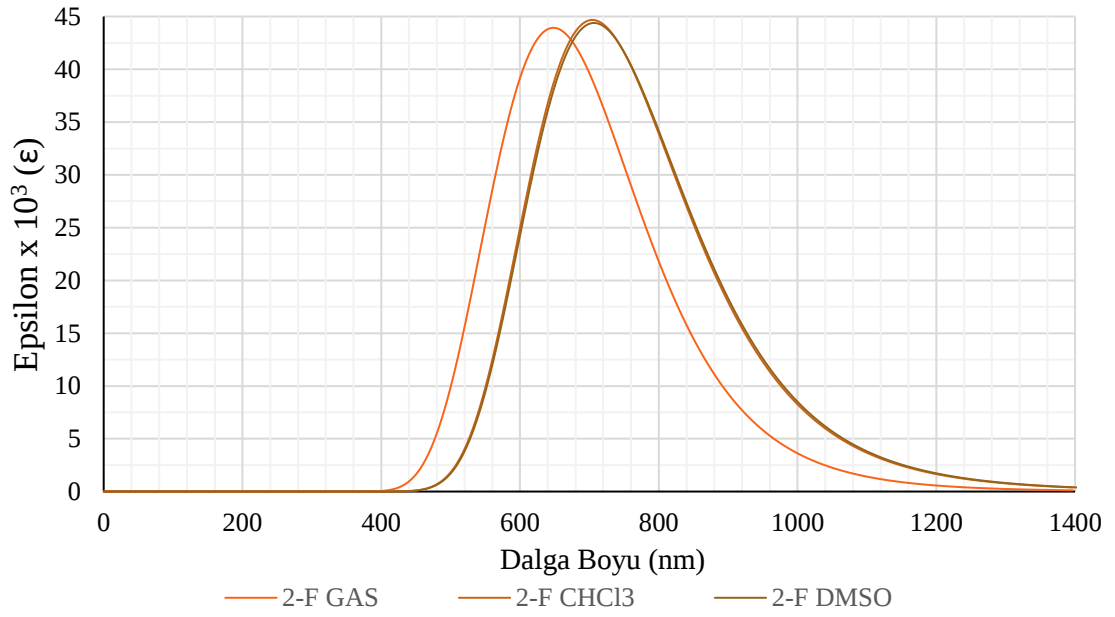
Şekil 3.20. 1-H bileşiğinin teorik UV-Vis spektrumları



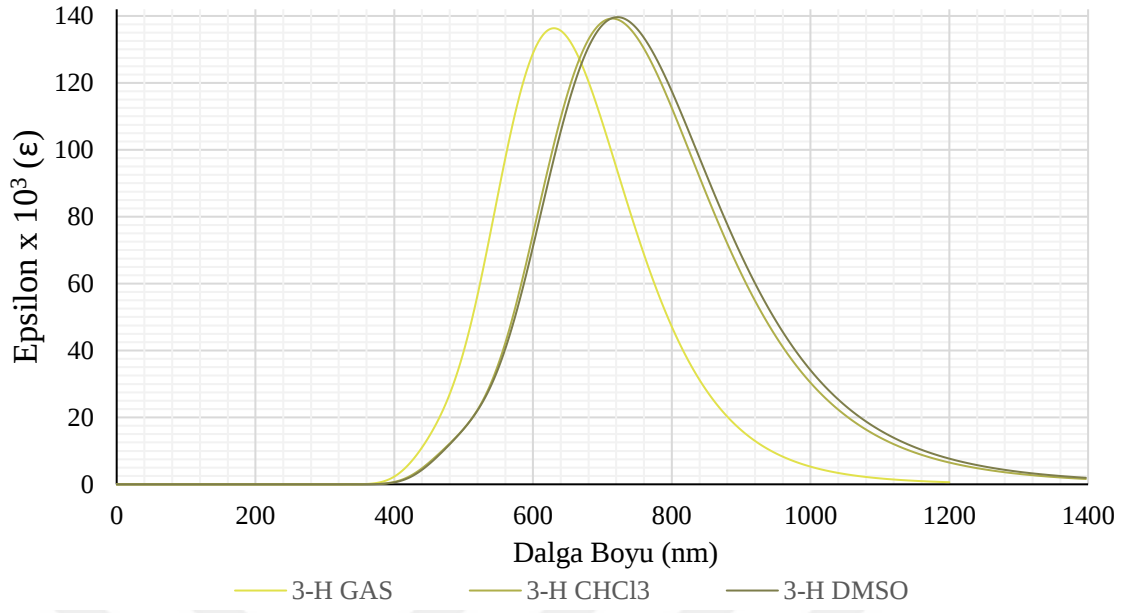
Şekil 3.21. 1-F bileşiğinin teorik UV-Vis spektrumları



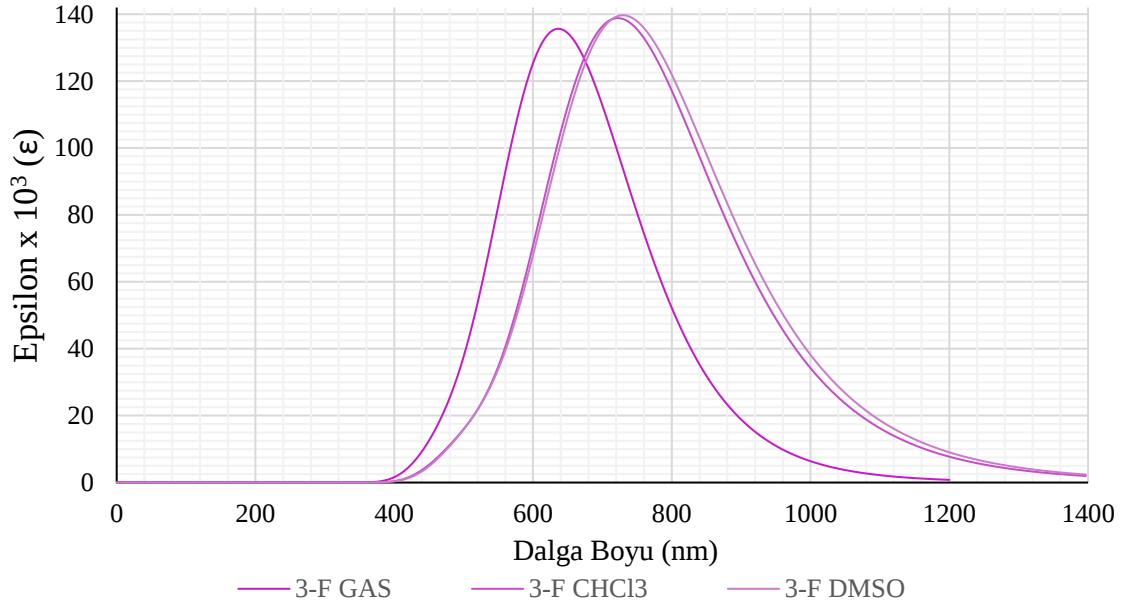
Şekil 3.22. 2-H bileşiğinin teorik UV-Vis spektrumları



