



**BAZI İMİN TÜREVİ MOLEKÜLLERİN SPEKTROSKOPİK, YAPISAL,
ELEKTRONİK VE FOTOVOLTAİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Melike AYAZ

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2024

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Melike AYAZ

19/07/2024

BAZI İMİN TÜREVİ MOLEKÜLLERİN SPEKTROSKOPİK, YAPISAL, ELEKTRONİK VE FOTOVOLTAİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

(Doktora Tezi)

Melike AYAZ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2024

ÖZET

Bu tez, yeni sentez moleküller (E)-N,N- dimetil-4-((piridin-2-ilmetilen)amino)anilin (Molekül 5), (E)-N,N- dimetil-4-((piridin-4-ilmetilen)amino)anilin (Molekül 6) ve (E)-N,N-dimetil-4-((piridin-3-ilmetilen)amino)anilin (Molekül 7) deneysel, teorik ve mikrobiyolojik yönlerini içeren kapsamlı bir araştırmayı sunmaktadır. Bu yeni bileşiklerin sentezi mikrodalga yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiş ve FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR elemental analiz teknikleri ile yapıları karakterize edilmiştir. Teorik araştırmalarda, torsiyonel bariyer analizi, taban durum geometrisi ve 5, 6 ve 7 numaralı moleküller için Fourier Transform Kızılötesi spektrumları (FT-IR) ve Nükleer Manyetik Rezonans spektrumları (NMR) Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) hesaplamaları kullanılarak hesaplanmıştır. Torsiyonel bariyeri taramasından elde edilen konformerlerin optimizasyonu B3LYP/6-31G(d,p) seviyesinde gerçekleştirilirken, en kararlı konformerlerin harmonik titreşim frekansları, potansiyel enerji dağılımı (PED), kızılötesi yoğunlukları ve NMR kimyasal kaymalarını içeren ileri analizler B3LYP/6-311 ++ G(d,p) yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Teorik modelleri doğrulamak için teorik olarak tahmin edilen spektral veriler ile deneysel sonuçlar arasında karşılaştırmalı bir analiz gerçekleştirilmiştir. Ayrıca boya moleküllerinin spektroskopik, elektiriksel ve fotovoltaiik özellikleri, HOMO-LUMO enerji seviyeleri, elektron enjeksiyonu ve boya yenilenme süreçleri boya duyar güneş pillerinde (DSSC) potansiyel kullanımı açısından araştırılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin antimikrobiyal değerlendirmesi çeşitli mikrobiyal suşlara karşı yapılmıştır. Moleküller 5, 6 ve 7'nin antimikrobiyal etkinliği, seçilen bakteri ve mayalara karşı minimum inhibitör konsantrasyon (MIC) ve difüzyon yöntemleri ile değerlendirilmiştir. Özellikle, Molekül 7 hem bakteri hem de mayaya karşı en yüksek aktiviteyi sergilerken, Molekül 5 orta düzeyde antimikrobiyal aktivite göstermiştir. Molekül 6 (özellikle *S. aureus* ve *C. albicans*'a karşı) ve 7, 1,95 ila 7,81 µg/mL (*P. aeruginosa* ve *E. coli*'ye karşı) arasında değişen oldukça yüksek minimum inhibe edici konsantrasyon sergilemiştir. İnhibisyon bölgesi değerleri açısından, 6 ve 7 numaralı bileşikler, *L. monocytogenes* ve *S. thyphimurium* hariç olmak üzere, çeşitli bakterilere karşı 10-20 mm aralığında değerler göstermiştir.

Bilim Kodu : 20223

Anahtar Kelimeler : DSSC, DFT, fotovoltaiik parametreler, elektronik özellikler

Sayfa Adedi : 128

Danışman : Prof. Dr. Yusuf ERDOĞDU

THE INVESTIGATION OF SPECTROSCOPIC, STRUCTURAL, ELECTRONIC, AND PHOTOVOLTAIC PROPERTIES OF SOME IMINE DERIVATIVE MOLECULES

(Ph. D. Thesis)

Melike AYAZ

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2024

ABSTRACT

This thesis presents a comprehensive investigation encompassing experimental, theoretical, and microbiological aspects of the novel molecules (E)-N,N-dimethyl-4-((pyridine-2-ylmethylene)amino)aniline (Compound 5), (E)-N,N-dimethyl-4-((pyridine-4-ylmethylene)amino)aniline (Compound 6), and (E)-N,N-dimethyl-4-((pyridine-3-ylmethylene)amino)aniline (Compound 7). The synthesis of these novel compounds was achieved utilizing the microwave method, followed by structural characterization through a combination of analytical techniques including FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, and elemental analysis methodologies. The theoretical investigations delved into various aspects such as torsional barriers analysis, ground state structure determination, as well as the computation of Fourier Transform Infrared spectra (FT-IR) and Nuclear Magnetic Resonance spectra (NMR) for compounds 5, 6, and 7 using Density Functional Theory (DFT) calculations. The optimization of conformers derived from torsional barrier scanning was conducted at the B3LYP/6-31G(d,p) level, while further analysis involving harmonic vibrational frequencies, potential energy distribution (PED), infrared intensities, and NMR chemical shifts of the most stable conformers was performed utilizing the B3LYP/6-311++G(d,p) method. A comparative analysis between the theoretically predicted spectral data and the experimental results was carried out to validate the theoretical models. In addition, the spectroscopic, electrical, and photovoltaic properties of the dye molecules, their HOMO-LUMO energy levels, electron injection, and dye regeneration processes were investigated in terms of their potential use in DSSCs. The antimicrobial evaluation of the synthesized compounds was conducted against a variety of microbial strains. The antimicrobial efficacy of compounds 5, 6, and 7 was assessed through minimum inhibitory concentration (MIC) and diffusion methods against selected bacteria and yeast. Notably, compound 7 exhibited the highest activity against both bacteria and yeast, whereas compound 5 demonstrated moderate antimicrobial activity. Compounds 6 (specifically against *S.aureus* and *C.albicans*) and 7 displayed considerably high minimum inhibitory concentrations, ranging from 1.95 to 7.81 µg/mL (against *P.aeruginosa* and *E.coli*). In terms of zone of inhibition values, compounds 6 and 7 exhibited values within the range of 10–20 mm against various bacteria, with the exception of *L.monocytogenes* and *S.thyphimurium*.