Şekil 3.23. 2-F bileşiğinin teorik UV-Vis spektrumları

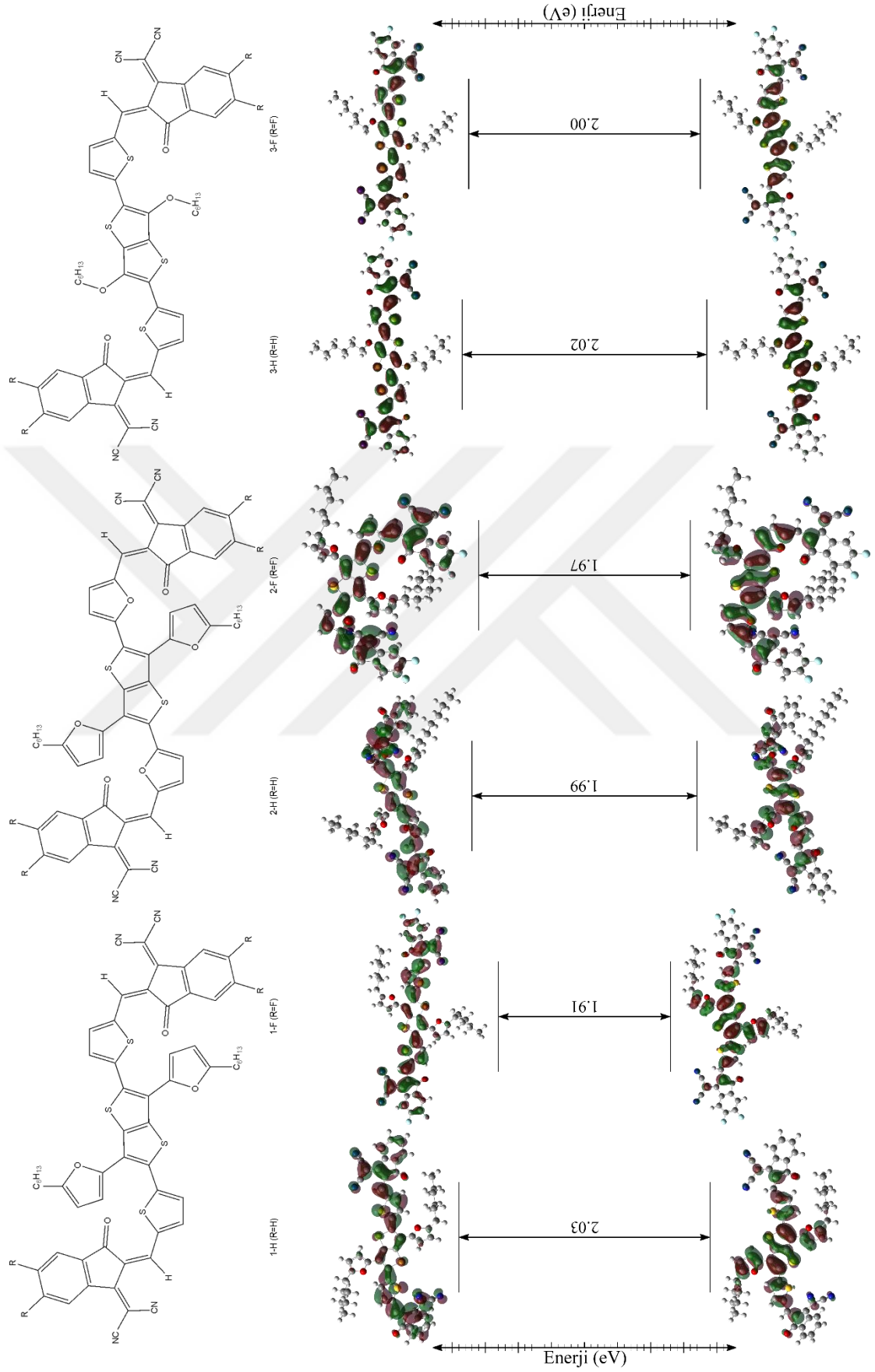


Şekil 3.24. 3-H bileşiğinin teorik UV-Vis spektrumları

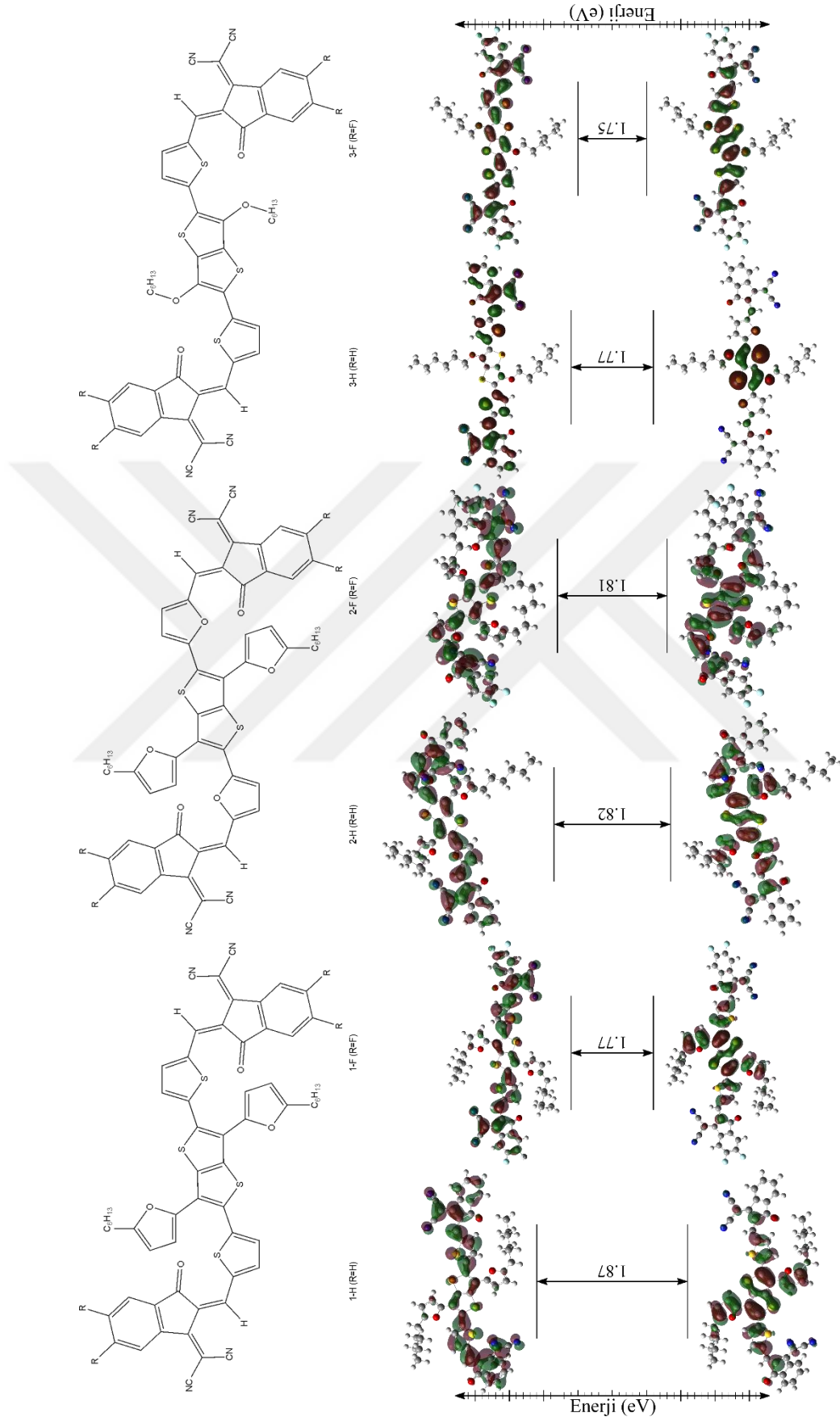


Şekil 3.25. 3-F bileşiğinin teorik UV-Vis spektrumları

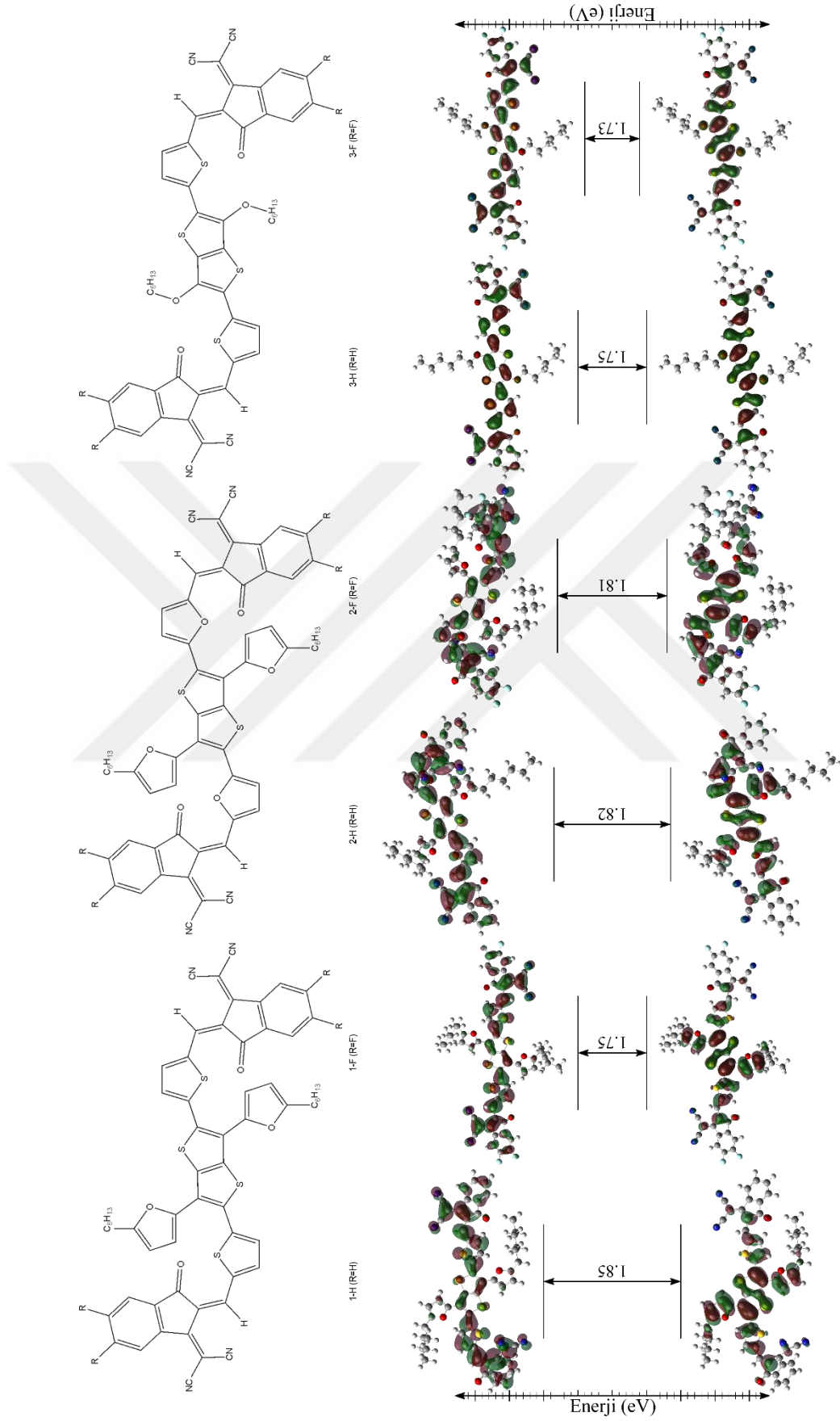
Donör karakterde bir bileşik ile yapılan katkılama işlemi sonucunda (n-tipi) malzemenin LUMO'sunda negatif, akseptör karakterdeki bir bileşik ile yapılan katkılama işlemi sonucunda (p-tipi) malzemenin LUMO'sunda pozitif yük taşıyıcıları oluşur (Şekil 1.4). Bu açıdan altta HOMO, üstte LUMO olmak üzere; band eşik enerjisi diyagramları (Şekil 3.26–28) tasarlanan malzemeler üzerindeki negatif ve pozitif yük taşıyıcıların dağılımını gösteren bir harita olarak yorumlanabilir.



Şekil 3.26. Tasarlanan bileşiklerin gaz fazı bant eşik enerjilerinin HOMO–LUMO ile gösterimi



Şekil 3.27. Tasarlanan bileşiklerin CHCl_3 fazı bant eşik enerjilerinin HOMO–LUMO ile gösterimi



Şekil 3.28. Tasarlanan bileşiklerin DMSO fazı bant eşik enerjilerinin HOMO–LUMO ile gösterimi

3.5. NMR Hesaplamaları

Frekans hesaplamaları kontrol dosyaları üzerinden ilerleyen NMR hesaplamaları sonuç dosyalarından elde edilen mutlak perdeleme ve kimyasal kayma değerleri aşağıdaki tablolarda verilmiştir.

Tablo 3.5. 1-H bileşiğinin çalışılan çözücü fazları için ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR hesaplamaları sonucu elde edilen mutlak perdeleme ve kimyasal kayma değerleri

Atom	GAZ		CHCl_3		DMSO	
	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma
3-C	53.28	146.70	52.53	147.46	52.41	147.58
4-C	48.36	151.63	49.51	150.47	49.66	150.33
5-C	71.00	128.99	70.85	129.13	70.82	129.16
6-C	54.82	145.16	55.89	144.10	55.94	144.04
7-C	36.58	163.41	36.06	163.92	35.89	164.09
8-C	49.67	150.31	49.56	150.42	49.60	150.39
10-C	49.45	150.53	49.60	150.39	49.68	150.30
11-C	53.51	146.48	53.55	146.44	53.49	146.50
12-C	65.25	134.74	63.21	136.77	62.89	137.10
13-C	60.79	139.19	59.99	140.00	59.82	140.16
14-C	67.53	132.46	66.94	133.04	66.78	133.21
15-C	8.61	191.37	8.10	191.89	7.92	192.07
16-C	58.14	141.85	58.32	141.66	58.39	141.60
17-C	54.01	145.98	54.36	145.63	54.47	145.52
18-C	32.67	167.32	29.08	170.91	27.99	172.00
19-C	122.34	77.64	124.77	75.22	125.63	74.36
21-C	72.50	127.48	72.10	127.88	71.94	128.05
22-C	63.35	136.64	61.49	138.50	60.85	139.14
23-C	62.60	137.38	61.47	138.51	61.10	138.89
24-C	69.68	130.31	69.86	130.13	69.92	130.07
26-C	38.61	161.38	37.44	162.54	37.08	162.91
27-C	84.18	115.81	84.26	115.72	84.28	115.71
28-C	81.26	118.73	81.41	118.58	81.39	118.59
29-C	82.77	117.22	81.99	117.99	81.70	118.28

Tablo 3.5. (Devam) 1-H bileşiminin çalışılan çözücü fazları için ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR hesaplamaları sonucu elde edilen mutlak perdeleme ve kimyasal kayma değerleri

30-C	84.41	115.58	84.29	115.70	84.23	115.75
31-C	39.76	160.22	37.95	162.03	37.34	162.64
33-C	70.60	129.39	70.55	129.44	70.53	129.45
34-C	62.79	137.20	61.47	138.51	61.03	138.95
35-C	63.89	136.10	62.09	137.90	61.46	138.52
36-C	72.23	127.76	71.81	128.17	71.69	128.30
38-C	118.38	81.60	121.22	78.77	122.22	77.77
39-C	31.38	168.61	28.25	171.74	27.28	172.70
40-C	52.02	147.97	52.27	147.71	52.38	147.61
41-C	59.23	140.75	59.41	140.58	59.50	140.49
42-C	10.97	189.02	9.37	190.61	8.92	191.07
43-C	66.93	133.06	67.10	132.89	67.18	132.81
44-C	59.43	140.56	58.18	141.80	57.85	142.14
45-C	66.20	133.79	65.14	134.85	64.80	135.19
46-C	54.85	145.13	52.07	147.91	51.14	148.84
47-C	49.43	150.56	50.19	149.80	50.45	149.54
49-C	48.91	151.07	49.28	150.70	49.43	150.56
50-C	39.65	160.34	38.49	161.49	38.12	161.87
51-C	71.94	128.04	71.49	128.49	71.30	128.69
52-C	55.82	144.16	56.70	143.28	56.99	143.00
53-C	84.12	115.87	82.84	117.14	82.36	117.63
54-C	84.24	115.75	82.82	117.16	82.33	117.66
55-C	175.99	24.00	175.98	24.01	176.02	23.96
58-C	165.01	34.98	165.38	34.61	165.43	34.55
59-C	175.88	24.10	176.04	23.95	176.07	23.91
60-C	157.06	42.92	157.24	42.74	157.17	42.81
61-C	160.48	39.51	160.55	39.44	160.58	39.41
62-C	160.71	39.27	162.13	37.86	162.29	37.70
63-C	161.18	38.81	161.44	38.55	161.52	38.47
64-C	165.23	34.75	165.32	34.66	165.34	34.64
65-C	84.73	115.26	83.46	116.53	83.02	116.96

Tablo 3.5. (Devam) 1-H bileşiminin çalışılan çözücü fazları için ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR hesaplamaları sonucu elde edilen mutlak perdeleme ve kimyasal kayma değerleri

66-C	157.17	42.81	157.21	42.77	157.22	42.76
67-C	84.58	115.40	83.14	116.84	82.60	117.39
68-C	160.31	39.68	160.32	39.66	160.32	39.67
69-C	162.09	37.89	162.35	37.64	162.44	37.55
70-C	161.00	38.99	161.30	38.69	161.37	38.61
73-H	21.58	11.02	21.73	10.86	21.78	10.82
74-H	23.05	9.55	23.08	9.52	23.08	9.52
75-H	23.07	9.53	23.30	9.30	23.36	9.24
76-H	23.72	8.88	23.66	8.94	23.64	8.96
77-H	24.10	8.50	23.87	8.72	23.81	8.79
78-H	24.06	8.54	23.88	8.71	23.83	8.77
79-H	22.67	9.93	22.84	9.75	22.90	9.70
80-H	25.31	7.29	25.21	7.38	25.19	7.41
81-H	24.77	7.83	24.64	7.96	24.62	7.98
82-H	24.77	7.83	24.67	7.93	24.64	7.96
83-H	25.41	7.19	25.28	7.32	25.24	7.35
84-H	22.90	9.70	23.01	9.59	23.04	9.56
85-H	24.05	8.55	23.85	8.74	23.80	8.80
86-H	24.10	8.50	23.87	8.72	23.81	8.79
87-H	23.76	8.84	23.70	8.89	23.69	8.91
88-H	23.77	8.83	23.70	8.90	23.68	8.92
89-H	23.60	9.00	23.44	9.16	23.39	9.21
90-H	24.21	8.38	23.97	8.63	23.89	8.71
91-H	30.87	1.73	30.96	1.64	30.96	1.64
92-H	30.65	1.94	31.23	1.37	31.27	1.33
93-H	30.92	1.68	30.97	1.63	30.96	1.64
94-H	30.43	2.16	30.50	2.10	30.50	2.10
95-H	30.62	1.98	30.74	1.86	30.75	1.85
96-H	30.96	1.64	30.96	1.64	30.96	1.64
97-H	31.06	1.54	31.07	1.53	31.08	1.52
98-H	30.79	1.81	30.80	1.80	30.80	1.80

Tablo 3.5. (Devam) 1-H bileşiminin çalışılan çözücü fazları için ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR hesaplamaları sonucu elde edilen mutlak perdeleme ve kimyasal kayma değerleri

99-H	30.27	2.33	30.36	2.24	30.35	2.24
100-H	29.79	2.81	30.25	2.35	30.34	2.25
101-H	30.51	2.08	30.55	2.05	30.53	2.07
102-H	30.51	2.09	30.71	1.89	30.74	1.86
103-H	30.00	2.59	30.04	2.56	30.03	2.57
104-H	29.40	3.20	29.33	3.27	29.33	3.27
105-H	28.63	3.96	28.59	4.01	28.58	4.02
106-H	29.13	3.47	29.04	3.56	29.01	3.59
107-H	30.47	2.13	30.46	2.14	30.46	2.14
108-H	30.60	2.00	30.60	2.00	30.60	1.99
109-H	30.50	2.10	30.49	2.11	30.48	2.12
110-H	30.77	1.82	30.77	1.83	30.77	1.83
111-H	30.65	1.95	30.59	2.01	30.57	2.03
112-H	30.55	2.05	30.62	1.98	30.64	1.96
113-H	30.28	2.32	30.23	2.37	30.21	2.39
114-H	29.90	2.70	29.89	2.71	29.89	2.71
115-H	28.70	3.89	28.64	3.96	28.62	3.98
116-H	29.28	3.31	29.17	3.43	29.13	3.47

Tablo 3.6. 1-F bileşiminin çalışılan çözücü fazları için ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR hesaplamaları sonucu elde edilen mutlak perdeleme ve kimyasal kayma değerleri

Atom	GAZ		CHCl_3		DMSO	
	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma
3-C	52.10	147.88	50.28	149.70	52.19	147.80
4-C	50.21	149.78	52.06	147.92	50.19	149.79
5-C	71.39	128.60	70.42	129.57	71.55	128.44
6-C	54.01	145.97	59.32	140.66	54.52	145.46
7-C	34.62	165.36	33.75	166.23	34.88	165.11
8-C	50.05	149.93	49.15	150.83	49.53	150.45
10-C	50.90	149.08	50.71	149.27	50.15	149.84
11-C	53.78	146.20	52.76	147.23	52.86	147.12
12-C	66.55	133.44	66.66	133.33	62.68	137.31
13-C	61.31	138.68	60.94	139.05	60.32	139.67
14-C	68.69	131.30	68.41	131.58	68.14	131.84
15-C	10.47	189.52	10.02	189.97	9.80	190.19
16-C	60.93	139.06	60.50	139.48	60.37	139.61
17-C	57.42	142.57	57.41	142.57	57.42	142.56
18-C	34.60	165.39	31.77	168.22	30.64	169.35
19-C	122.33	77.66	124.84	75.14	125.57	74.42
21-C	82.74	117.24	82.17	117.81	81.95	118.03
22-C	39.11	160.87	38.72	161.26	38.57	161.42
23-C	38.88	161.11	38.93	161.05	38.95	161.04
24-C	79.11	120.88	79.20	120.79	79.27	120.71
26-C	37.52	162.47	37.80	162.19	37.32	162.67
27-C	84.38	115.61	84.08	115.91	84.28	115.71
28-C	82.51	117.48	82.20	117.79	81.51	118.48
29-C	82.91	117.07	81.87	118.11	81.66	118.32
30-C	84.49	115.50	84.39	115.59	83.94	116.05
31-C	38.74	161.25	37.70	162.28	37.45	162.54
33-C	79.04	120.94	79.34	120.65	79.33	120.65
34-C	38.89	161.09	38.88	161.11	38.97	161.02
35-C	39.07	160.92	38.67	161.31	38.62	161.36
36-C	82.73	117.26	82.11	117.88	81.98	118.01

Tablo 3.6. (Devam) 1-F bileşiminin çalşılan çözücü fazları için ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR hesaplamaları sonucu elde edilen mutlak perdeleme ve kimyasal kayma değeri

38-C	122.18	77.80	124.38	75.61	125.80	74.18
39-C	34.77	165.21	30.95	169.03	30.65	169.33
40-C	57.46	142.52	57.45	142.54	57.40	142.58
41-C	60.77	139.21	60.61	139.38	60.43	139.56
42-C	10.87	189.12	10.31	189.68	9.89	190.09
43-C	68.32	131.67	67.55	132.44	68.34	131.64
44-C	61.80	138.19	59.97	140.02	60.76	139.22
45-C	67.97	132.02	62.59	137.39	66.52	133.46
46-C	53.51	146.47	53.40	146.58	52.51	147.47
47-C	50.17	149.81	49.75	150.23	51.01	148.97
49-C	49.19	150.79	49.29	150.70	49.26	150.73
50-C	34.80	165.19	35.18	164.81	33.40	166.58
51-C	70.47	129.52	71.38	128.61	70.25	129.74
52-C	58.79	141.20	54.42	145.56	58.95	141.04
53-C	84.36	115.63	82.75	117.24	82.26	117.72
55-C	84.30	115.68	82.88	117.11	82.49	117.49
57-C	176.26	23.73	175.91	24.08	175.93	24.05
58-C	164.57	35.42	165.12	34.86	165.18	34.81
59-C	157.32	42.66	157.07	42.92	157.01	42.98
60-C	159.63	40.36	160.22	39.77	160.24	39.75
61-C	158.62	41.36	160.64	39.35	159.70	40.28
62-C	160.85	39.13	161.40	38.58	161.23	38.76
63-C	177.59	22.40	177.89	22.09	177.80	22.18
64-C	166.62	33.36	166.87	33.11	166.71	33.28
65-C	158.83	41.16	159.15	40.84	158.89	41.10
66-C	162.74	37.25	163.14	36.85	162.94	37.04
67-C	160.25	39.74	162.53	37.46	160.12	39.87
68-C	160.99	38.99	161.41	38.58	161.34	38.64
69-C	84.32	115.66	83.19	116.80	82.40	117.59
71-C	84.36	115.63	83.02	116.96	82.21	117.78
77-H	21.53	11.07	21.66	10.93	21.66	10.94
78-H	24.65	7.95	23.67	8.93	23.08	9.51