Science Code : 20223

Key Words : DSSC, DFT, photovoltaic parameters, electronic properties

Page Number : 128

Supervisor : Prof. Dr. Yusuf ERDOĞDU

TEŞEKKÜR

Öncelikle, sayın Prof. Dr. Yusuf ERDOĞDU'ya tez çalışmamın danışmanı olarak beni yönlendirip desteklediği için teşekkür ederim. Sizin rehberliğinizde yürüttüğüm bu çalışma, verimli ve başarılı bir şekilde ilerledi.

Ayrıca, Çankırı Karatekin Üniversitesi Rektörü Sayın Prof. Dr. Harun ÇİFTÇİ'ye, araştırmalarımın gerçekleştirilmesi, tez çalışmamın ilerlemesi ve başarılı bir şekilde tamamlanması için sundukları destekten dolayı içtenlikle teşekkür ederim.

Sevgili eşim Abdullah AYAZ'a ve çocuklarım Betül, İsmail ve Azra'ya sonsuz sevgileri, destekleri, anlayışları ve sabırları için teşekkür ederim. Onların moral verici sözlerinin bana verdiği motivasyon, bu çalışma sürecinde benim için büyük bir güç kaynağı ve akademik yolculuğumda büyük destek oldu.

Son olarak, değerli arkadaşım Dudu ATALAY AKTÜRK'e samimi desteği ve cesaret verici sözleri için teşekkür etmek istiyorum. Onun dostluğu ve desteği, zorlu anlarda bile her zaman yanımdaydı. Hepinize içtenlikle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK BİLGİLER	5
2.1. Schiff Bazları ve Özellikleri.....	5
2.2. Piridin.....	7
2.3. Boya Duyarlı Güneş Pilleri (DSSC)	10
2.3.1. DSSC'lerin çalışma prensibi	15
2.3.2. Mezogözenekli oksit filmler: Titanyum dioksit.....	16
2.3.3. Redoks elektrolit sistemi	18
2.3.4. Çalışan ve karşıt elektrot.....	18
2.3.5. Duyarlaştırıcı boya	19
2.3.6. Boyanın özellikleri.....	20
2.4. Elektromanyetik Dalgalar	20
2.5. Moleküler Spektroskopisi	23
2.5.1. Kırmızı-altı spektroskopisi.....	26
2.5.2. Mor ötesi ve görünür bölge (UV-Vis) spektroskopisi	28
2.5.3. Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi.....	30
2.6. Moleküler Orbital Teorisi	31

	Sayfa
2.6.1. Kuantum kimyasal hesaplamalar	32
2.6.2. Moleküler mekanik yöntemler	34
2.6.3. Elektronik yapı yöntemleri: Bağımsız parçacık modelleri	37
2.6.4. Born- oppenheimer yaklaşıklığı	40
2.7. Temel Setler	41
2.8. Fonksiyonellere Genel Bakış	47
2.8.1. Değişim-korelasyon fonksiyonelleri	47
2.8.2. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonel teorisi	48
2.8.3. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA)	49
2.9. Geometrik Optimizasyon	49
2.9.1. Gradyent (kuvvet) metodu	50
2.9.2. Steepest descent metodu	53
2.9.3. Newton–Raphson metodu	54
3. MATERYAL VE YÖNTEM	57
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	61
4.1. Sentezlenen Moleküllerin Spektral Verileri ve Fiziksel Özellikleri	61
4.2. Torsiyonel Bariyer Analizi Ve Moleküler Yapı	63
4.3. Titreşim Spektroskopisi	71
4.4. NMR Spektroskopisi	76
4.5. Moleküler Orbital Analizi	81
4.6. Doğrusal Olmayan Optik Özellikler (NLO)	85
4.7. Moleküler Elektrostatik Potansiyel Haritaları	89
4.8. İndirgenmiş Yoğunluk Gradyanı	90
4.9. Elektron Lokalizasyon Fonksiyonu	92
4.10. Sentezlenen Bileşiklerin Antimikrobiyal Değerlendirmesi	93
4.11. Moleküler Yerleştirme	94

	Sayfa
4.12. Fotovoltaik Parametreler	96
4.12.1. Moleküler yapı ve dipol moment	97
4.12.2. UV-Vis spektrumları	98
4.12.3. Enerji seviyeleri ve enerji boşlukları	102
4.12.4. Moleküler orbitaller	104
4.12.5. İyonlaşma potansiyeli, elektron ilgisi ve elektrofiliklik	105
4.12.6. Reorganizasyon enerjisi	107
4.12.7. Molekül içi yük transferi	107
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	111
KAYNAKLAR	115
ÖZGEÇMİŞ	127

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. EM spektrumun bölgeleri ve karşılık gelen frekans, dalga boyu değerleri	24
Çizelge 4.1. Molekül 5'nin torsiyonel bariyer sonuçları. Torsiyonel bariyer hesaplamaları B3LYP/6-31G(d,p) teori seviyesinde yapılmıştır.....	66
Çizelge 4.2. Molekül 6'nın torsiyonel bariyer sonuçları. Torsiyonel bariyer hesaplamaları B3LYP/6-31G(d,p) teori seviyesinde yapılmıştır.....	66
Çizelge 4.3. Molekül 7'nin torsiyonel bariyer sonuçları. Torsiyonel bariyer hesaplamaları B3LYP/6-31G(d,p) teori seviyesinde yapılmıştır.....	67
Çizelge 4.4. Moleküller 5, 6 ve 7'nin optimize edilmiş geometrik parametreleri.....	68
Çizelge 4.5. Molekül 5 için B3LYP/ 6-311++G(d,p) ile hesaplanmış deneysel ve teorik titreşim dalga numarası	73
Çizelge 4.6. Molekül 6 için B3LYP/ 6-311++G(d,p) ile hesaplanmış deneysel ve teorik titreşim dalga numarası	74
Çizelge 4.7. Molekül 7 için B3LYP/ 6-311++G(d,p) ile hesaplanmış deneysel ve teorik titreşim dalga numarası	75
Çizelge 4.8. ¹ H ve ¹³ C çekirdekleri için deneysel ve hesaplanan kimyasal kayma değerleri	80
Çizelge 4.9. Molekül 5, 6 ve 7 için HOMO, LUMO HOMO-LUMO enerji aralığı ve seçilmiş moleküler özellikler	84
Çizelge 4.10. Molekül 5, 6 ve 7'nin teorik olarak hesaplanan lineer olmayan optik özellikleri	89
Çizelge 4.11. Molekül 5, 6 ve 7'nin antimikrobiyal ve antifungal değerlendirmesi. MIC (µg/ml) değerleri ve inhibisyon bölgesi çapı (mm).....	94
Çizelge 4.12. 4QGG protein ile yerleştirme yapılmış moleküllerin docking parametreleri	95
Çizelge 4.13. İncelenen moleküllerin elektron enjeksiyon serbest enerjisi ΔG^{inject} ve reorganizasyon enerjisi ΔG_{reg}	96
Çizelge 4.14. İncelenen moleküllerin bazı dihedral açıları ve taban durum ve uyarılmış durum dipol momentleri	98
Çizelge 4.15. Moleküllerin UV-Vis spektral verileri.....	102
Çizelge 4.16. İncelenen moleküllerin HOMO (E_{HOMO}) ve LUMO (E_{LUMO}) enerjileri...	103