Tablo 3.6. (Devam) 1-F bileşiminin çalışılan çözücü fazları için ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR hesaplamaları sonucu elde edilen mutlak perdeleme ve kimyasal kayma değerleri

79-H	23.04	9.56	23.17	9.43	23.27	9.32
80-H	24.13	8.47	24.00	8.60	23.97	8.63
81-H	22.90	9.70	23.02	9.57	23.09	9.51
82-H	25.38	7.22	25.33	7.27	25.21	7.39
83-H	24.90	7.69	24.45	8.15	24.66	7.93
84-H	24.58	8.02	24.72	7.88	24.41	8.19
85-H	25.46	7.14	25.26	7.34	25.26	7.34
86-H	22.88	9.72	23.08	9.52	23.09	9.51
87-H	24.08	8.52	24.01	8.59	23.97	8.62
88-H	23.03	9.57	23.34	9.25	23.26	9.34
89-H	23.75	8.85	23.12	9.47	23.57	9.03
90-H	21.51	11.08	21.82	10.78	21.72	10.88
91-H	30.52	2.07	30.69	1.91	30.68	1.91
92-H	30.76	1.84	30.83	1.77	30.86	1.74
93-H	29.76	2.84	30.86	1.74	30.90	1.70
94-H	30.13	2.47	30.44	2.16	30.41	2.19
95-H	30.20	2.40	30.36	2.24	30.33	2.27
96-H	30.43	2.17	30.34	2.26	30.33	2.27
97-H	29.93	2.67	30.40	2.20	30.47	2.13
98-H	30.23	2.36	30.41	2.19	30.34	2.26
99-H	30.46	2.14	30.49	2.11	30.41	2.19
100-H	30.28	2.32	30.07	2.53	29.94	2.66
101-H	30.17	2.43	29.61	2.99	29.72	2.88
102-H	28.97	3.63	28.71	3.89	28.70	3.90
103-H	29.36	3.24	29.15	3.45	29.09	3.51
104-H	30.58	2.02	30.71	1.89	30.53	2.07
105-H	31.03	1.57	31.15	1.45	31.04	1.56
106-H	30.71	1.89	30.91	1.68	30.74	1.86
107-H	30.13	2.47	30.44	2.15	30.15	2.45
108-H	30.40	2.19	30.77	1.83	30.39	2.20
109-H	30.28	2.31	30.37	2.22	30.29	2.30
110-H	30.40	2.20	30.45	2.15	30.41	2.19

Tablo 3.6. (Devam) 1-F bileşiminin çalışılan çözücü fazları için ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR hesaplamaları sonucu elde edilen mutlak perdeleme ve kimyasal kayma değerleri

111-H	30.59	2.00	31.01	1.59	30.60	1.99
112-H	30.16	2.44	30.25	2.35	30.09	2.51
113-H	29.72	2.87	29.39	3.20	29.81	2.78
114-H	30.13	2.46	30.13	2.47	30.11	2.49
115-H	28.65	3.94	28.58	4.01	28.67	3.93
116-H	29.25	3.35	29.06	3.54	29.08	3.52

Tablo 3.7. 2-H bileşiminin çalışılan çözücü fazları için ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR hesaplamaları sonucu elde edilen mutlak perdeleme ve kimyasal kayma değerleri

Atom	GAZ		CHCl_3		DMSO	
	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma
3-C	50.79	149.20	51.24	148.75	51.17	148.82
4-C	51.00	148.99	50.23	149.75	50.07	149.91
5-C	69.08	130.90	69.89	130.09	69.91	130.07
6-C	62.18	137.80	59.92	140.06	59.78	140.20
7-C	38.25	161.74	37.76	162.22	37.69	162.30
8-C	50.52	149.46	49.90	150.09	49.76	150.22
10-C	43.36	156.62	43.57	156.42	43.68	156.31
11-C	62.15	137.84	61.56	138.42	61.37	138.62
12-C	80.65	119.34	79.26	120.72	78.81	121.17
13-C	67.88	132.10	67.71	132.28	67.73	132.25
14-C	70.10	129.89	70.30	129.68	70.33	129.65
15-C	8.76	191.22	7.39	192.59	7.03	192.96
16-C	58.38	141.61	58.54	141.45	58.60	141.38
17-C	53.87	146.11	54.03	145.95	54.11	145.88
18-C	33.08	166.91	31.20	168.79	30.49	169.49
19-C	123.73	76.26	126.22	73.76	127.14	72.85
21-C	72.73	127.26	72.32	127.67	72.17	127.82
22-C	63.62	136.37	61.93	138.05	61.33	138.66
23-C	62.99	136.99	61.85	138.13	61.48	138.51
24-C	69.89	130.10	69.95	130.04	69.99	130.00
26-C	36.45	163.53	37.08	162.90	37.16	162.82
27-C	84.20	115.78	84.34	115.64	84.40	115.58
28-C	81.88	118.10	81.90	118.08	81.80	118.19
29-C	81.05	118.94	78.01	121.98	77.68	122.31
30-C	87.58	112.40	87.18	112.81	86.94	113.05
31-C	37.54	162.44	35.29	164.69	35.08	164.90
33-C	70.80	129.19	71.15	128.83	71.04	128.94
34-C	63.12	136.87	61.79	138.20	61.33	138.66
35-C	64.76	135.22	62.93	137.05	62.35	137.64
36-C	72.29	127.70	71.92	128.06	71.86	128.13

Tablo 3.7. (Devam) 2-H bileşiminin çalışılan çözücü fazları için ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR hesaplamaları sonucu elde edilen mutlak perdeleme ve kimyasal kayma değerleri

38-C	118.31	81.67	120.10	79.88	121.38	78.61
39-C	33.79	166.19	30.63	169.35	29.60	170.39
40-C	51.43	148.56	51.53	148.46	51.66	148.33
41-C	59.03	140.96	59.24	140.75	59.36	140.63
42-C	11.00	188.98	8.78	191.21	8.30	191.68
43-C	67.85	132.14	69.84	130.14	69.88	130.11
44-C	70.08	129.90	70.81	129.18	70.50	129.49
45-C	82.32	117.67	80.37	119.61	79.75	120.23
46-C	65.75	134.23	62.38	137.60	61.46	138.53
47-C	46.07	153.91	46.65	153.33	46.56	153.42
49-C	50.94	149.04	50.65	149.34	50.65	149.34
50-C	39.29	160.70	38.69	161.29	38.47	161.51
51-C	69.69	130.30	69.40	130.59	69.42	130.57
52-C	60.27	139.72	64.16	135.82	64.11	135.88
53-C	83.32	116.67	82.18	117.80	81.74	118.25
54-C	84.09	115.90	82.32	117.67	81.76	118.22
55-C	175.74	24.24	175.97	24.02	176.02	23.96
58-C	165.14	34.84	165.26	34.73	165.28	34.70
59-C	175.73	24.25	175.78	24.20	175.83	24.15
60-C	156.92	43.07	157.06	42.93	157.10	42.89
61-C	160.21	39.77	160.32	39.66	160.35	39.64
62-C	160.39	39.59	160.42	39.57	160.42	39.57
63-C	160.05	39.94	160.62	39.36	160.79	39.20
64-C	165.25	34.73	165.01	34.97	165.03	34.95
65-C	83.80	116.19	82.12	117.86	81.74	118.24
66-C	157.01	42.97	156.68	43.30	156.74	43.25
67-C	85.50	114.48	84.41	115.58	83.76	116.22
68-C	158.73	41.26	158.36	41.62	158.39	41.59
69-C	163.97	36.01	163.01	36.97	163.06	36.93
70-C	162.10	37.88	161.25	38.73	161.29	38.69
73-H	22.02	10.58	22.12	10.48	22.16	10.44
74-H	24.77	7.83	24.46	8.14	24.38	8.22

Tablo 3.7. (Devam) 2-H bileşiminin çalışılan çözücü fazları için ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR hesaplamaları sonucu elde edilen mutlak perdeleme ve kimyasal kayma değerleri

75-H	23.19	9.41	23.43	9.17	23.52	9.08
76-H	23.77	8.83	23.71	8.88	23.70	8.90
77-H	24.11	8.48	23.90	8.70	23.84	8.76
78-H	24.10	8.50	23.93	8.67	23.87	8.72
79-H	22.73	9.87	22.85	9.75	22.89	9.71
80-H	25.41	7.19	25.25	7.35	25.21	7.39
81-H	24.89	7.71	24.71	7.89	24.66	7.94
82-H	24.66	7.94	25.06	7.54	24.96	7.64
83-H	25.45	7.15	25.44	7.16	25.38	7.21
84-H	22.91	9.69	23.04	9.56	23.08	9.52
85-H	24.04	8.56	23.88	8.72	23.82	8.78
86-H	24.10	8.50	23.94	8.66	23.87	8.72
87-H	23.76	8.83	23.73	8.87	23.72	8.87
88-H	24.34	8.25	24.02	8.58	24.02	8.58
89-H	24.92	7.68	24.42	8.17	24.36	8.24
90-H	24.59	8.01	24.04	8.55	23.96	8.64
91-H	30.96	1.63	31.00	1.60	31.00	1.59
92-H	30.96	1.64	30.96	1.64	30.95	1.65
93-H	30.75	1.85	30.76	1.84	30.76	1.84
94-H	30.48	2.11	30.51	2.09	30.52	2.08
95-H	30.45	2.15	30.43	2.17	30.42	2.18
96-H	30.92	1.67	30.76	1.83	30.76	1.83
97-H	30.96	1.64	30.79	1.81	30.79	1.81
98-H	30.68	1.91	30.58	2.01	30.59	2.01
99-H	30.63	1.97	30.66	1.94	30.66	1.94
100-H	30.52	2.08	30.51	2.09	30.50	2.09
101-H	30.49	2.11	30.53	2.07	30.55	2.05
102-H	30.63	1.97	30.56	2.04	30.54	2.06
103-H	30.05	2.55	30.11	2.49	30.13	2.47
104-H	30.30	2.30	30.26	2.34	30.24	2.35
105-H	28.58	4.01	28.76	3.84	28.80	3.80
106-H	29.33	3.27	29.19	3.41	29.15	3.45

Tablo 3.7. (Devam) 2-H bileşiminin çalışılan çözücü fazları için ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR hesaplamaları sonucu elde edilen mutlak perdeleme ve kimyasal kayma değerleri

107-H	30.51	2.09	30.22	2.38	30.22	2.37
108-H	30.55	2.04	30.24	2.35	30.24	2.36
109-H	30.64	1.96	30.19	2.40	30.20	2.40
110-H	30.91	1.68	30.26	2.33	30.25	2.35
111-H	30.70	1.89	30.13	2.47	30.13	2.47
112-H	31.04	1.55	30.17	2.43	30.15	2.44
113-H	30.42	2.18	29.69	2.90	29.72	2.87
114-H	31.01	1.58	29.85	2.75	29.83	2.77
115-H	29.70	2.90	28.78	3.81	28.75	3.85
116-H	29.44	3.16	28.66	3.93	28.68	3.91

Tablo 3.8. 2-F bileşiminin çalışılan çözücü fazları için ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR hesaplamaları sonucu elde edilen mutlak perdeleme ve kimyasal kayma değerleri

Atom	GAZ		CHCl_3		DMSO	
	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma
3-C	48.18	151.81	50.97	149.02	50.98	149.00
4-C	50.85	149.13	50.20	149.79	50.02	149.97
5-C	71.70	128.28	69.34	130.64	69.49	130.50
6-C	56.28	143.71	59.94	140.04	59.78	140.21
7-C	37.07	162.91	35.88	164.11	35.77	164.21
8-C	48.92	151.07	49.70	150.29	49.71	150.28
10-C	46.72	153.27	45.30	154.68	45.30	154.69
11-C	62.66	137.32	59.89	140.10	59.11	140.88
12-C	82.01	117.98	79.69	120.30	79.15	120.83
13-C	72.06	127.92	70.30	129.68	70.02	129.96
14-C	69.91	130.08	70.25	129.73	70.25	129.74
15-C	12.38	187.61	11.62	188.36	11.21	188.77
16-C	60.84	139.14	60.82	139.17	60.74	139.24
17-C	57.27	142.71	57.33	142.65	57.34	142.65
18-C	34.63	165.36	31.28	168.71	30.16	169.82
19-C	123.48	76.51	125.62	74.37	126.34	73.64
21-C	83.45	116.53	82.68	117.30	82.48	117.50
22-C	39.13	160.85	38.87	161.11	38.76	161.23
23-C	39.29	160.70	39.35	160.64	39.33	160.65
24-C	79.27	120.71	79.56	120.42	79.68	120.30
26-C	38.82	161.17	37.31	162.68	37.04	162.94
27-C	83.98	116.01	84.44	115.54	84.32	115.67
28-C	82.49	117.50	82.02	117.97	81.94	118.05
29-C	78.22	121.77	77.07	122.92	76.77	123.22
30-C	88.51	111.47	85.57	114.41	85.24	114.75
31-C	34.44	165.55	33.95	166.04	33.80	166.19
33-C	80.86	119.12	80.59	119.39	80.48	119.51
34-C	39.26	160.72	39.14	160.85	39.08	160.90
35-C	40.06	159.92	39.71	160.27	39.58	160.40
36-C	82.48	117.50	82.03	117.96	81.91	118.08

Tablo 3.8. (Devam) 2-F bileşiminin çalşılan çözücü fazları için ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR hesaplamaları sonucu elde edilen mutlak perdeleme ve kimyasal kayma değeri

38-C	117.10	82.88	120.07	79.91	121.41	78.58
39-C	35.64	164.34	32.80	167.19	31.84	168.14
40-C	54.77	145.21	54.65	145.34	54.62	145.36
41-C	61.76	138.22	61.69	138.30	61.68	138.31
42-C	12.21	187.77	10.66	189.33	10.21	189.78
43-C	70.02	129.96	70.52	129.47	70.59	129.40
44-C	72.09	127.90	70.81	129.18	70.46	129.53
45-C	82.31	117.68	80.20	119.78	79.51	120.47
46-C	64.94	135.04	61.80	138.18	60.78	139.21
47-C	47.12	152.86	46.92	153.06	46.78	153.20
49-C	51.17	148.82	50.72	149.27	50.61	149.37
50-C	39.01	160.97	38.19	161.80	37.92	162.07
51-C	68.42	131.57	69.23	130.75	69.26	130.73
52-C	65.19	134.80	64.76	135.23	64.75	135.24
53-C	83.62	116.36	82.79	117.20	82.42	117.56
55-C	84.09	115.90	82.69	117.29	82.17	117.82
57-C	175.75	24.23	176.08	23.91	176.10	23.88
62-C	164.95	35.04	165.49	34.49	165.56	34.43
63-C	177.72	22.26	178.08	21.91	178.11	21.88
64-C	156.46	43.52	157.03	42.95	157.04	42.95
65-C	160.25	39.74	160.08	39.90	160.08	39.90
66-C	157.75	42.23	160.27	39.72	160.39	39.60
67-C	161.08	38.91	161.13	38.86	161.19	38.79
68-C	166.69	33.30	166.81	33.17	166.85	33.13
69-C	83.12	116.86	82.43	117.55	82.03	117.96
70-C	158.61	41.37	158.78	41.21	158.82	41.17
71-C	86.30	113.69	84.62	115.37	83.99	115.99
72-C	162.81	37.18	162.18	37.81	162.23	37.76
73-C	162.24	37.74	156.53	43.46	156.53	43.45
74-C	161.40	38.58	161.36	38.63	161.42	38.56
77-H	24.43	8.16	24.16	8.44	24.09	8.51
78-H	24.49	8.11	24.49	8.11	24.42	8.18