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.17. Bu çalışmada incelenen moleküllerin IP, EA ve η değerleri.....	106
Çizelge 4.18. Boşlukların reorganizasyon enerjisi Δh , elektronların reorganizasyon enerjisi Δe ve incelenen moleküllerin toplam reorganizasyon enerjileri Δ_{toplam}	107
Çizelge 4.19. Araştırılan moleküllerin B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle hesaplanan ICT parametreleri.....	108
Çizelge 4.20. ^a CDDM, ^b Boşluk ve elektron dağılım haritaları, $C_{\text{hole}}/C_{\text{ele}}$, cD, dSr fonksiyon haritaları.....	110



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Bir Schiff bazının genel yapısı (R_1 , R_2 ve/veya R_3 =alkil veya aril)	5
Şekil 2.2. Schiff bazı (İmin) genel sentez şeması	7
Şekil 2.3. Piridinin moleküler yapısı.....	8
Şekil 2.4. Boya duyarlı güneş pilinin genel yapısının gösterimi	14
Şekil 2.5. DSSC'nin temel çalışma mekanizması	15
Şekil 2.6. Elektromanyetik dalganın gösterimi (Yurdakul, 2010).....	22
Şekil 2.7. UV-Vis bölgesine karşılık gelen elektromanyetik tayf gösterimi	23
Şekil 2.8. İki atomlu bir molekül için titreşim, dönü ve elektronik geçişler gösterilmektedir.....	26
Şekil 2.9. UV-Vis spektroskopisinde geçiş türleri.....	30
Şekil 2.10. Temel kuvvet enerji ifadelerinin gösterimi.....	35
Şekil 2.11.Düzlem dışı bükülme değişkenleri	36
Şekil 2.12. Torsiyonel açının gösterimi	36
Şekil 2.13. İki atomlu bir molekülde elektronik enerji grafiği	51
Şekil 2.14. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi.....	52
Şekil 2.15. Steepest descent metodu	54
Şekil 4.1.Schiff bazı bileşiklerinin genel sentezlenme şeması	61
Şekil 4.2. Moleküller 5, 6 ve 7'nin yapısal geometrisi	63
Şekil 4.3: Moleküller 5, 6 ve 7'nin torsiyonel bariyer sonuçları.....	64
Şekil 4.4. Molekül 5, 6 ve 7'nin moleküler yapısı ve atomik numaralandırılması.....	65
Şekil 4.5. Molekül 5'in geometrik yapısı.....	65
Şekil 4.6. Molekül 6'nin geometrik yapısı.....	66
Şekil 4.7. Molekül 7'nin geometrik yapısı.....	67
Şekil 4.8. Moleküller 5, 6 ve 7'nin deneysel FT-IR spektrumları.....	72
Şekil 4.9. Molekül 5'nin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumu	77

Şekil	Sayfa
Şekil 4.10. Molekül 6'nın ^1H ve ^{13}C NMR spektrumu.....	78
Şekil 4.11. Molekül 7'nin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumu.....	79
Şekil 4.12. Molekül 5, 6 ve 7 için HOMO ve LUMO şeması.	84
Şekil 4.13. Molekül 5, 6 ve 7 için moleküler elektrostatik potansiyel haritaları	90
Şekil 4.14. 5, 6 ve 7'nin RDG dağılım grafikleri (solda) ve karşılık gelen kovalent olmayan etkileşim (NCI) grafikleri (sağda). İzo yüzeyler işaret (λ_2) ρ (a.u.) değerlerine göre renklendirilmiştir (sağda).....	91
Şekil 4.15. 5, 6 ve 7'nin Elektron lokalizasyon fonksiyonunun (ELF) renkli dolgulu haritası	93
Şekil 4.16. Moleküller 5(a), 6(b) ve 7(c)'nin 4QGG ile etkileşim modunun 2D gösterimi	95
Şekil 4.17. İncelenen moleküllerin atom numaralandırması ve moleküler geometrisi...	98
Şekil 4.18. Molekül-5'in teorik UV-Vis spektrumu.....	100
Şekil 4.19. Molekül-6'nın teorik UV-Vis spektrumu.....	101
Şekil 4.20. Molekül-7'nin teorik UV-Vis spektrumu.....	102
Şekil 4.21. Moleküller ve TiO_2 için HOMO ve LUMO enerji seviyeleri.....	104
Şekil 4.22. Boya moleküllerinin HOMO ve LUMO grafikleri.....	105

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
α	Ortalama polarizebilite
α_{ij}	Polarizebilite tensörü
a.u.	Atomik birim
β	1.mertebeden kutuplanabilirlik
β_{ijk}	Hiperpolarizebilite tensörü
D	Debye
e	Elektron yükü ($1e=1.6 \times 10^{-19}C$)
E	Molekülün toplam enerjisi
$E[\rho]$	Elektron yoğunluğunun elektronik enerjisi
E_b	Bağlanma enerjisi
E_d	Molekülün dönme enerjisi
E_e	Molekülün elektronik enerjisi
E_t	Molekülün titreşim enerjisi
eV	Elektron volt
I^- / I^3	İyodür / triiyodür redoks çifti
J_{sc}	Açık devre akım yoğunluğu
ϕ_μ	Atomik orbital
$\rho(r)$	r uzayında toplam elektron yoğunluğu
ppm	Milyonda bir kısım (Part per million)
δ	Bağlı kimyasal kayma
$\Delta\alpha$	Anizotropik polarizebilite
E	Elektrik alan
η	Sertlik parametresi (Hardness)
μ	Dipol moment
μ	Kimyasal potansiyel
χ	Elektronegatiflik parametresi
ψ	Dalga fonksiyonu

Simgeler**Açıklamalar** Ψ

Moleküler orbital, dalga fonksiyonu

 E

Elektrik alan

 E_e

Molekülün elektronik enerjisi

 F_{ij}

Kuvvet sabiti

Kısaltmalar**Açıklamalar****1 Hartree**

Hartree enerji birimi = 27,192 eV

B3LYP

Becke-3-Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyonu

CT

Yük transferi

DFT

Yoğunluk fonksiyonel teorisi

DSSC

Boya duyarlı güneş pilleri

EA

Elektron ilgisi

FTO

Flor katkılı kalay oksit

GAUSSIAN 16

Gaussian 16 paket programı

Gaussian-View

Moleküler görüntüleme programı

GIAO

Ayar içeren atomik orbital

GTO

Gaussian tipi orbitaller

 $\hat{H}$

Moleküler hamiltoniyen

HF

Hartree-Fock

HOMO

En yüksek dolu moleküler orbital

IP

İyonizasyon potansiyeli

ITO

İndiyum katkılı kalay oksit

KS

Kohn-Sham

LDA

Yerel yoğunluk yaklaşımı

LUMO

En düşük boş moleküler orbital

NLO

Lineer olmayan optik

NMR

Nükleer Manyetik Rezonans

PCE

Güç dönüşüm verimi

PES

Potansiyel enerji yüzeyi

STO

Slater tipi orbitaller

TMS

Tetrametilsilan

1. GİRİŞ

Bu çalışmada, yeni sentezlenen pridin türevli schiff bazı moleküllerinin deneysel ve teorik olarak yapısal, elektronik ve spektroskopik analizi sunulmaktadır. Ayrıca moleküllerin antimikrobiyal aktivite çalışmaları da incelenmiştir. Çalışma (E)-N,N-dimetil-4-((piridin-2-ilmetilen)amino)anilin (Molekül 5), (E)-N,N-dimetil-4-((piridin-4-ilmetilen)amino)anilin (Molekül 6) ve (E)-N,N-dimetil-4-((piridin-3-ilmetilen)amino)anilin (Molekül 7) molekülleri üzerine yapılmıştır. Moleküller literatürde yenidir ve bu moleküllerin isimleri 5, 6 ve 7 olarak isimlendirilmiştir. İlgili moleküller mikrodalga yöntemiyle sentezlenmiş ve moleküler yapıları FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR elemental analiz teknikleri ile karakterize edilmiştir. Teorik çalışmalarda moleküllerin torsiyonel bariyer analizi, taban durum geometrisi, Fourier Transform Infrared spektrumları (FT-IR) ve Nükleer Manyetik Rezonans spektrumları (NMR) Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) ile hesaplanmıştır.

Çalışmanın başlangıcında torsiyonel bariyer hesaplamaları yapılmıştır. Torsiyonel bariyer hesaplamalarından elde edilen konformerler, B3LYP/6-31G(d,p) ile optimize edilmiştir. En kararlı konformerlerin harmonik titreşim frekansları, potansiyel enerji dağılımı (PED), infrared şiddetleri ve NMR kimyasal kaymaları, B3LYP/6-311 ++ G(d,p) temel seti kullanılarak belirlenmiştir. Teorik olarak hesaplanan spektral veriler daha sonra deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Sentezlenen moleküllerin potansiyel antimikrobiyal özelliklerini değerlendirmek amacıyla çeşitli mikrobiyal suşlara karşı kapsamlı antimikrobiyal çalışmaları yapılmıştır. Moleküllerin antimikrobiyal aktiviteleri, minimum inhibitör konsantrasyon (MIC) ve difüzyon yöntemiyle seçilen bakteri ve maya türlerine karşı test edilmiştir. Özellikle Molekül 7'nin bakteri ve maya türlerine karşı en aktif olduğu tespit edilirken, Molekül 5'in orta derecede aktif olduğu belirlenmiştir. Molekül 6, *S.aureus* ve *C.albicans*'a karşı ve Molekül 7'nin, *P. aeruginosa* ve *E.coli*'ye karşı 1.95 ile 7.81 $\mu\text{g/mL}$ arasında değişen çok yüksek bir minimum inhibe edici konsantrasyona sahip olduğu bulunmuştur. Ayrıca, Molekül 6 ve 7 *L.monocytogenes* ve *S.thyphimurium* hariç diğer bakterilere karşı 10-20 mm aralığında inhibisyon bölgesi değerleri göstermiştir.

Ayrıca, Moleküller 5, 6 ve 7'nin moleküler yapısı ve doğrusal olmayan optik özellikleri incelenmiştir. Moleküler yapının analizi, moleküldeki bağ açıları, bağ uzunlukları ve

simetri gibi faktörleri içermektedir. Bu analizler, moleküllerin lineer olmayan optik özelliklerinin (NLO) temelini oluşturan moleküler yapının anlaşılmasını sağlayacaktır. Ayrıca moleküllerin potansiyel enerji yüzeyinin (PED) hesaplamaları yapılmıştır. Bu çalışmanın sonuçları, piridin çekirdekli Schiff bazlarının sentezi, torsiyonel bariyer analizi, moleküler yapısı ve doğrusal olmayan optik özelliklerine odaklanarak organik elektronik ve optoelektronik cihazların geliştirilmesindeki potansiyel etkisini ortaya koymaktadır. Bu çalışma, organik moleküllerin elektronik ve optik özelliklerinin daha iyi anlaşılmasına ve gelecekteki uygulamalarının geliştirilmesine önemli katkılar sağlayacaktır.

Ayrıca Piridin türevli Schiff bazları olan bu moleküllerin boya duyarlı güneş pilleri (DSSC) için kullanımı da bu çalışmada araştırılmıştır. Piridin çıpası içeren boya molekülleri 5, 6 ve 7'nin elektronik, spektroskopik ve fotovoltajik özellikleri Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) ve Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (TD-DFT) kullanılarak hesaplanmıştır. B3LYP/6-311++G(d,p) kuantum kimyasal hesaplamaları kullanılarak, bu moleküllerin geometrileri, elektronik ve fotovoltajik özellikleri hesaplanmıştır. Teorik çalışmalar, incelenen moleküllerin uyarılma enerjilerinin ve UV-Vis spektrumlarının, 6-311++G(d,p) temel setleri ve PCM modeli ile B3LYP korelasyon fonksiyonu uygulanarak TD-DFT hesaplamaları ile doğru bir şekilde hesaplanabileceğini göstermiştir. Bu moleküllerin HOMO ve LUMO enerji seviyelerinin, elektron enjeksiyonu ve boyanın yenilenme işlemi için uygun olduğu belirlenmiştir. Değerlendirme özellikle birbiriyle yakından ilişkili ancak eşit derecede önemli üç kritik değişkene odaklanmıştır: ışık hasadı verimliliği (LHE), elektron enjeksiyonu serbest enerjisi (ΔG^{inject}) ve toplam reorganizasyon enerjisi (Λ_{total}).