Tablo 3.8. (Devam) 2-F bileşiminin çalışılan çözücü fazları için ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR hesaplamaları sonucu elde edilen mutlak perdeleme ve kimyasal kayma değerleri

79-H	23.27	9.33	23.53	9.07	23.60	9.00
80-H	24.07	8.53	24.17	8.42	24.16	8.44
81-H	22.86	9.74	23.07	9.53	23.13	9.47
82-H	25.33	7.26	25.31	7.28	25.27	7.33
83-H	24.84	7.76	24.56	8.04	24.52	8.08
84-H	25.20	7.40	24.93	7.67	24.83	7.77
85-H	25.44	7.16	25.36	7.24	25.28	7.31
86-H	23.17	9.43	23.30	9.30	23.33	9.27
87-H	24.13	8.46	24.06	8.54	24.04	8.56
88-H	24.12	8.48	24.04	8.56	24.02	8.57
89-H	24.71	7.88	24.40	8.20	24.33	8.27
90-H	24.35	8.25	24.01	8.59	23.91	8.68
91-H	30.78	1.82	31.08	1.52	31.07	1.53
92-H	30.79	1.80	31.38	1.22	31.31	1.29
93-H	30.60	2.00	31.03	1.57	31.03	1.57
94-H	30.28	2.31	30.67	1.92	30.67	1.93
95-H	30.34	2.26	31.32	1.27	31.33	1.27
96-H	31.23	1.37	31.38	1.22	31.37	1.22
97-H	30.81	1.79	30.90	1.70	30.92	1.68
98-H	30.90	1.69	31.10	1.50	31.11	1.49
99-H	30.25	2.35	30.65	1.95	30.63	1.96
100-H	30.37	2.23	31.05	1.55	30.97	1.63
101-H	30.40	2.20	30.72	1.88	30.68	1.92
102-H	30.19	2.41	30.49	2.10	30.53	2.06
103-H	29.96	2.64	30.45	2.15	30.43	2.17
104-H	29.82	2.78	30.39	2.20	30.38	2.22
105-H	28.76	3.84	29.03	3.56	29.02	3.57
106-H	29.25	3.34	29.29	3.31	29.25	3.35
107-H	30.51	2.09	30.50	2.10	30.50	2.10
108-H	30.20	2.40	30.28	2.32	30.29	2.31
109-H	30.46	2.14	30.62	1.97	30.62	1.97
110-H	30.13	2.47	30.25	2.35	30.25	2.35

Tablo 3.8. (Devam) 2-F bileşiminin çalışılan çözücü fazları için ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR hesaplamaları sonucu elde edilen mutlak perdeleme ve kimyasal kayma değerleri

111-H	29.71	2.88	30.01	2.59	30.02	2.58
112-H	30.63	1.97	30.44	2.16	30.42	2.17
113-H	29.68	2.92	30.15	2.45	30.14	2.46
114-H	29.80	2.80	29.93	2.66	29.92	2.67
115-H	28.11	4.48	28.86	3.74	28.86	3.73
116-H	27.90	4.69	28.46	4.14	28.48	4.12

Tablo 3.9. 3-H bileşiğinin çalışılan çözücü fazları için ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR hesaplamaları sonucu elde edilen mutlak perdeleme ve kimyasal kayma değerleri

Atom	GAZ		CHCl_3		DMSO	
	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma
3-C	64.04	135.95	63.52	136.46	63.11	136.87
4-C	64.10	135.88	63.58	136.41	63.15	136.83
5-C	47.93	152.06	46.14	153.85	45.52	154.47
6-C	66.88	133.11	67.69	132.29	67.60	132.39
7-C	38.46	161.52	36.50	163.49	35.68	164.31
10-C	53.25	146.73	54.49	145.50	54.79	145.20
11-C	52.99	147.00	52.58	147.41	52.39	147.60
12-C	67.96	132.03	67.72	132.27	67.49	132.49
13-C	61.87	138.11	61.53	138.45	61.48	138.50
14-C	68.42	131.57	68.92	131.06	69.18	130.81
15-C	8.83	191.15	7.83	192.16	7.55	192.44
16-C	58.27	141.72	58.51	141.48	58.62	141.37
17-C	54.02	145.97	54.36	145.63	54.49	145.50
18-C	33.18	166.80	30.25	169.74	29.33	170.66
19-C	123.38	76.60	126.52	73.46	127.71	72.27
21-C	72.57	127.42	72.30	127.68	72.22	127.76
22-C	63.61	136.38	62.00	137.98	61.48	138.51
23-C	62.88	137.10	61.92	138.07	61.63	138.35
24-C	69.69	130.30	70.00	129.99	70.15	129.83
25-C	69.69	130.29	69.97	130.01	70.19	129.79
26-C	62.89	137.10	61.92	138.07	61.64	138.35
27-C	63.62	136.37	62.00	137.98	61.48	138.50
28-C	72.57	127.41	72.30	127.68	72.22	127.76
30-C	123.37	76.62	126.56	73.43	127.68	72.30
31-C	33.19	166.79	30.42	169.56	29.14	170.84
32-C	54.02	145.97	54.36	145.63	54.50	145.49
33-C	58.27	141.72	58.51	141.48	58.62	141.37
34-C	8.84	191.15	7.76	192.23	7.65	192.33
35-C	68.41	131.57	69.00	130.99	69.12	130.87
36-C	61.87	138.11	61.53	138.46	61.49	138.50

Tablo 3.9. (Devam) 3-H bileşiminin çalışılan çözücü fazları için ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR hesaplamaları sonucu elde edilen mutlak perdeleme ve kimyasal kayma değerleri

37-C	67.95	132.03	67.72	132.27	67.50	132.49
38-C	53.01	146.97	52.55	147.43	52.44	147.54
39-C	53.28	146.71	54.47	145.52	54.88	145.11
42-C	38.48	161.51	36.50	163.48	35.71	164.27
43-C	47.80	152.19	46.02	153.96	45.44	154.55
44-C	66.80	133.18	67.63	132.35	67.58	132.40
45-C	83.64	116.35	82.15	117.83	81.60	118.39
46-C	83.95	116.04	82.23	117.76	81.61	118.38
47-C	175.78	24.20	175.90	24.09	175.92	24.07
50-C	165.06	34.93	165.10	34.89	165.10	34.89
51-C	175.88	24.10	175.95	24.03	175.96	24.02
52-C	156.91	43.08	157.00	42.98	157.03	42.96
53-C	163.42	36.56	163.61	36.38	163.66	36.33
54-C	158.70	41.29	159.03	40.96	159.09	40.90
55-C	119.51	80.48	119.60	80.39	119.45	80.53
56-C	164.79	35.19	164.85	35.14	164.84	35.14
57-C	83.95	116.04	82.19	117.79	81.66	118.33
58-C	158.44	41.55	158.58	41.40	158.66	41.33
59-C	83.66	116.32	82.12	117.86	81.65	118.34
60-C	163.05	36.94	163.23	36.75	163.22	36.76
61-C	159.99	39.99	160.28	39.70	160.36	39.62
62-C	119.72	80.26	119.80	80.18	119.67	80.32
65-H	21.53	11.07	21.70	10.90	21.75	10.85
66-H	23.77	8.83	23.64	8.96	23.59	9.01
67-H	23.02	9.58	23.23	9.37	23.30	9.30
68-H	23.74	8.86	23.72	8.88	23.71	8.89
69-H	24.10	8.50	23.90	8.69	23.84	8.75
70-H	24.08	8.52	23.92	8.67	23.88	8.72
71-H	22.67	9.93	22.84	9.75	22.91	9.69
72-H	22.67	9.93	22.84	9.76	22.92	9.68
73-H	24.08	8.52	23.92	8.67	23.88	8.72
74-H	24.10	8.49	23.90	8.69	23.85	8.75

Tablo 3.9. (Devam) 3-H bileşiminin çalışılan çözücü fazları için ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR hesaplamaları sonucu elde edilen mutlak perdeleme ve kimyasal kayma değerleri

75-H	23.74	8.85	23.72	8.88	23.71	8.88
76-H	23.03	9.57	23.21	9.39	23.34	9.26
77-H	23.77	8.83	23.64	8.96	23.59	9.00
78-H	21.54	11.06	21.69	10.90	21.78	10.82
79-H	30.55	2.04	30.58	2.01	30.60	2.00
80-H	30.79	1.80	30.79	1.81	30.78	1.81
81-H	30.78	1.82	30.78	1.82	30.78	1.82
82-H	30.23	2.37	30.24	2.36	30.24	2.36
83-H	30.26	2.34	30.25	2.35	30.25	2.35
84-H	30.84	1.75	30.80	1.79	30.79	1.80
85-H	30.79	1.81	30.78	1.82	30.78	1.82
86-H	30.56	2.04	30.58	2.02	30.59	2.00
87-H	30.28	2.32	30.24	2.35	30.24	2.36
88-H	30.25	2.34	30.24	2.36	30.23	2.36
89-H	30.33	2.27	30.30	2.30	30.29	2.31
90-H	30.39	2.21	30.32	2.28	30.30	2.30
91-H	29.78	2.82	29.71	2.89	29.69	2.91
92-H	29.70	2.90	29.67	2.92	29.66	2.94
93-H	27.41	5.19	27.09	5.51	27.03	5.56
94-H	27.06	5.53	26.98	5.61	26.96	5.64
95-H	30.33	2.27	30.31	2.29	30.30	2.29
96-H	30.26	2.34	30.27	2.33	30.28	2.32
97-H	30.51	2.09	30.44	2.16	30.42	2.18
98-H	30.29	2.31	30.19	2.41	30.16	2.43
99-H	30.09	2.51	30.06	2.54	30.06	2.54
100-H	30.18	2.41	30.16	2.44	30.14	2.45
101-H	29.58	3.01	29.55	3.04	29.55	3.05
102-H	29.74	2.86	29.67	2.93	29.64	2.96
103-H	27.14	5.46	27.05	5.55	27.03	5.57
104-H	27.12	5.48	26.82	5.78	26.76	5.83

Tablo 3.10. 3-F bileşiminin çalışılan çözücü fazları için ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR hesaplamaları sonucu elde edilen mutlak perdeleme ve kimyasal kayma değerleri

Atom	GAZ		CHCl_3		DMSO	
	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma	Mutlak Perdeleme	Kimyasal Kayma
3-C	64.02	135.97	63.34	136.65	62.97	137.01
4-C	63.85	136.14	63.28	136.70	62.69	137.29
5-C	47.59	152.39	45.76	154.23	45.20	154.79
6-C	66.99	133.00	67.59	132.40	67.11	132.88
7-C	37.92	162.07	35.88	164.10	35.09	164.90
10-C	53.51	146.48	54.62	145.36	54.76	145.22
11-C	52.87	147.12	52.36	147.62	52.13	147.86
12-C	67.83	132.15	67.55	132.44	67.23	132.75
13-C	62.04	137.94	61.66	138.32	61.51	138.48
14-C	68.93	131.05	69.50	130.48	69.69	130.30
15-C	10.88	189.11	9.91	190.07	9.67	190.31
16-C	60.79	139.19	60.62	139.36	60.59	139.39
17-C	57.56	142.43	57.52	142.46	57.53	142.46
18-C	34.82	165.17	32.17	167.81	31.34	168.65
19-C	123.03	76.96	126.08	73.90	127.20	72.79
21-C	82.91	117.08	82.45	117.53	82.30	117.69
22-C	39.22	160.76	38.98	161.00	38.92	161.07
23-C	39.08	160.91	39.17	160.81	39.22	160.76
24-C	79.12	120.87	79.33	120.65	79.47	120.52
25-C	79.10	120.89	79.28	120.71	79.48	120.50
26-C	39.05	160.93	39.16	160.83	39.22	160.76
27-C	39.20	160.79	38.97	161.02	38.92	161.07
28-C	82.89	117.10	82.43	117.55	82.29	117.70
30-C	123.03	76.96	126.03	73.96	127.21	72.77
31-C	34.79	165.20	32.31	167.67	31.23	168.75
32-C	57.55	142.44	57.51	142.48	57.52	142.46
33-C	60.78	139.20	60.60	139.39	60.59	139.39
34-C	10.84	189.14	9.83	190.16	9.70	190.28
35-C	68.92	131.07	69.50	130.48	69.67	130.32
36-C	62.02	137.97	61.58	138.41	61.51	138.48

Tablo 3.10. (Devam) 3-F bileşiğinin çalışılan çözücü fazları için ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR hesaplamaları sonucu elde edilen mutlak perdeleme ve kimyasal kayma değerleri

37-C	68.17	131.82	67.70	132.29	67.51	132.48
38-C	52.80	147.18	52.23	147.75	52.04	147.95
39-C	53.34	146.64	54.31	145.67	54.78	145.21
42-C	37.63	162.35	35.72	164.27	34.86	165.12
43-C	47.59	152.39	45.84	154.14	45.12	154.87
44-C	67.19	132.79	67.49	132.49	67.30	132.69
45-C	84.03	115.95	82.51	117.48	81.96	118.03
47-C	84.18	115.81	82.42	117.56	81.78	118.20
49-C	175.90	24.08	175.96	24.03	175.98	24.00
54-C	164.72	35.27	164.85	35.13	164.86	35.13
55-C	175.77	24.22	175.88	24.11	175.87	24.11
56-C	158.36	41.63	158.58	41.40	158.66	41.33
57-C	163.11	36.88	163.27	36.72	163.28	36.71
58-C	160.01	39.98	160.32	39.67	160.30	39.69
59-C	119.95	80.04	119.84	80.14	119.44	80.54
60-C	165.13	34.85	165.13	34.85	165.12	34.87
61-C	84.19	115.80	82.38	117.60	81.80	118.19
62-C	157.06	42.92	157.14	42.85	157.11	42.88
63-C	84.00	115.98	82.46	117.52	81.95	118.03
64-C	161.26	38.73	161.29	38.70	161.31	38.67
65-C	159.15	40.84	159.40	40.59	159.42	40.57
66-C	119.43	80.56	119.33	80.66	119.14	80.85
69-H	21.59	11.01	21.74	10.86	21.78	10.82
70-H	23.77	8.83	23.63	8.96	23.58	9.02
71-H	23.07	9.53	23.24	9.36	23.30	9.30
72-H	24.13	8.47	24.06	8.54	24.04	8.56
73-H	22.91	9.69	23.07	9.53	23.12	9.47
74-H	22.90	9.70	23.05	9.55	23.12	9.47
75-H	24.11	8.49	24.04	8.56	24.03	8.57
76-H	23.05	9.54	23.19	9.40	23.30	9.30
77-H	23.71	8.89	23.55	9.05	23.48	9.12
78-H	21.53	11.06	21.67	10.93	21.75	10.85

Tablo 3.10. (Devam) 3-F bileşiğinin çalışılan çözücü fazları için ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR hesaplamaları sonucu elde edilen mutlak perdeleme ve kimyasal kayma değerleri

79-H	30.52	2.08	30.58	2.02	30.61	1.99
80-H	30.70	1.89	30.79	1.81	30.81	1.79
81-H	30.78	1.81	30.80	1.80	30.81	1.79
82-H	30.31	2.29	30.30	2.29	30.31	2.29
83-H	30.26	2.33	30.27	2.33	30.29	2.31
84-H	30.76	1.84	30.76	1.84	30.75	1.85
85-H	30.81	1.79	30.79	1.80	30.78	1.82
86-H	30.59	2.01	30.60	1.99	30.59	2.00
87-H	30.19	2.41	30.19	2.41	30.19	2.41
88-H	30.42	2.18	30.43	2.17	30.44	2.16
89-H	30.08	2.52	30.06	2.54	30.06	2.54
90-H	30.25	2.35	30.16	2.44	30.14	2.46
91-H	29.66	2.94	29.66	2.94	29.65	2.94
92-H	29.65	2.95	29.56	3.04	29.53	3.07
93-H	27.44	5.15	27.06	5.54	27.00	5.60
94-H	26.76	5.84	26.78	5.82	26.82	5.77
95-H	30.27	2.32	30.26	2.34	30.23	2.37
96-H	30.34	2.26	30.29	2.30	30.26	2.33
97-H	30.28	2.32	30.25	2.35	30.23	2.37
98-H	30.32	2.28	30.29	2.31	30.28	2.32
99-H	29.67	2.93	29.70	2.90	29.68	2.91
100-H	30.49	2.11	30.38	2.22	30.32	2.28
101-H	29.65	2.95	29.60	2.99	29.59	3.01
102-H	30.12	2.48	30.02	2.58	29.99	2.61
103-H	26.85	5.75	26.80	5.80	26.82	5.78
104-H	27.33	5.26	27.06	5.54	26.97	5.63

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu tez çalışması kapsamında TT molekülü merkez alınarak tasarlanan konjuge organik bileşikler kuantum kimyasal olarak incelenmiştir. Bu bileşiklerin geometri optimizasyonları sırasıyla MM, SE ve B3LYP yöntemleriyle gerçekleştirilmiştir. Böylece yapılan hesaplamalar sonucu elde edilen teorik verilerin doğruluk ve kesinliğinin en üst düzeyde olması hedeflenmiştir.