Boya duyar güneş pillerinin (DSSC) fotovoltajik performansının önemli bir bileşeni organik boya moleküllerinin yapısıdır. Yüksek güç dönüşüm verimliliği (PCE) elde etmek için bu yapının aşağıdaki birincil özelliklere sahip olması önemlidir: elektronların enjekte edilebilmesi ve boyaların etkili bir şekilde yenilenebilmesi için HOMO (En Yüksek Dolu Moleküler Orbital) ve LUMO (En Düşük Boş Moleküler Orbital) enerjilerinin hizalanması; ışık toplama verimliliğini en üst düzeye çıkarmak için geniş bir görünür ve yakın kızılötesi ışık dalga boyu spektrumunu kapsayan bir absorpsiyon bandına sahip olması gerekmektedir. Ayrıca, Molekül içi yük transferini (ICT) sağlamak için boya molekülleri arasında mükemmel bir konjugasyona sahip olması zorunludur (Koumura ve diğerleri, 2006; Lee, Seo ve Song, 2011)

Duyarlılaştırıcıların analizi için teorik yaklaşım, deneysel çalışmalarda maliyeti, gecikmeleri ve hataları azaltmak için etkili bir tekniktir (Wang ve Diğerleri,2007;Zeng ve Diğerleri,2010). Optimizasyon yapmak ve fotofiziksel özellikleri belirlemek için bu tez çalışmasında DFT ve TD-DFT hesaplamaları kullanılmıştır. Daha önce sentezlediğimiz boyaların elektriksel yapısı ve absorpsiyon spektrumları incelenmiştir (Ayaz ve diğerleri, 2022). Piridin grubunun elektron alıcısı (A) olarak işlev gördüğü ve fenil ve N-CH₃ gruplarının elektron vericisi (D) olarak hareket ettiği D- π -A yapısına sahip organik boya duyarlı güneş pili (DSSC) yapısında kullanılabilecek yeni moleküller sentezlenmiştir. Bu hassaslaştırıcı boya moleküllerinin, sınır moleküler orbitalleri, absorpsiyon spektrumları, ışık hasadı verimliliği, molar soğurma katsayısı, elektron enjeksiyonu ve rejenerasyonu analiz edilerek incelenmiştir.

Bu çalışmada kullanılan FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi), NMR (Nükleer Manyetik Rezonans) ve UV-Vis (Ultraviyole-Görünür Spektroskopi) teknikleri, sentezlenen moleküllerin yapısal, elektronik ve spektroskopik özelliklerini belirlemek için tercih edilmiştir. FT-IR spektroskopisi, moleküllerin fonksiyonel gruplarını ve kimyasal bağlarını tespit ederek moleküler yapının belirlenmesine olanak tanır. NMR spektroskopisi, moleküllerin karbon ve hidrojen atomlarının kimyasal çevresini inceleyerek ayrıntılı bir yapısal analiz sunar. UV-Vis spektroskopisi ise moleküllerin elektronik geçişlerini ve absorpsiyon özelliklerini inceleyerek moleküllerin ışık absorpsiyon kapasitesini belirler.

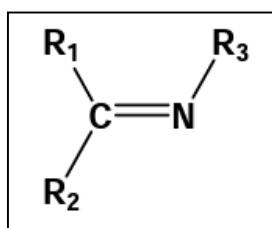
Kuantum kimyasal hesaplamalar, deneysel verilerle uyumlu sonuçlar elde etmek ve moleküllerin davranışını teorik olarak öngörmek amacıyla yapılmıştır. Bu hesaplamalar, moleküllerin elektronik yapılarını, potansiyel enerji yüzeylerini ve spektroskopik özelliklerini analiz ederek deneysel sonuçları destekler ve açıklığa kavuşturur. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) ve Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (TD-DFT) kullanılarak yapılan bu hesaplamalar, moleküllerin geometrik optimizasyonunu, titreşim frekanslarını, elektronik geçişlerini ve fotofiziksel özelliklerini anlamamıza yardımcı olur. Böylece, deneysel ve teorik çalışmaların kombinasyonu ile sentezlenen moleküllerin kapsamlı bir karakterizasyonu sağlanır ve potansiyel uygulamaları hakkında daha kesin bilgiler elde edilir.



2. TEORİK BİLGİLER

2.1. Schiff Bazları ve Özellikleri

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği'nin (*International Union of Pure and Applied Chemistry* –IUPAC) önerisini takiben azot atomları ile çift bağlarla birbirine bağlanmış karbon atomları içeren kimyasal bileşikler (imin) Schiff bazları olarak adlandırılmıştır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Bir Schiff bazının genel yapısı (R_1 , R_2 ve/veya R_3 =alkil veya aril)

Schiff bazlarının çok yönlülüğü, farklı alkil veya aril sübstitüentleri ile birleştirilebilecekleri sayısız yoldan kaynaklanmaktadır. Schiff bazları, karbon ve azot atomlarını bağlayan bir çift bağın varlığıyla ayırt edilen geniş bir bileşik sınıfıdır. Schiff bazları ilk olarak 1864 yılında Alman kimyager Hugo Schiff tarafından primer aminlerin aldehit ve ketonlarla reaksiyonu yoluyla sentezlenmiştir (Schiff, 1864). Schiff bazları, azometin grubundaki azotun bağlanmamış moleküler orbitalinden elde edilen elektronları metal iyonlarına vererek ligand görevi görür. Günümüzde çok sayıda kimyager yeni ve iyi tasarlanmış Schiff bazları sentezleme çabalarını sürdürmektedir (Pfeiffer, Breith, Lubbe, ve Tsumaki, 1933). Kendilerini çeşitli alanlarda uygulanabilir kılan yapısal özelliklere sahip çok sayıda Schiff bazı sentezlenmiş ve araştırılmıştır (Seçkin, Köytepe, Demir, Özdemir, ve Çetinkaya, 2003).

Son yıllarda, Piridin Çekirdekli Schiff Bazlarının sentezi için yeni, etkili ve ekonomik sentez yöntemlerinin geliştirilmesi konusunda birçok çalışma yapılmıştır (Zangade ve Patil, 2019). Bu çalışmalarda, düşük verim, sert reaksiyon koşulları, uzun reaksiyon süreleri ve aşırı miktarda katalizör kullanımı gibi dezavantajları olan geleneksel yöntemlere alternatif olarak çeşitli geliştirmeler sunulmuştur (Grewal ve diğerleri, 2013).

Bir yöntem olarak, mikrodalga destekli sentez yöntemi, piridin çekirdekli Schiff bazlarının sentezinde büyük bir fark yaratmıştır (Yılmaz, 2015). Bu yöntemde, elektromanyetik mikrodalga radyasyonu kullanılarak reaksiyon süresi önemli ölçüde kısaltılabilir ve verim artırılabilir (Zheng ve Ma, 2015, Dai, 2006). Ayrıca, düşük reaksiyon sıcaklıklarında bile etkili olabilen bu yöntem, enerji tasarrufu sağlar ve çevresel etkilerini azaltır (Yang ve Sun, 2006).

Schiff Bazları iyi bir azot donör ligandı ($C=N^-$) olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazı içeren bileşikler, fotokromik özellikleri sayesinde radyasyon şiddetini kontrol etme ve ölçme, görüntüleme sistemleri, optik bilgisayarlar gibi çeşitli alanlarda kullanılmalarına olanak tanır. Ayrıca, bu tür moleküller organik elektronik malzeme olarak da kullanılabilirler.

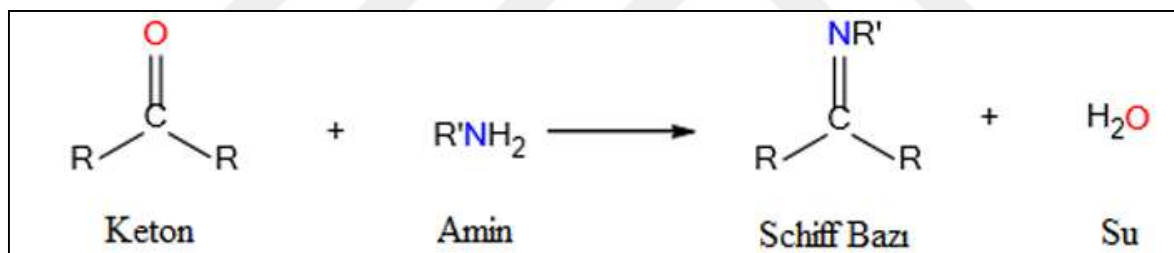
Schiff bazları, kararlı koordinasyon bileşikleri oluşturma ve yaygın çözücülerde iyi çözünürlüğe sahip olma özellikleri sayesinde ligand olarak yaygın biçimde kullanılır. Schiff bazlarının ligand olarak kullanımı ilk olarak Pfeiffer ve arkadaşları tarafından önerilmiş ve $RHC=N-R_1$ (burada R ve R_1 alkil, aril, sikloalkil veya heterosiklik grupları göstermektedir) genel formülüne sahip olarak tanımlanmıştır. Schiff bazları, farklı oksidasyon derecelerinde çeşitli metallerle güçlendirilebilir. Bu şekilde, çok sayıda metalin katalitik reaksiyonlardaki etkinliği yönetilebilir.

Schiff bazlarının biyolojik sistemlerde ligandlarla etkileşimleri incelenmiş ve aminoasit biyosentezi konusunda dikkat çekici bir rol oynadıkları keşfedilmiştir. Ayrıca, bu bileşiklerin eser elementlerle oluşturduğu şelatlar, geniş farmakolojik aktivitelere sahip olduklarına işaret eder. Bu özellikleriyle, kataliz, malzeme bilimi, supramoleküler kimya, ayırma ve kapsülleme süreçleri, biyomedikal uygulamalar ve biyokimya alanlarında önemli bir rol oynarlar (Kalem ve Açar, 2021).

Oksijen, azot gibi donörlerle şelatlar yapabilen Schiff bazları ve onların kompleksleri, bakterilere, mantarlara ve belirli türdeki tümörlere karşı geniş bir biyolojik etkinlik yelpazesi göstermektedir ve birçok biyokimyasal, klinik ve farmakolojik özellikleri bulunmaktadır. Bu tür bileşiklerde bulunan imin grubunun biyolojik etkinlikler üzerinde kritik olduğu gösterilmiştir.

Bu bileşiklerin metal kompleksleri boya endüstrisinde pigment boya maddesi olarak kullanılır. Schiff bazları, fonksiyonel gruplara ve sıcaklığa bağlı olarak mükemmel inhibitörlerdir. Schiff bazlarının kimya ve biyokimyada çeşitli kullanım alanları vardır. Bazı Schiff bazları renklendirilerek boya ve parfüm endüstrilerinde kullanılır. Schiff bazlı ligandların metal kompleksleri inorganik kimyada önemlidir. Dört değerlikli ligand içeren metal kompleksleri enzimler için modeldir ve biyolojik aktivite gösterirler. Schiff bazı kompleksleri antikanser aktiviteye sahiptir. Schiff bazlarının *Ascites Carcinoma* virüsüne karşı aktivitesi yüksektir. Schiff bazlarının platin kompleksleri antimikrobiyal ve antitümöral aktivite gösterir.

Schiff bazları genellikle geçiş metalleriyle çok kararlı kompleksler oluşturabilen iki veya üçlü ligandlardır. Organik sentezde, Schiff bazı reaksiyonları karbon-azot bağları oluşturmada yararlıdır. Schiff bazı ligandları ayrıcalıklı ligandlar olarak kabul edilir çünkü basit bir aldehit ve primitif aminin kondenzasyonu ile kolayca hazırlanırlar. Schiff bazları kolayca hidrolize olduklarından susuz bir ortamda sentezlenmelidir.



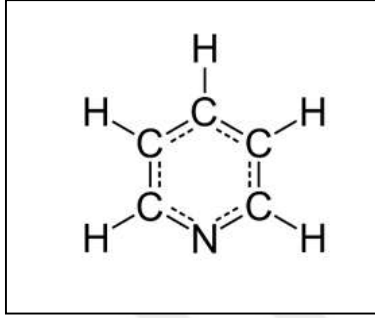
Şekil 2.2. Schiff bazı (İmin) genel sentez şeması

Reaksiyon ortamında suyun bulunması reaksiyon dengesini ters yöne çevireceği için ortamda suyun bulunmaması gerekir. Schiff bazlarının oluşumunda hidrojen iyonu (H⁺) önemli bir rol oynar.