MM hesaplamalarda moleküldeki elektron hareketleri tamamen ihmal edilir ve çekirdek konumlarına odaklanılır. SE yöntem hesaplamalarında, elektron etkileşimleri hesaplamalara kısmen dahil edilirken daha çok deneysel verilerden yararlanılır. DFT yöntemi ile moleküldeki elektron yoğunluğu hesaplanır. Hesaplamalar boyunca takip edilen bu kademeli anlayışın amacı geometrik yapının en doğru şekilde belirlenmesi ve bu sayede sistematik hataların asgari düzeye indirgenmesidir.

Tasarlanan moleküllerin geometri optimizasyonları moleküler mekanik yöntemle gerçekleştirilmiş ve böylece hesaplama süreci başlatılmıştır: Moleküller, sırasıyla MM2 ve MMFF94 kuvvet alanları kullanılarak optimize edilmiştir. Ardışık MM hesaplamalar sonucu elde edilen nükleer koordinat bilgileri kullanılarak geometri optimizasyonu işlemi bir adım ileriye taşınmış ve SE yöntemleri ile hesaplanmıştır. Farklı seviyede parametrisasyon içeren (sırasıyla AM1 ve PM3) SE yöntem hesaplamalarının ardından deneysel verilerle desteklenmiş geometri optimizasyonu bir adım daha ileri götürülmüştür. Nihai geometri optimizasyonu, elektron etkileşimlerinin daha fazla dikkate alındığı B3LYP yöntemi ile, 6-31G(d,p) temel seti seçilerek gerçekleştirilmiştir. B3LYP yöntemiyle optimize edilmiş moleküler geometriler kullanılarak frekans, uyarılmış enerji ve NMR hesaplamaları gerçekleştirilmiştir.

Polar CHCl_3 ve DMSO çözücülerinde uyarılmış haldeki orbitallerin enerjisi düşer, dolayısı ile moleküler orbitallerin bant enerji aralığı daralır. Buna göre; polar çözücülerin varlığı incelenen bileşiklerin moleküler orbitallerinin uyarılmış hal enerji seviyelerinin düşmesine, böylece $\pi-\pi^*$ geçişleri için gereken enerji miktarının azalmasına sebep olmuştur (Şekil 3.20–25).

Yapılan uyarılmış enerji hesaplamaları (Tablo 3.3) göstermiştir ki 2.03 ile 1.73 eV arasında değişen bant eşik enerjileri ile tasarlanan bileşikler organik güneş pillerinde yarı iletken malzemeler olarak kullanılmak için uygundur.

Tasarlanan donör–akseptör sistemler için elde edilen teorik verilerin doğruluğu ve tutarlılığı bu moleküllerin sentezlenmiş bileşikler olmayışları, dolayısı ile deneysel verilere sahip olunamayışı yüzünden matematiksel olarak ifade edilememektedir; ancak hesaplamalar sonucu elde edilen Mulliken kısmi atomik yüklerin (Ek-1–3) tahmin edilen şekilde olması ve HOMO–LUMO sınır orbitalleri üzerindeki yük taşıyıcıların dağılımı (Şekil 3.26–28) yapılan hesaplamaların güvenilirliğini ortaya koymaktadır.



KAYNAKÇA

- [1] E. G. Lewars, *Computational Chemistry*, 1. baskı. Kluwer Academic, 2004.
- [2] M. Buyong, J. H. Lii, H. F. Schaefer, ve N. L. Allinger, “Systematic Comparison of Experimental, Quantum Mechanical, and Molecular Mechanical Bond Lengths for Organic Molecules”, *J. Phys. Chem.*, c. 100, sayı 21, ss. 8763–8769, 1996.
- [3] M. Karelson, V. S. Lobanov, ve A. R. Katritzky, “Quantum-chemical descriptors in QSAR/QSPR studies”, *Chem. Rev.*, c. 96, sayı 3, ss. 1027–1043, 1996.
- [4] O. Kikuchi, “Systematic QSAR Procedures with Quantum Chemical Descriptors”, *Quant. Struct. Relationships*, c. 6, sayı 4, ss. 179–184, 1987.
- [5] E. G. Gece, “Investigation of the Inhibition Efficiencies of Some Organic Compounds as Corrosion Inhibitors with Quantum Mechanical Methods”, Ankara University, 2010.
- [6] E. Özkaramete, “Investigation of Nitrogen-Rich Energetic Azido Compounds’ Some Thermodynamic Properties with Thermal Analysis and Theoretical Calculation Methods”, Ankara University, 2014.
- [7] R. G. Pearson, “Absolute Electronegativity and Hardness: Applications to Organic Chemistry”, *J. Org. Chem.*, c. 54, sayı 6, ss. 1423–1430, 1989.
- [8] A. Hinchliffe, *Modelling Molecular Structures*, 2. baskı. Wiley, 2000.
- [9] W. J. Hehre, *A Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations*. Irvine, CA, USA: Wavefunction, 2003.
- [10] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 3. baskı. Wiley, 2017.
- [11] N. L. Allinger, “Conformational Analysis. 130. MM2. A Hydrocarbon Force Field Utilizing V1 and V2 Torsional Terms”, *J. Am. Chem. Soc.*, c. 99, sayı 25, ss. 8127–8134, 1977.
- [12] N. L. Allinger, *Molecular Structure*. Wiley, 2010.
- [13] J. B. Foresman ve Æ. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2. baskı. Pittsburgh, PA, USA: Gaussian, 1996.
- [14] T. A. Halgren, “Merck molecular force field. I. Basis, form, scope, parameterization, and performance of MMFF94”, *J. Comput. Chem.*, c. 17, sayı 5–

- 6, ss. 490–519, 1996.
- [15] S. L. Mayo, B. D. Olafson, ve W. A. Goddard III, “DREIDING: A Generic Force Field for Molecular Simulations”, *J. Phys. Chem.*, c. 94, ss. 8897–8909, 1990.
 - [16] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, ve W. M. Skiff, “UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations”, *J. Am. Chem. Soc.*, c. 114, sayı 25, ss. 10024–10035, 1992.
 - [17] K. Vanommeslaeghe vd., “CHARMM General Force Field (CGenFF): A Force Field for Drug-like Molecules Compatible with the CHARMM All-Atom Additive Biological Force Fields”, *J. Comput. Chem.*, c. 31, sayı 4, ss. 671–690, 2011.
 - [18] P. K. Weiner ve P. A. Kollman, “AMBER: Assisted Model Building with Energy Refinement. A General Program for Modeling Molecules and Their Interactions”, *J. Comput. Chem.*, c. 2, sayı 3, ss. 287–303, 1981.
 - [19] A. R. Leach, *Molecular Modelling*, 2. baskı. Dorchester, Dorset, England: Pearson Education, 2001.
 - [20] S. M. Bachrach, *Computational Organic Chemistry*, 2. baskı. Hoboken, NJ, USA: Wiley, 2014.
 - [21] A. Szabo ve N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*. Dover, 1996.
 - [22] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry*, 2. baskı. Wiley, 2004.
 - [23] S. F. Ekti, “The Synthesis of OLED Compounds and Investigation of Their Physical and Chemical Properties”, Anadolu University, 2016.
 - [24] T. Sulejmanpasic ve M. Unsal, “Aspects of Perturbation Theory in Quantum Mechanics: The BenderWu MATHEMATICA ® Package”, *Comput. Phys. Commun.*, c. 228, ss. 273–289, 2018.
 - [25] I. Shavitt ve R. J. Bartlett, *Many-Body Methods in Chemistry and Physics*. Cambridge University Press, 2009.
 - [26] H. G. Kümmel, “A Biography of the Coupled Cluster Method”, *Int. J. Mod. Phys. B*, c. 17, sayı 28, ss. 5311–5325, 2003.
 - [27] R. Pariser ve R. G. Parr, “A Semi-Empirical Theory of the Electronic Spectra and Electronic Structure of Complex Unsaturated Molecules. II”, *J. Chem. Phys.*, c. 21,

sayı 5, ss. 767–776, 1953.

- [28] R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, ve D. H. Lo, “Ground States of Molecules. XXV. MINDO/3. An Improved Version of the MINDO Semiempirical SCF-MO Method”, *J. Am. Chem. Soc.*, c. 97, sayı 6, ss. 1285–1293, 1975.
- [29] M. J. S. Dewar ve W. Thiel, “Ground States of Molecules. 38. The MNDO Method. Approximations and Parameters”, *J. Am. Chem. Soc.*, c. 99, sayı 15, ss. 4899–4907, 1977.
- [30] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, ve J. J. P. Stewart, “AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model”, *J. Am. Chem. Soc.*, c. 107, sayı 13, ss. 3902–3909, 1985.
- [31] J. J. P. Stewart, “Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method”, *J. Comput. Chem.*, c. 10, sayı 2, ss. 209–220, 1989.
- [32] J. J. P. Stewart, “Semiempirical Molecular Orbital Methods”, içinde *Reviews in Computational Chemistry*, K. B. Lipkowitz ve D. B. Boyd, Ed. Wiley, 1990, ss. 45–81.
- [33] J. Muscat, A. Wander, ve N. M. Harrison, “On the Prediction of Band Gaps from Hybrid Functional Theory”, *Chem. Phys. Lett.*, c. 342, sayı 3–4, ss. 397–401, 2001.
- [34] M. D. Wodrich, C. Corminboeuf, ve P. V. R. Schleyer, “Systematic Errors in Computed Alkane Energies Using B3LYP and Other Popular DFT Functionals”, *Org. Lett.*, c. 8, sayı 17, ss. 3631–3634, 2006.
- [35] K. Burke, “Perspective on Density Functional Theory”, *J. Chem. Phys.*, c. 136, s. 150901, 2012.
- [36] J. F. Dobson, G. Vignale, ve M. P. Das, Ed., *Electronic Density Theory Recent Progress and New Directions*. Springer, 1998.
- [37] A. D. Becke, “Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior”, *Phys. Rev. A*, c. 38, sayı 6, ss. 3098–3100, 1988.
- [38] A. D. Becke, “Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange”, *J. Chem. Phys.*, c. 98, sayı 7, ss. 5648–5652, 1993.
- [39] Y. Zhao ve D. G. Truhlar, “The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new functionals and systematic testing of four

- M06-class functionals and 12 other function”, *Theor. Chem. Acc.*, c. 120, sayı 1–3, ss. 215–241, 2008.
- [40] C. Lee, W. Yang, ve R. G. Parr, “Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density”, *Phys. Rev. B*, c. 37, sayı 2, ss. 785–789, 1988.
- [41] J. P. Perdew, “Density-Functional Approximation for the Correlation Energy of the Inhomogeneous Electron Gas”, *Phys. Rev. B*, c. 33, sayı 12, ss. 8822–8824, 1986.
- [42] J. P. Perdew vd., “Atoms, Molecules, Solids, and Surfaces: Applications of the Generalized Gradient Approximation for Exchange and Correlation”, *Phys. Rev. B*, c. 46, sayı 11, ss. 6671–6687, 1992.
- [43] J. P. Perdew vd., “Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation”, *Phys. Rev. B*, c. 48, sayı 7, s. 4978, Ağu. 1993.
- [44] J. P. Perdew, K. Burke, ve Y. Wang, “Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system”, *Phys. Rev. B*, c. 54, sayı 23, ss. 16533–16539, Ara. 1996.
- [45] J. P. Perdew, K. Burke, ve M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]”, *Phys. Rev. Lett.*, c. 78, sayı 7, s. 1396, Şub. 1997.
- [46] G. Inzelt, *Conducting Polymers: A New Era in Electrochemistry*, 2. baskı. Springer, 2012.
- [47] M. Gerard, A. Chaubey, ve B. D. Malhotra, “Review: Application of Conducting Polymer to Biosensors”, *Biosens. Bioelectron.*, c. 17, ss. 345–359, 2002.
- [48] Y. Fu ve M. Willander, “Semiconductor Quantum Materials and Their Applications in Electronics and Optoelectronics”, içinde *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices Volume 2. Semiconductor Devices*, H. S. Nalwa, Ed. Elsevier, 2001, ss. 171–204.
- [49] P. Y. Yu ve M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, 4. baskı. Springer, 2010.
- [50] J. Turley, *The Essential Guide to Semiconductors*. Prentice Hall, 2002.

- [51] T.-H. Le, Y. Kim, ve H. Yoon, “Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers”, *Polymers (Basel)*., c. 9, sayı 150, 2017.
- [52] I. M. Baibich ve I. S. Butler, “A Brief Introduction to Molecular Orbital Theory of Simple Polyatomic Molecules for Undergraduate Chemistry Students”, *Quim. Nova*, c. 35, sayı 7, ss. 1474–1476, 2012.
- [53] W. Brütting, “Introduction to the Physics of Organic Semiconductors”, içinde *Physics of Organic Semiconductors*, W. Brütting, Ed. Wiley, 2005, ss. 1–14.
- [54] A. Köhler ve H. Bässler, *Electronic Processes in Organic Semiconductors*. Wiley, 2015.
- [55] J. Singleton, *Band Theory and Electronic Properties of Solids*. New York, NY, USA: Oxford University Press, 2001.
- [56] R. Kumar, S. Singh, ve B. C. Yadav, “Conducting Polymers: Synthesis, Properties and Applications”, *Int. Adv. Res. J. Sci. Eng. Technol.*, c. 2, sayı 11, ss. 110–124, 2015.
- [57] K. Coşkun, “Synthesis of Conducting Polymers by Chemically and Electrochemically Methods and Membrane Applications”, Süleyman Demirel University, 2009.
- [58] A. K. Bakhshi ve G. Bhalla, “Electrically Conducting Polymers: Materials of the Twentyfirst Century”, *J. Sci. Ind. Res. (India)*., c. 63, ss. 715–728, 2004.
- [59] B. G. Yacobi, *Semiconductor Materials*. New York, NY, USA: Kluwer Academic, 2004.
- [60] D. A. Neamen, *Semiconductor Physics and Devices*, 3. baskı. McGraw-Hill, 2003.
- [61] E. Rosencher ve B. Vinter, *Optoelectronics*. Cambridge University Press, 2002.
- [62] N. Koch, Ed., *Supramolecular Materials for Opto-Electronics*. The Royal Society of Chemistry, 2015.
- [63] X. Meng, W. Zhu, ve H. Tian, “Molecules for Electronics and Optoelectronics”, içinde *Introduction to Organic Electronic and Optoelectronic Materials and Devices*, 2. baskı, S.-S. Sun ve L. R. Dalton, Ed. CRC Press, 2017, ss. 145–188.
- [64] X. Zhao, S. T. Chaudhry, ve J. Mei, “Advances in Heterocyclic Chemistry”, içinde *Advances in Heterocyclic Chemistry*, c. 121, E. F. V Scriven ve C. A. Ramsden,

Ed. Academic Press, 2017, ss. 133–171.