2.2. Piridin

Piridin organik kimyada sentez basamaklarında sıklıkla karşımıza çıkan benzen ile yapısal bir benzerlik taşıyan heterosiklik bir bileşiktir. Benzen halkasındaki bir karbon-hidrojen grubunun yerini azot (N) almıştır. Piridin, ilk defa 1849 yılında Thomas Anderson tarafından kemik yağının izolasyonu ile bulunmuştur (Anderson, 1849). Alternatif olarak azabenzen veya azin olarak bilinen piridin, yanıcılık, zayıf alkalinite ve suda çözünürlüğe

sahip tatsız ve renksiz toksik sıvı bir maddedir. Kimya alanında "heterosiklik aromatik üçüncül amin" olarak gösterilir. Doğada kararlı olan aromatik piridin, bir azot atomu ve beş karbon atomu içeren altı üyeli bir halka yapısından oluşur. Piridin'in basit kimyasal formülü C_5H_5N , donma noktası $-41.6\text{ }^{\circ}C$, kaynama noktası $115.2\text{ }^{\circ}C$, moleküler ağırlığı 79.1 g mol^{-1} ve yoğunluğu $0,9819\text{ g/cm}^3$ 'dür.



Şekil 2.3. Piridin'in moleküler yapısı

Piridin halkasının düzlemsel yapısı, C-N bağlarının C-C bağlarından daha kısa olmasından kaynaklanan simetri eksikliğine atfedilir. Piridin halkasındaki atomların sp^2 hibritleşmesi, azot ve karbon atomları arasında σ bağlarının oluşmasına izin verir. Bu σ bağları sp^2 hibrit orbitallerinin kullanılmasıyla mümkün olmaktadır. Özellikle, σ bağı oluşumunda yer almayan karbon ve azotun p orbitalleri halka düzlemine dik olarak yönlendirilir (Fessenden ve Logue, 2001).

Piridin, ham kömür katranından veya diğer kimyasallardan elde edilebilir. Hem organik hem de inorganik bileşikler için bir reaksiyon ortamı, ana bir katalizör, bir asit bağlayıcı ve bir çözücü görevi görür. Ayrıca piridin, ilaçlar, vitaminler, gıda aromaları, boyalar, kauçuk bileşikler, yapıştırıcılar, böcek ilaçları ve herbisitler dahil olmak üzere çeşitli maddelerin üretiminde önemli bir rol oynamaktadır (Fleischmann, Hendra ve Mcquillan, 1974). Bir başlangıç maddesi olarak piridin, çeşitli bileşiklerin sentezinde büyük öneme sahiptir. B vitamini olarak kullanılan nikotinamid, kalp güçlendirici ilaç olarak kullanılan nikotin asit dietilamid ve B6 vitamini olarak kullanılan piridoksin gibi ilaç endüstrisinde kullanılan çok sayıda alkaloid piridinden elde edilir. Ayrıca, izonikotin asit hidrazit tüberküloz tedavisinde uygulama alanı bulmaktadır (Pir, 2013)

Heterosiklikler önemli organik yapılardır ve birçok sentetik ilaç molekülünde yaygın olarak bulunurlar. Farmasötik ürünlerin %70'inden fazlası, terapötik araştırma ve keşifteki

önemini gösteren heterosiklik alt yapılar içerir (Xia ve diğerleri, 2020). Büyük miktarlarda piridin, süstitüe edilmiş piridinler, piperidin, zirai kimyasallar, farmasötikler ve diğer ürünlerin sentezinde bir ara madde olarak kullanılır (Guan ve diğerleri, 2016). Piridin içeren farmakoforlar, ilaç endüstrisinin önemli bir bölümünü oluşturur.

Piridin bazlı bileşikler, tarımda kullanılan zirai ilaçlar veya mantar ilaçları, böcek ilaçları ve herbisitleri kapsayan pestisitler olarak çok önemli bir işlev görmektedir. Piridin bazlı bileşikler ile ilgili olarak hidrofobik sabitte benzenoid muadillerine kıyasla kayda değer bir zıtlık vardır, bu değer benzen için 1.96 olmasına karşılık piridin için 0.65 değerindedir. Bu karşıtlık, piridin bazlı bileşiklere gelişmiş biyoaktivite, azaltılmış toksisite, gelişmiş sistemik işlevsellik ve istisnai seçicilik avantajı sağlar.

Piridin çok önemli bir aromatik heterosiklik organik çözücü ve reaktiftir (Wei ve diğerleri, 2019). Piridin molekülünün birincil kaynağı kömür katranıdır, ancak piridin miktarı çok düşüktür (Kline ve Turkevic, 1944).1876'da Ramsey, asetilen ve hidrojen siyanürün reaksiyonundan piridinin orijinal laboratuvar sentezini keşfetmiştir (Chapaneri, 2008; Alnomsy, 2016). Su ve organik çözücüler onunla hızla çözünür. Bu özellik ilaçlar, nikotin, niasin, vitaminler, gıda aromaları, boyalar, böcek ilaçları, kauçuk ürünler, yapıştırıcılar ve su geçirmez kumaşların sentezinde kullanılır. Piridin, kimyasal özelliklerinden dolayı çeşitli zirai kimyasallar ve farmasötikler için bir öncül olarak da kullanılır. Sonuç olarak, piridin ve türevleri, özellikle tıpta geniş bir uygulama alanına sahiptir (Baumann ve Baxendale, 2013; Parashar, 2018). Azot ve türevlerini içeren altı üyeli aromatik piridinler bol miktarda bulunur ve heterosiklik kimyada önemli bir rol oynarlar (Khan, 2021). Piridin, zirai kimyasallar için bir farmakofor olarak kullanılır (Wei ve diğerleri, 2019). Antiviral, anti-HIV, antikanser, antitümör, antibakteriyel, antimalaryal, antienflamatuvar, antidiyabetik ve antioksidan özellikler, piridin türevlerinin çeşitli tıbbi özellikleri arasındadır (Ooyama ve diğerleri, 2009; Behja ve Jemal, 2019).