- [65] T. Chu ve Y. Liu, “A Theoretical Approach for Simulations of Anisotropic Charge Carrier Mobility in Organic Single Crystal Semiconductors”, *Org. Electron.*, c. 53, sayı October 2017, ss. 165–184, 2018.
- [66] Y. Shirota ve H. Kageyama, “Small Molecular Weight Materials for (Opto)Electronic Applications: Overview”, içinde *Handbook of Organic Materials for Optical and (Opto)Electronic Devices*, O. Ostroverkhova, Ed. Woodhead, 2013, ss. 3–82.
- [67] K. W. C. Lai ve N. Xi, “Introduction”, içinde *Nano-Optoelectronic Sensors and Devices*, N. Xi ve K. W. C. Lai, Ed. Elsevier, 2012, ss. 1–9.
- [68] M. Barbaro, A. Caboni, P. Cosseddu, G. Mattana, ve A. Bonfiglio, “Active Devices Based on Organic Semiconductors for Wearable Applications”, *IEEE Trans. Inf. Technol. Biomed.*, c. 14, sayı 3, ss. 758–766, 2010.
- [69] H. Dong, C. Wang, ve W. Hu, “High Performance Organic Semiconductors for Field-Effect Transistors”, *Chem. Commun.*, c. 46, sayı 29, ss. 5211–5222, 2010.
- [70] J. D. Myers ve J. Xue, “Organic Semiconductors and Their Applications in Photovoltaic Devices”, *Polym. Rev.*, c. 52, sayı 1, ss. 1–37, 2012.
- [71] M. Scholdt vd., “Organic Semiconductors for Thermoelectric Applications”, *J. Electron. Mater.*, c. 39, sayı 9, ss. 1589–1592, 2010.
- [72] G. Horowitz, “Organic Semiconductors for New Electronic Devices”, *Adv. Mater.*, c. 2, sayı 6-7, ss. 287–292, 1990.
- [73] T. K. Das ve S. Prusty, “Review on Conducting Polymers and Their Applications”, *Polym. - Plast. Technol. Eng.*, c. 51, sayı 14, ss. 1487–1500, 2012.
- [74] M. Ozel, I. Oskan, ve T. Ozturk, “Syntheses and Electronic Properties of New Type of Donor-Acceptor Type Copolymers for Solar Cell Applications”, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, c. 190, sayı 8, ss. 1216–1218, 2015.
- [75] S. C. Jain, M. Willander, ve V. Kumar, *Conducting Organic Materials and Devices*, c. 81. Elsevier, 2007.
- [76] N. S. Lewis, “Characterization and Analysis of InGaN Photovoltaic Devices”, içinde *31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 2005.

- [77] H. Spanggaard ve F. C. Krebs, “A Brief History of the Development of Organic and Polymeric Photovoltaics”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, c. 83, sayı 2–3, ss. 125–146, 2004.
- [78] C. Hoth, A. Seemann, R. Steim, T. Ameri, H. Azimi, ve C. J. Brabec, “Printed Organic Solar Cells”, içinde *Solar Cell Materials*, G. Conibeer ve A. Willoughby, Ed. Wiley, 2014, ss. 217–282.
- [79] I. A. Howard, N. C. Greenham, A. Abrusci, R. H. Friend, ve S. Westenhoff, “Charge Transfer and Charge Separation in Conjugated Polymer Solar Cells”, içinde *Nanostructured Conductive Polymers*, A. Eftekhari, Ed. Wiley, 2010, ss. 531–562.
- [80] C. M. Proctor, M. Kuik, ve T. Q. Nguyen, “Charge carrier recombination in organic solar cells”, *Prog. Polym. Sci.*, c. 38, sayı 12, ss. 1941–1960, 2013.
- [81] E. R. Rwenyagila, “Review Article A Review of Organic Photovoltaic Energy Source and Its”, *Int. J. Photoenergy*, c. 2017, s. 12, 2017.
- [82] H. Hoppe ve N. S. Sariciftci, “Organic Solar Cells: An Overview”, *J. Mater. Res.*, c. 19, sayı 7, ss. 1924–1945, 2004.
- [83] M. Yamaguchi ve L. Fara, “New Trends in Solar Cells”, içinde *Advanced Solar Cell Materials, Technology, Modeling and Simulation*, L. Fara ve M. Yamaguchi, Ed. IGI Global, 2013, ss. 1–21.
- [84] M. R. Mitroi, L. Fara, ve A. G. Moraru, “Organic Solar Cells Modeling and Simulation”, içinde *Advanced Solar Cell Materials, Technology, Modeling and Simulation*, L. Fara ve M. Yamaguchi, Ed. IGI Global, 2013, ss. 120–138.
- [85] T. Eicher ve S. Hauptmann, *The Chemistry of Heterocycles*, 2. baskı. Mörlenbach, Germany: Wiley, 2003.
- [86] G. P. Moss, P. A. S. Smith, ve D. Tavernier, “Glossary of Class Names of Organic Compounds and Reactive Intermediates Based on Structure”, *Pure Appl. Chem.*, c. 67, sayı 8/9, ss. 1307–1375, 1995.
- [87] T. W. G. Solomons, C. B. Fryhle, ve S. A. Snyder, *Organic Chemistry*, 11. baskı. Hoboken, NJ, USA: Wiley, 2013.
- [88] J. D. Hepworth, D. R. Waring, ve M. J. Waring, *Aromatic Chemistry*, c. 13. Exeter, UK: Royal Society of Chemistry, 2002.

- [89] J. A. Joule ve K. Mills, *Heterocyclic Chemistry*, 5. baskı. Singapore: Wiley, 2010.
- [90] A. R. Katritzky, C. A. Ramsden, J. A. Joule, ve V. V. Zhdankin, *Handbook of Heterocyclic Chemistry*, 3. baskı. Elsevier, 2010.
- [91] M. B. Smith, *Organic Chemistry An Acid Base Approach*. CRC Press, 2011.
- [92] V. P. Litvinov, "The Chemistry of Thienothiophenes", *Adv. Heterocycl. Chem.*, c. 90, ss. 125–203, 2006.
- [93] A. Comel, G. Sommen, ve G. Kirsch, "Thienothiophenes: Synthesis and Applications", *Mini. Rev. Org. Chem.*, sayı 1, ss. 367–374, 2004.
- [94] V. P. Litvinov, "The Latest Achievements in Thienothiophene Chemistry", *Russ. Chem. Rev.*, c. 74, sayı 3, ss. 217–248, 2005.
- [95] H. Behringer ve E. Meinetsberger, "1,1',2,2'-Tetrathiafulvalene, II. Thieno[3,2-b]thiophene aus 1,2-Dithiol-Verbindungen; 3H-1,2-Dithiol-3-ylidene (1,2-Dithiol-3-carbene) als mutmaßliche Zwischenstufen", *Liebigs Ann. der Chemie*, c. 1981, sayı 10, ss. 1729–1750, 1981.
- [96] H. Behringer ve E. Meinetsberger, "1,1',2,2'-Tetrathiafulvalene, III. Synthese, Eigenschaften und Reaktionen von 3,3'-Bi(3H-1,2-dithiolyliidenen) (1,1',2,2'-Tetrathiafulvalenen)", *Liebigs Ann. der Chemie*, c. 1981, sayı 11, ss. 1928–1959, 1981.
- [97] H. Behringer ve E. Meinetsberger, "1,1',2,2'-Tetrathiafulvalene, IV1) über die Reaktionen von Cyclopropen(thi)open mit 1,2-Dithiol-Verbindungen: Thieno[3,2-b]thiophene, Thieno[3,2-b]furane, 4H-Furo[3,2-b]pyrrole und 1,2-Dithiol-3-(thi)one sowie andere Schwefelheterocyclen", *Liebigs Ann. der Chemie*, c. 1982, sayı 2, ss. 315–341, 1982.
- [98] S. Gronowitz ve A.-B. Hörndel, *Thiophenes*, sayı 23. Elsevier, 2004.
- [99] A. Schönberg ve M. Mamluk, "Photo-dimerisierung des diphenylcyclopropenthions zu einem thiophenderivat", *Tetrahedron Lett.*, c. 12, sayı 52, ss. 4993–4994, 1971.
- [100] G. A. Sotzing, V. Seshadri, ve F. J. Waller, "Thienothiophenes: From Monomers to Polymers", içinde *Handbook of Conducting Polymers: Conjugated Polymers Processing and Applications*, 3. baskı, T. A. Skotheim ve J. R. Reynolds, Ed. CRC Press, 2007, s. 656.

- [101] M. E. Cinar ve T. Ozturk, “Thienothiophenes, Dithienothiophenes, and Thienoacenes: Syntheses, Oligomers, Polymers, and Properties”, *Chem. Rev.*, c. 115, ss. 3036–3140, 2015.
- [102] D. R. Rutherford, J. K. Stille, C. M. Elliott, ve V. R. Reichert, “Poly(2,5-ethynylene-thiophenediylethynylenes), Related Heteroaromatic Analogues, and Poly(thieno[3,2-b]thiophenes). Synthesis and Thermal and Electrical Properties”, *Macromolecules*, c. 25, sayı 9, ss. 2294–2306, 1992.
- [103] L. S. Fuller, B. Iddon, ve K. A. Smith, “Thienothiophenes Part 2 reactions of thieno[3,2-b] thiophene and its polybromo derivatives”, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, c. 1, ss. 3465–3470, 1997.
- [104] A. W. Faull ve R. Hull, “Some Reactions of Ethyl 2-Anilino-4-oxo-4,5-dihydrothiophen-3-carboxylate”, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, c. 1, ss. 1078–1082, 1981.
- [105] J. I. Tiez, “Thienothiophene-Based Liquid Crystals: Synthesis and Comparative Evaluation of Mesophase Properties”, Kent State University, 2012.
- [106] C. W. Bauschlicher, “A Comparison of the Accuracy of Different Functionals”, *Chem. Phys. Lett.*, c. 246, sayı 1–2, ss. 40–44, 1995.
- [107] T. M. McCormick vd., “Conjugated Polymers: Evaluating DFT Methods for More Accurate Orbital Energy Modeling”, *Macromolecules*, c. 46, sayı 10, ss. 3879–3886, 2013.
- [108] G. Turkoglu, M. E. Cinar, ve T. Ozturk, “Synthesis and Photophysical and Anion-Sensing Properties of Triarylborane-Substituted Cross-Conjugated and Conjugated Thienothiophenes”, *European Journal of Organic Chemistry*, c. 2017, sayı 31. ss. 4552–4561, 2017.
- [109] P. Brogdon vd., “A Computational and Experimental Study of Thieno[3,4-b]thiophene as a Proaromatic π -Bridge in Dye-Sensitized Solar Cells”, *Chem. - A Eur. J.*, c. 22, sayı 2, ss. 694–703, 2016.
- [110] M. E. Cinar, S. T. Cankaya, A. Capan, M. S. Eroglu, ve T. Ozturk, “Thieno[2,3-b]thiophene Based Polymers: Synthesis and Optoelectronic Properties”, *Eur. Polym. J. J.*, c. 104, ss. 72–80, 2018.
- [111] F. Dikcal, M. E. Cinar, ve T. Ozturk, “Fused Thiophenes : An Overview of the

- Computational Investigations”, *Org. Commun.*, c. 10, sayı 2, ss. 56–71, 2017.
- [112] E. B. Sevinis, C. Sahin, M. E. Cinar, M. S. Eroglu, ve T. Ozturk, “Copolymers Possessing Dithienothiophene and Boron for Optoelectronic Applications”, *Polym. Eng. Sci.*, c. 56, sayı 12, ss. 1390–1398, 2016.
- [113] U. Salzner, J. B. Lagowski, P. G. Pickup, ve R. A. Poirier, “Design of Low Band Gap Polymers Employing Density Functional Theory - Hybrid Functionals Ameliorate Band Gap Problem”, *J. Comput. Chem.*, c. 18, sayı 15, ss. 1943–1953, 1997.
- [114] O. Ostroverkhova, “Organic Optoelectronic Materials: Mechanisms and Applications”, *Chem. Rev.*, c. 116, sayı 22, ss. 13279–13412, 2016.
- [115] Y. Zhang, A. Wu, X. Xu, ve Y. Yan, “OPBE: A Promising Density Functional for the Calculation of Nuclear Shielding Constants”, *Chem. Phys. Lett.*, c. 421, sayı 4–6, ss. 383–388, 2006.
- [116] D. Vyprachticky vd., “New Copolymers with Thieno[3,2-b]thiophene or Dithieno[3,2-b:2',3'-d]thiophene Units Possessing Electron-Withdrawing 4-Cyanophenyl Groups: Synthesis and Photophysical, Electrochemical, and Electroluminescent Properties”, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, c. 55, sayı 16, ss. 2629–2638, 2017.
- [117] R. Qian vd., “Charge carrier trapping, recombination and transfer during TiO₂ photocatalysis: An overview”, *Catal. Today*, c. 335, sayı October 2018, ss. 78–90, 2019.
- [118] Y. Xu vd., “Fused Thienobenzene-Thienothiophene Electron Acceptors for Organic Solar Cells”, *J. Energy Chem.*, c. 37, ss. 58–65, 2019.
- [119] ChemAxon Marvin Suite, “Marvin (19.21) was used for drawing, displaying and characterizing chemical structures, substructures and reactions”. ChemAxon (<https://www.chemaxon.com>), 2019.
- [120] M. J. Frisch vd., “Gaussian’16 {R}evision {A}.03”. 2016.
- [121] R. Dennington, T. A. Keith, ve J. M. Millam, “GaussView {V}ersion {6}”. 2016.
- [122] M. Suenaga, “Facio”. 2018.
- [123] A.-R. Allouche, “{Gabedit-A} graphical user interface for computational chemistry softwares”, *J. Comput. Chem.*, c. 32, sayı 1, ss. 174–182, 2011.

- [124] R. S. Mulliken, “Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. II. Overlap Populations, Bond Orders, and Covalent Bond Energies”, *J. Chem. Phys.*, c. 23, sayı 10, ss. 1841–1846, 1955.
- [125] R. Bauernschmitt ve R. Ahlrichs, “Treatment of Electronic Excitations within the Adiabatic Approximation of Time Dependent Density Functional Theory”, *Chem. Phys. Lett.*, c. 256, sayı 4–5, ss. 454–464, 1996.
- [126] C. Van Caillie ve R. D. Amos, “Geometric Derivatives of Excitation Energies Using SCF and DFT”, *Chem. Phys. Lett.*, c. 308, sayı 3–4, ss. 249–255, 1999.
- [127] C. Van Caillie ve R. D. Amos, “Geometric Derivatives of Density Functional Theory Excitation Energies Using Gradient-Corrected Functionals”, *Chem. Phys. Lett.*, c. 317, sayı 1–2, ss. 159–164, 2000.
- [128] S. Hirata ve M. Head-Gordon, “Time-Dependent Density Functional Theory within the Tamm-Dancoff Approximation”, *Chem. Phys. Lett.*, c. 314, sayı 3–4, ss. 291–299, 1999.

EKLER

EK-1: 1 kodlu bileşiklerin çalışılan çözücü fazları için hesaplanmış Mulliken atomik yükleri

1-H				1-F			
Atom	GAZ	CHCl ₃	DMSO	Atom	GAZ	CHCl ₃	DMSO
1-S	0.30	0.29	0.29	1-S	0.29	0.31	0.29
2-S	0.29	0.29	0.29	2-S	0.31	0.29	0.30
3-C	-0.19	-0.19	-0.19	3-C	-0.18	-0.17	-0.18
4-C	-0.18	-0.18	-0.18	4-C	-0.17	-0.18	-0.17
5-C	0.12	0.12	0.12	5-C	0.12	0.12	0.13
6-C	-0.23	-0.24	-0.24	6-C	-0.23	-0.25	-0.24
7-C	-0.18	-0.18	-0.18	7-C	-0.16	-0.18	-0.18
8-C	0.27	0.27	0.27	8-C	0.25	0.28	0.27
9-S	0.30	0.30	0.30	9-S	0.30	0.30	0.29
10-C	-0.17	-0.18	-0.18	10-C	-0.18	-0.18	-0.17
11-C	-0.06	-0.06	-0.06	11-C	-0.06	-0.05	-0.06
12-C	-0.06	-0.05	-0.05	12-C	-0.05	-0.07	-0.05
13-C	-0.12	-0.11	-0.11	13-C	-0.12	-0.11	-0.11
14-C	0.04	0.03	0.03	14-C	0.04	0.04	0.04
15-C	0.36	0.36	0.37	15-C	0.35	0.36	0.36
16-C	0.04	0.04	0.04	16-C	0.03	0.03	0.03
17-C	0.05	0.05	0.05	17-C	0.05	0.05	0.06
18-C	0.09	0.10	0.10	18-C	0.10	0.11	0.11
19-C	0.06	0.07	0.07	19-C	0.06	0.07	0.07
20-O	-0.50	-0.51	-0.52	20-O	-0.50	-0.51	-0.51
21-C	-0.11	-0.11	-0.11	21-C	-0.17	-0.17	-0.16
22-C	-0.08	-0.09	-0.09	22-C	0.31	0.32	0.32
23-C	-0.09	-0.09	-0.09	23-C	0.32	0.32	0.32
24-C	-0.12	-0.12	-0.12	24-C	-0.18	-0.17	-0.17
25-O	-0.49	-0.49	-0.49	25-O	-0.48	-0.50	-0.49
26-C	0.35	0.35	0.35	26-C	0.35	0.36	0.35
27-C	-0.17	-0.18	-0.18	27-C	-0.17	-0.18	-0.18
28-C	-0.14	-0.15	-0.15	28-C	-0.14	-0.14	-0.15
29-C	-0.14	-0.15	-0.15	29-C	-0.14	-0.15	-0.14

EK-1: (Devam) 1 kodlu bileşiklerin çalışılan çözücü fazları için hesaplanmış Mulliken atomik yükleri

30-C	-0.17	-0.18	-0.18	30-C	-0.17	-0.18	-0.18
31-C	0.35	0.35	0.35	31-C	0.36	0.35	0.36
32-O	-0.50	-0.50	-0.50	32-O	-0.49	-0.49	-0.50
33-C	-0.12	-0.12	-0.12	33-C	-0.18	-0.17	-0.17
34-C	-0.09	-0.09	-0.09	34-C	0.31	0.32	0.32
35-C	-0.08	-0.09	-0.09	35-C	0.32	0.32	0.32
36-C	-0.11	-0.11	-0.12	36-C	-0.17	-0.16	-0.16
37-O	-0.48	-0.51	-0.52	37-O	-0.49	-0.51	-0.51
38-C	0.06	0.06	0.06	38-C	0.06	0.07	0.07
39-C	0.09	0.10	0.11	39-C	0.10	0.10	0.11
40-C	0.04	0.04	0.04	40-C	0.05	0.06	0.06
41-C	0.06	0.06	0.06	41-C	0.03	0.03	0.03
42-C	0.35	0.35	0.35	42-C	0.35	0.36	0.36
43-C	-0.04	-0.04	-0.04	43-C	0.04	0.04	0.04
44-C	-0.10	-0.09	-0.09	44-C	-0.12	-0.11	-0.11
45-C	-0.02	-0.03	-0.03	45-C	-0.07	-0.04	-0.06
46-C	-0.08	-0.08	-0.08	46-C	-0.05	-0.05	-0.05
47-C	-0.13	-0.14	-0.15	47-C	-0.18	-0.18	-0.18
48-S	0.30	0.30	0.30	48-S	0.30	0.30	0.30
49-C	0.28	0.28	0.28	49-C	0.28	0.27	0.28
50-C	-0.19	-0.19	-0.19	50-C	-0.18	-0.18	-0.17
51-C	0.13	0.13	0.14	51-C	0.12	0.12	0.12
52-C	-0.24	-0.24	-0.24	52-C	-0.25	-0.25	-0.25
53-C	0.30	0.30	0.30	53-C	0.30	0.31	0.31
54-C	0.30	0.31	0.31	54-N	-0.50	-0.54	-0.55
55-C	-0.33	-0.33	-0.33	55-C	0.30	0.31	0.31
56-N	-0.50	-0.53	-0.53	56-N	-0.50	-0.53	-0.54
57-N	-0.50	-0.54	-0.55	57-C	-0.34	-0.32	-0.32
58-C	-0.17	-0.18	-0.18	58-C	-0.17	-0.18	-0.18
59-C	-0.32	-0.32	-0.32	59-C	-0.18	-0.17	-0.17
60-C	-0.18	-0.18	-0.18	60-C	-0.17	-0.17	-0.17
61-C	-0.17	-0.17	-0.17	61-C	-0.19	-0.19	-0.19
62-C	-0.18	-0.19	-0.19	62-C	-0.26	-0.26	-0.26

EK-1: (Devam) 1 kodlu bileşiklerin çalışılan çözücü fazları için hesaplanmış Mulliken atomik yükleri

63-C	-0.26	-0.26	-0.26	63-C	-0.32	-0.32	-0.32
64-C	-0.18	-0.18	-0.18	64-C	-0.18	-0.18	-0.18
65-C	0.30	0.31	0.32	65-C	-0.17	-0.18	-0.17
66-C	-0.17	-0.17	-0.17	66-C	-0.17	-0.17	-0.17
67-C	0.30	0.31	0.31	67-C	-0.18	-0.19	-0.18
68-C	-0.17	-0.17	-0.17	68-C	-0.26	-0.26	-0.26
69-C	-0.18	-0.19	-0.19	69-C	0.30	0.30	0.31
70-C	-0.26	-0.26	-0.26	70-N	-0.50	-0.52	-0.54
71-N	-0.50	-0.53	-0.54	71-C	0.30	0.31	0.31
72-N	-0.49	-0.52	-0.53	72-N	-0.50	-0.53	-0.55
73-H	0.16	0.16	0.16	73-F	-0.27	-0.27	-0.28
74-H	0.14	0.14	0.14	74-F	-0.27	-0.27	-0.27
75-H	0.13	0.14	0.14	75-F	-0.27	-0.27	-0.27
76-H	0.12	0.13	0.13	76-F	-0.27	-0.27	-0.28
77-H	0.11	0.12	0.13	77-H	0.17	0.16	0.16
78-H	0.11	0.12	0.13	78-H	0.12	0.14	0.15
79-H	0.14	0.13	0.13	79-H	0.13	0.13	0.13
80-H	0.11	0.12	0.12	80-H	0.15	0.15	0.15
81-H	0.12	0.13	0.13	81-H	0.16	0.15	0.15
82-H	0.12	0.13	0.13	82-H	0.10	0.12	0.12
83-H	0.10	0.12	0.12	83-H	0.12	0.13	0.13
84-H	0.13	0.13	0.13	84-H	0.12	0.13	0.13
85-H	0.11	0.12	0.13	85-H	0.11	0.12	0.12
86-H	0.11	0.12	0.13	86-H	0.16	0.15	0.15
87-H	0.12	0.13	0.13	87-H	0.14	0.15	0.15
88-H	0.14	0.15	0.15	88-H	0.13	0.14	0.13
89-H	0.12	0.14	0.14	89-H	0.12	0.14	0.14
90-H	0.12	0.14	0.14	90-H	0.16	0.16	0.16
91-H	0.10	0.10	0.10	91-H	0.10	0.10	0.10
92-H	0.12	0.10	0.10	92-H	0.10	0.10	0.10
93-H	0.10	0.10	0.10	93-H	0.12	0.10	0.10
94-H	0.09	0.09	0.09	94-H	0.09	0.09	0.09
95-H	0.09	0.09	0.09	95-H	0.09	0.09	0.09

EK-1: (Devam) 1 kodlu bileşiklerin çalışılan çözücü fazları için hesaplanmış Mulliken atomik yükleri

96-H	0.10	0.10	0.10	96-H	0.09	0.09	0.09
97-H	0.10	0.10	0.10	97-H	0.11	0.09	0.09
98-H	0.10	0.10	0.10	98-H	0.09	0.10	0.10
99-H	0.09	0.09	0.09	99-H	0.09	0.09	0.09
100-H	0.11	0.10	0.10	100-H	0.10	0.10	0.10
101-H	0.09	0.09	0.09	101-H	0.11	0.11	0.11
102-H	0.10	0.10	0.10	102-H	0.12	0.13	0.13
103-H	0.10	0.10	0.10	103-H	0.11	0.12	0.13
104-H	0.10	0.11	0.11	104-H	0.10	0.11	0.11
105-H	0.12	0.13	0.13	105-H	0.10	0.10	0.10
106-H	0.11	0.12	0.13	106-H	0.10	0.10	0.10
107-H	0.09	0.09	0.09	107-H	0.09	0.09	0.09
108-H	0.09	0.09	0.09	108-H	0.09	0.09	0.09
109-H	0.09	0.09	0.09	109-H	0.09	0.09	0.09
110-H	0.09	0.09	0.09	110-H	0.09	0.09	0.09
111-H	0.09	0.09	0.09	111-H	0.10	0.10	0.09
112-H	0.10	0.10	0.10	112-H	0.09	0.10	0.10
113-H	0.10	0.10	0.10	113-H	0.11	0.11	0.11
114-H	0.11	0.11	0.11	114-H	0.10	0.10	0.10
115-H	0.12	0.12	0.13	115-H	0.13	0.13	0.13
116-H	0.11	0.12	0.13	116-H	0.11	0.12	0.13

EK-2: 2 kodlu bileşiklerin çalışılan çözücü fazları için hesaplanmış Mulliken atomik yükleri

2-H				2-F			
Atom	GAZ	CHCl ₃	DMSO	Atom	GAZ	CHCl ₃	DMSO
1-S	0.29	0.29	0.29	1-S	0.28	0.29	0.30
2-S	0.29	0.31	0.32	2-S	0.38	0.32	0.32
3-C	-0.16	-0.17	-0.18	3-C	-0.18	-0.18	-0.18
4-C	-0.17	-0.16	-0.16	4-C	-0.18	-0.16	-0.16
5-C	0.11	0.11	0.11	5-C	0.13	0.12	0.12
6-C	-0.28	-0.28	-0.28	6-C	-0.35	-0.29	-0.29
7-C	0.38	0.38	0.38	7-C	0.38	0.34	0.34
8-C	0.28	0.27	0.27	8-C	0.26	0.28	0.28
9-O	-0.48	-0.49	-0.49	9-O	-0.48	-0.47	-0.48
10-C	0.32	0.33	0.33	10-C	0.35	0.33	0.33
11-C	-0.11	-0.11	-0.11	11-C	-0.14	-0.12	-0.11
12-C	-0.17	-0.17	-0.17	12-C	-0.12	-0.15	-0.15
13-C	-0.21	-0.20	-0.20	13-C	-0.17	-0.17	-0.16
14-C	0.04	0.04	0.04	14-C	0.03	0.03	0.03
15-C	0.36	0.36	0.36	15-C	0.36	0.37	0.37
16-C	0.03	0.04	0.04	16-C	0.02	0.03	0.03
17-C	0.05	0.05	0.05	17-C	0.05	0.05	0.06
18-C	0.09	0.10	0.11	18-C	0.10	0.11	0.11
19-C	0.06	0.06	0.06	19-C	0.06	0.07	0.07
20-O	-0.50	-0.52	-0.52	20-O	-0.47	-0.50	-0.51
21-C	-0.11	-0.12	-0.12	21-C	-0.17	-0.17	-0.17
22-C	-0.08	-0.09	-0.09	22-C	0.31	0.32	0.32
23-C	-0.09	-0.09	-0.10	23-C	0.31	0.32	0.32
24-C	-0.12	-0.12	-0.12	24-C	-0.18	-0.17	-0.17
25-O	-0.48	-0.49	-0.49	25-O	-0.49	-0.49	-0.49
26-C	0.36	0.36	0.35	26-C	0.35	0.35	0.35
27-C	-0.16	-0.18	-0.18	27-C	-0.16	-0.18	-0.18
28-C	-0.14	-0.15	-0.15	28-C	-0.14	-0.15	-0.15
29-C	-0.15	-0.14	-0.14	29-C	-0.13	-0.13	-0.13
30-C	-0.17	-0.18	-0.18	30-C	-0.18	-0.18	-0.18
31-C	0.34	0.36	0.36	31-C	0.38	0.36	0.36

EK-2: (Devam) 2 kodlu bileşiklerin çalışılan çözücü fazları için hesaplanmış Mulliken atomik yükleri

32-O	-0.48	-0.50	-0.51	32-O	-0.49	-0.50	-0.50
33-C	-0.13	-0.13	-0.13	33-C	-0.19	-0.18	-0.17
34-C	-0.09	-0.09	-0.09	34-C	0.31	0.32	0.32
35-C	-0.09	-0.09	-0.09	35-C	0.31	0.32	0.32
36-C	-0.11	-0.12	-0.12	36-C	-0.17	-0.17	-0.17
37-O	-0.48	-0.51	-0.52	37-O	-0.48	-0.51	-0.52
38-C	0.08	0.07	0.07	38-C	0.07	0.07	0.07
39-C	0.11	0.11	0.11	39-C	0.11	0.12	0.12
40-C	0.04	0.04	0.04	40-C	0.04	0.04	0.04
41-C	0.05	0.06	0.06	41-C	0.05	0.05	0.05
42-C	0.34	0.35	0.35	42-C	0.34	0.35	0.35
43-C	-0.02	-0.02	-0.02	43-C	-0.02	-0.02	-0.02
44-C	-0.16	-0.16	-0.16	44-C	-0.16	-0.16	-0.16
45-C	-0.15	-0.15	-0.15	45-C	-0.15	-0.15	-0.15
46-C	-0.12	-0.12	-0.12	46-C	-0.12	-0.12	-0.11
47-C	0.36	0.35	0.35	47-C	0.36	0.35	0.35
48-O	-0.49	-0.51	-0.51	48-O	-0.51	-0.51	-0.51
49-C	0.28	0.30	0.30	49-C	0.30	0.29	0.29
50-C	0.37	0.37	0.37	50-C	0.37	0.37	0.37
51-C	0.11	0.11	0.11	51-C	0.10	0.11	0.11
52-C	-0.27	-0.30	-0.30	52-C	-0.30	-0.30	-0.31
53-C	0.31	0.32	0.32	53-C	0.31	0.31	0.30
54-C	0.30	0.31	0.31	54-F	-0.27	-0.28	-0.28
55-C	-0.32	-0.32	-0.32	55-C	0.30	0.31	0.31
56-N	-0.51	-0.54	-0.55	56-F	-0.27	-0.28	-0.28
57-N	-0.51	-0.54	-0.55	57-C	-0.32	-0.33	-0.33
58-C	-0.17	-0.18	-0.18	58-F	-0.27	-0.27	-0.28
59-C	-0.32	-0.32	-0.32	59-F	-0.27	-0.27	-0.28
60-C	-0.17	-0.17	-0.17	60-N	-0.51	-0.53	-0.54
61-C	-0.17	-0.17	-0.17	61-N	-0.50	-0.54	-0.55
62-C	-0.19	-0.18	-0.18	62-C	-0.18	-0.18	-0.18
63-C	-0.26	-0.26	-0.27	63-C	-0.32	-0.32	-0.32
64-C	-0.18	-0.18	-0.18	64-C	-0.17	-0.17	-0.17

EK-2: (Devam) 2 kodlu bileşiklerin çalışılan çözücü fazları için hesaplanmış Mulliken atomik yükleri

65-C	0.31	0.32	0.32	65-C	-0.18	-0.18	-0.18
66-C	-0.17	-0.17	-0.17	66-C	-0.19	-0.18	-0.18
67-C	0.30	0.31	0.31	67-C	-0.26	-0.27	-0.27
68-C	-0.18	-0.18	-0.18	68-C	-0.18	-0.18	-0.18
69-C	-0.19	-0.19	-0.19	69-C	0.32	0.32	0.32
70-C	-0.25	-0.26	-0.26	70-C	-0.17	-0.17	-0.17
71-N	-0.51	-0.54	-0.55	71-C	0.30	0.31	0.31
72-N	-0.50	-0.53	-0.54	72-C	-0.17	-0.18	-0.18
73-H	0.16	0.16	0.16	73-C	-0.19	-0.18	-0.18
74-H	0.13	0.15	0.15	74-C	-0.29	-0.27	-0.27
75-H	0.15	0.15	0.14	75-N	-0.52	-0.54	-0.55
76-H	0.12	0.12	0.13	76-N	-0.50	-0.53	-0.54
77-H	0.10	0.12	0.13	77-H	0.14	0.15	0.15
78-H	0.11	0.12	0.13	78-H	0.13	0.15	0.15
79-H	0.14	0.13	0.13	79-H	0.13	0.14	0.14
80-H	0.10	0.12	0.12	80-H	0.14	0.15	0.15
81-H	0.11	0.13	0.13	81-H	0.16	0.15	0.15
82-H	0.12	0.13	0.13	82-H	0.10	0.12	0.12
83-H	0.10	0.12	0.12	83-H	0.12	0.13	0.13
84-H	0.13	0.13	0.13	84-H	0.11	0.13	0.13
85-H	0.11	0.12	0.13	85-H	0.10	0.12	0.12
86-H	0.10	0.12	0.13	86-H	0.15	0.15	0.15
87-H	0.12	0.13	0.13	87-H	0.14	0.15	0.15
88-H	0.14	0.15	0.15	88-H	0.14	0.15	0.15
89-H	0.13	0.15	0.15	89-H	0.13	0.15	0.16
90-H	0.13	0.15	0.15	90-H	0.13	0.15	0.16
91-H	0.10	0.10	0.10	91-H	0.10	0.10	0.10
92-H	0.10	0.10	0.10	92-H	0.10	0.10	0.10
93-H	0.10	0.10	0.10	93-H	0.10	0.10	0.10
94-H	0.09	0.09	0.09	94-H	0.09	0.09	0.09
95-H	0.09	0.09	0.09	95-H	0.09	0.09	0.09
96-H	0.10	0.10	0.10	96-H	0.10	0.10	0.10
97-H	0.10	0.10	0.10	97-H	0.11	0.11	0.11

EK-2: (Devam) 2 kodlu bileşiklerin çalışılan çözücü fazları için hesaplanmış Mulliken atomik yükleri

98-H	0.10	0.10	0.10	98-H	0.10	0.10	0.10
99-H	0.09	0.09	0.09	99-H	0.09	0.09	0.09
100-H	0.09	0.09	0.09	100-H	0.08	0.09	0.09
101-H	0.10	0.10	0.10	101-H	0.09	0.09	0.09
102-H	0.09	0.09	0.09	102-H	0.10	0.10	0.10
103-H	0.11	0.11	0.10	103-H	0.10	0.10	0.10
104-H	0.09	0.10	0.10	104-H	0.10	0.10	0.10
105-H	0.13	0.13	0.13	105-H	0.13	0.12	0.12
106-H	0.12	0.12	0.12	106-H	0.11	0.12	0.13
107-H	0.09	0.09	0.09	107-H	0.09	0.09	0.09
108-H	0.09	0.09	0.09	108-H	0.09	0.09	0.09
109-H	0.09	0.09	0.09	109-H	0.09	0.09	0.09
110-H	0.09	0.09	0.09	110-H	0.09	0.09	0.09
111-H	0.09	0.10	0.10	111-H	0.10	0.10	0.10
112-H	0.09	0.09	0.10	112-H	0.09	0.09	0.10
113-H	0.10	0.11	0.11	113-H	0.10	0.10	0.10
114-H	0.11	0.10	0.11	114-H	0.10	0.10	0.10
115-H	0.12	0.13	0.13	115-H	0.14	0.13	0.13
116-H	0.12	0.13	0.13	116-H	0.15	0.13	0.13

EK-3: 3 kodlu bileşiklerin çalışılan çözücü fazları için hesaplanmış Mulliken atomik yükleri

3-H				3-F			
Atom	GAZ	CHCl ₃	DMSO	Atom	GAZ	CHCl ₃	DMSO
1-S	0.30	0.30	0.31	1-S	0.30	0.30	0.31
2-S	0.29	0.30	0.31	2-S	0.30	0.30	0.31
3-C	-0.18	-0.18	-0.17	3-C	-0.18	-0.17	-0.17
4-C	-0.18	-0.18	-0.17	4-C	-0.18	-0.17	-0.17
5-C	0.38	0.39	0.40	5-C	0.38	0.39	0.40
6-C	-0.21	-0.22	-0.22	6-C	-0.21	-0.22	-0.21
7-C	-0.16	-0.16	-0.16	7-C	-0.16	-0.16	-0.15
8-O	-0.54	-0.54	-0.54	8-O	-0.54	-0.54	-0.54
9-S	0.29	0.28	0.28	9-S	0.29	0.28	0.28
10-C	-0.18	-0.18	-0.18	10-C	-0.18	-0.18	-0.18
11-C	-0.06	-0.06	-0.06	11-C	-0.06	-0.06	-0.06
12-C	-0.07	-0.07	-0.07	12-C	-0.07	-0.07	-0.07
13-C	-0.12	-0.12	-0.11	13-C	-0.12	-0.11	-0.11
14-C	0.04	0.04	0.03	14-C	0.04	0.04	0.04
15-C	0.35	0.36	0.36	15-C	0.35	0.36	0.36
16-C	0.03	0.04	0.04	16-C	0.03	0.03	0.03
17-C	0.05	0.05	0.05	17-C	0.05	0.05	0.06
18-C	0.10	0.10	0.11	18-C	0.10	0.11	0.11
19-C	0.06	0.06	0.06	19-C	0.06	0.06	0.06
20-O	-0.50	-0.52	-0.52	20-O	-0.50	-0.51	-0.52
21-C	-0.11	-0.12	-0.12	21-C	-0.17	-0.17	-0.17
22-C	-0.08	-0.09	-0.09	22-C	0.32	0.32	0.32
23-C	-0.09	-0.09	-0.10	23-C	0.31	0.32	0.32
24-C	-0.12	-0.12	-0.12	24-C	-0.18	-0.17	-0.17
25-C	-0.12	-0.12	-0.12	25-C	-0.18	-0.17	-0.17
26-C	-0.09	-0.09	-0.10	26-C	0.31	0.32	0.32
27-C	-0.08	-0.09	-0.09	27-C	0.32	0.32	0.32
28-C	-0.11	-0.12	-0.12	28-C	-0.17	-0.17	-0.17
29-O	-0.50	-0.52	-0.52	29-O	-0.50	-0.51	-0.52
30-C	0.06	0.06	0.06	30-C	0.06	0.06	0.06
31-C	0.10	0.10	0.10	31-C	0.10	0.11	0.11

EK-3: (Devam) 3 kodlu bileşiklerin çalışılan çözücü fazları için hesaplanmış Mulliken atomik yükleri

32-C	0.05	0.05	0.05	32-C	0.05	0.05	0.06
33-C	0.03	0.04	0.04	33-C	0.03	0.03	0.03
34-C	0.35	0.36	0.36	34-C	0.35	0.36	0.36
35-C	0.04	0.04	0.03	35-C	0.04	0.04	0.04
36-C	-0.12	-0.12	-0.11	36-C	-0.12	-0.11	-0.11
37-C	-0.07	-0.07	-0.07	37-C	-0.07	-0.07	-0.07
38-C	-0.06	-0.06	-0.06	38-C	-0.06	-0.06	-0.06
39-C	-0.18	-0.18	-0.18	39-C	-0.18	-0.18	-0.18
40-S	0.29	0.28	0.28	40-S	0.29	0.28	0.28
41-O	-0.54	-0.54	-0.54	41-O	-0.53	-0.53	-0.53
42-C	-0.16	-0.16	-0.16	42-C	-0.16	-0.16	-0.16
43-C	0.38	0.39	0.40	43-C	0.38	0.40	0.40
44-C	-0.21	-0.22	-0.22	44-C	-0.21	-0.22	-0.22
45-C	0.30	0.30	0.30	45-C	0.30	0.31	0.31
46-C	0.30	0.31	0.31	46-F	-0.27	-0.27	-0.28
47-C	-0.32	-0.32	-0.32	47-C	0.30	0.31	0.31
48-N	-0.51	-0.53	-0.54	48-F	-0.27	-0.28	-0.28
49-N	-0.51	-0.54	-0.55	49-C	-0.32	-0.32	-0.33
50-C	-0.18	-0.18	-0.18	50-F	-0.27	-0.27	-0.28
51-C	-0.32	-0.32	-0.33	51-F	-0.27	-0.28	-0.28
52-C	-0.17	-0.17	-0.17	52-N	-0.50	-0.53	-0.54
53-C	-0.19	-0.19	-0.19	53-N	-0.50	-0.54	-0.55
54-C	-0.21	-0.22	-0.22	54-C	-0.18	-0.18	-0.18
55-C	0.04	0.03	0.03	55-C	-0.32	-0.32	-0.32
56-C	-0.18	-0.18	-0.18	56-C	-0.17	-0.17	-0.17
57-C	0.30	0.31	0.31	57-C	-0.19	-0.19	-0.19
58-C	-0.17	-0.17	-0.17	58-C	-0.22	-0.22	-0.22
59-C	0.30	0.31	0.30	59-C	0.04	0.03	0.03
60-C	-0.19	-0.19	-0.19	60-C	-0.18	-0.18	-0.18
61-C	-0.22	-0.22	-0.22	61-C	0.30	0.31	0.31
62-C	0.04	0.04	0.03	62-C	-0.17	-0.17	-0.17
63-N	-0.51	-0.54	-0.55	63-C	0.30	0.31	0.31
64-N	-0.51	-0.54	-0.54	64-C	-0.18	-0.18	-0.18

EK-3: (Devam) 3 kodlu bileşiklerin çalışılan çözücü fazları için hesaplanmış Mulliken atomik yükleri

65-H	0.16	0.16	0.15	65-C	-0.21	-0.22	-0.22
66-H	0.13	0.14	0.14	66-C	0.03	0.02	0.02
67-H	0.12	0.13	0.13	67-N	-0.50	-0.54	-0.55
68-H	0.12	0.12	0.12	68-N	-0.50	-0.53	-0.54
69-H	0.10	0.12	0.13	69-H	0.16	0.16	0.16
70-H	0.11	0.12	0.13	70-H	0.13	0.14	0.15
71-H	0.14	0.13	0.13	71-H	0.12	0.13	0.13
72-H	0.14	0.13	0.13	72-H	0.14	0.15	0.15
73-H	0.11	0.12	0.13	73-H	0.16	0.15	0.15
74-H	0.10	0.12	0.13	74-H	0.16	0.15	0.15
75-H	0.12	0.12	0.12	75-H	0.14	0.15	0.15
76-H	0.12	0.12	0.13	76-H	0.12	0.12	0.13
77-H	0.13	0.14	0.14	77-H	0.13	0.14	0.15
78-H	0.16	0.16	0.15	78-H	0.16	0.16	0.16
79-H	0.10	0.10	0.10	79-H	0.11	0.10	0.10
80-H	0.10	0.10	0.10	80-H	0.11	0.11	0.10
81-H	0.10	0.10	0.10	81-H	0.10	0.10	0.10
82-H	0.10	0.10	0.10	82-H	0.10	0.10	0.10
83-H	0.10	0.10	0.10	83-H	0.10	0.10	0.10
84-H	0.10	0.10	0.10	84-H	0.10	0.10	0.10
85-H	0.11	0.11	0.10	85-H	0.10	0.10	0.10
86-H	0.11	0.10	0.10	86-H	0.10	0.10	0.10
87-H	0.09	0.09	0.09	87-H	0.09	0.10	0.10
88-H	0.09	0.09	0.09	88-H	0.09	0.10	0.10
89-H	0.10	0.10	0.10	89-H	0.11	0.11	0.11
90-H	0.10	0.10	0.10	90-H	0.10	0.10	0.10
91-H	0.12	0.12	0.12	91-H	0.11	0.12	0.12
92-H	0.12	0.12	0.12	92-H	0.12	0.12	0.12
93-H	0.12	0.14	0.14	93-H	0.12	0.14	0.14
94-H	0.12	0.14	0.14	94-H	0.13	0.14	0.14
95-H	0.09	0.10	0.10	95-H	0.10	0.09	0.09
96-H	0.10	0.10	0.10	96-H	0.09	0.09	0.09
97-H	0.09	0.10	0.10	97-H	0.09	0.09	0.09

EK-3: (Devam) 3 kodlu bileşiklerin çalışılan çözücü fazları için hesaplanmış Mulliken atomik yükleri

98-H	0.09	0.10	0.10	98-H	0.09	0.09	0.09
99-H	0.10	0.11	0.11	99-H	0.11	0.11	0.11
100-H	0.10	0.10	0.10	100-H	0.09	0.10	0.10
101-H	0.11	0.12	0.12	101-H	0.12	0.12	0.12
102-H	0.11	0.12	0.12	102-H	0.11	0.12	0.12
103-H	0.12	0.14	0.14	103-H	0.13	0.14	0.14
104-H	0.13	0.14	0.14	104-H	0.13	0.14	0.14



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Uğur ÖNER
Yabancı Dil : İngilizce
Doğum Yeri ve Yılı : Eskişehir / 1988
E-Posta : ugur.oner@windowslive.com

Eğitim ve Mesleki Geçmiş

- 2020, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kimya ABD, Organik Kimya Tezli Yüksek Lisans
- 2018, Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Kısmi Zamanlı Öğrenci İşçi
- 2017, Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü
- 2009, Kocaeli Üniversitesi, Köseköy MYO, Fermantasyon Bölümü
- 2008, Zübeyde Hanım Kadın Doğum ve Çocuk Hastalıkları Hastanesi, Hematoloji Laboratuvarı, Stajyer
- 2005, H. Süleyman Çakır Lisesi, Eskişehir

Kongre ve Seminerler

- 2018, 4th Organic Chemistry Congress with International Participation, Antalya, TR, Poster Sunumu

Sertifikalar

- 2011, ISO 9001:2008 Kalite Yönetim Sistemleri, CPA Danışmanlık, Eskişehir
- 2011, ISO 9001:2008 İç Tetkikçi, CPA Danışmanlık, Eskişehir
- 2011, ISO 22000 Gıda Güvenliği Yönetim Sistemleri, CPA Danışmanlık, Eskişehir
- 2011, OHSAS 18001 İş Sağlığı ve Güvenliği, CPA Danışmanlık, Eskişehir
- 2011, Stratejik Yönetim, CPA Danışmanlık, Eskişehir
- 2010, MS Office 2007, BilgeAdam