Piridin çekirdekli Schiff bazları, kritik biyolojik aktivitelere sahiptir. Piridin çekirdeğinin bazı vitaminler ve enzimler gibi birçok doğal ürünlerdeki benzerliğinden dolayı piridin Schiff bazlarının biyolojik olarak önemli olduğu tartışılmaktadır (Shamim, Murtaza ve Nazar, 2016). Schiff bazlarının sentezi için çeşitli yöntemler bildirilmiştir. Ancak birçoğunun düşük verim, sert reaksiyon koşulları, uzun reaksiyon süreleri ve aşırı miktarda katalizör kullanımı gibi dezavantajları vardır. Bu nedenle Schiff bazlarının sentezi için yeni, etkili ve

ekonomik sentez yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır (Khan ve diğerleri, 2011). Geleneksel olarak, etanol, metanol (Sridhar, Saravanan ve Ramesh, 2001), tetrahidrofuran (THF) ve 1, 2-dikloroetan (Shntaif ve Rashid, 2016) gibi bir çözücü içinde amin ve karbonil bileşiği karışımlarının geri akıtılmasıyla hazırlanırlar ve katalizör olarak asitler kullanılır ve daha sonra reaksiyonda su açığa çıkar (Layer, 1963). Klasik ısıtma yöntemlerine ek olarak, son yirmi yılda Schiff bazlarını sentezlemek için birçok yeni teknik ve yenilik bildirilmiştir. Bu teknik çözücüsüz/kıl/mikrodalga ışınlama, K-10/mikrodalga, kızılötesi ışınlama/çözücüsüz, su süspansiyon ortamı, NaHSO₄ /SiO₂ /mikrodalga/çözücüsüz, katı hal sentezi ve silika/ultrason ışınlama içerir (Silva ve diğerleri, 2011, Bekdemir ve Efil, 2014). Mikrodalga güç tekniği, organik sentezde sıklıkla kullanılır (Becerraa ve diğerleri, 2022). Bu teknik, reaksiyon süresini kısaltır, yan ürün oluşumunu ve çözücülerin buharlaşmasını azaltır ve yüksek verimli bir ürün sağlar (Kamil, Hubeatir, Shamel ve Al-Amiery, 2015).

Bu çalışmada piridin türevi Schiff bazlarının sentezi ve teorik ve mikrobiyolojik olarak incelenmesi amaçlanmıştır. Molekül 5 ve 6, ucuz, hızlı ve çevre dostu bir işlem olduğu için mikrodalga yöntemi kullanılarak ilk kez sentezlenmiştir (Handayani, Budimarwanti ve Haryadi, 2017). Molekül 7 literatürde belgelenmiştir (Hilt ve diğerleri, 2014). Mikrodalga yöntemi ayrıca Molekül 7'yi yeniden sentezlemek için kullanılmıştır. Tüm moleküllerin yapıları, elemental analizi, ¹H NMR, ¹³C NMR ve FT-IR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Bu çalışmada ayrıca DFT hesaplamaları kullanılarak, Molekül 5, 6 ve 7'nin, torsiyonel bariyer analizi, titreşim spektrumları ve NMR spektrumları üzerine sistematik bir çalışmanın teorik sonuçları bulunmuştur. Molekül 5, 6 ve 7'nin antimikrobiyal özelliklerinin incelenmesi çalışmanın bir diğer amacıdır. Molekül 5, 6 ve 7'nin antimikrobiyal aktiviteleri, agar kuyulu difüzyon ve mikrodilüsyon brot yöntemi kullanılarak seçilen bakteri ve mayalara karşı araştırılmıştır.

2.3. Boya Duyarlı Güneş Pilleri (DSSC)

Nüfus artışı ve gelişmekte olan ülkelerin artan talebi nedeniyle yenilenebilir enerjiye duyulan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Güneş, dünyadaki yaşamı sürdürmek için doğa tarafından zaten kullanılan temiz bir enerji kaynağıdır; bu nedenle, bu doğal enerji rezervinin kullanımı, mevcut enerji sorununa cevap vermenin en umut verici yollarından biri gibi görünmektedir.

İçinde bulunduğumuz yüzyılda günde 15 TW enerji tüketilirken, güneşten günde 174×10^3 TW enerji dünyaya gelmektedir. Şu anda dünyadaki enerji tüketiminin yaklaşık üçte biri hidroelektrik, biyokütle, güneş, rüzgar ve jeotermal dahil olmak üzere yenilenebilir kaynaklardan gelmektedir.

Dünyanın artan enerji ihtiyacını daha çevreci bir şekilde karşılamak için O'Reagan ve Gratzel, tarafından tanıtılan ve fotosentezi taklit eden boya duyarlı güneş pilleri (DSSC) dünya çapında ilgi görmüştür (O'Reagan ve Gratzel, 1991; Zheng ve diğerleri, 2017). TiO_2 nanokristallerinin mezogözenekli film yüzeylerine adsorbe olan fotoduyarlaştırıcı boyaları kullanarak ışığı elektriğe dönüştüren bu cihazlar düşük maliyet, kolay üretim, yüksek verimlilik, esneklik, hafiflik, çok renklilik ve şeffaflık gibi özelliklere sahiptir (Ren ve diğerleri, 2022). Bu özellikler, TiO_2 nanokristallerinden oluşan mezogözenekli filmlerin yüzeylerine adsorbe olan fotoduyarlaştırıcılar kullanılarak elde edilmektedir. Yenilikçi malzeme tasarımı ve cihaz mühendisliğindeki muazzam çabalar sayesinde, DSSC'ler son zamanlarda önemli ölçüde daha yüksek güç dönüşüm verimliliği (PCE) göstermiştir (O'Regan ve Grätzel, 1991). Duyarlaştırıcı boya, bir güneş pilinin çok önemli bir bileşenidir çünkü yük ayrımı ve rekombinasyonun yanı sıra ışık soğurulması gibi cihazın fotovoltaiik özelliklerini belirler (Xie ve diğerleri, 2015; Higashino ve Imahori, 2015; Zhang, Yang, Numata ve Han, 2013; Luo ve diğerleri, 2013; Zhou ve diğerleri, 2008). Hassaslaştırıcı boyaların sınıflandırılması genel olarak üç gruba ayrılabilir: doğal boyalar, metal içeren kompleks boyalar ve organik boyalar.

Metal içeren kompleks moleküller güneş enerjisi uygulamalarında önemli bir etkinlik sergilemektedir. DSSC uygulamalarında kullanılan en önemli hassaslaştırıcılardan biri Ru(II) metal kompleksleridir. Rutenyum (II) metal bazlı boyaların yüksek foto dönüşüm verimliliği, DSSC'lerde hassaslaştırıcı olarak uygulanmalarına neden olmuştur. Rutenyum (II) polipiridil bileşiği üzerinde kapsamlı araştırmalar yapılmıştır. Rutenyum (II) metal bazlı boyaların dikkat çekici kararlılığı ve benzersiz redoks özellikleri, DSSC'lerde kullanılmalarına izin veren önemli faktörlerdir. DSSC'leri hassaslaştırmak için tercih edilen bir seçenek olmasına rağmen, rutenyum boya kullanımı, ağır metal toksisitesinin olumsuz etkileri, yüksek maliyetler, saflaştırma zorlukları ve karmaşık sentez tekniklerinin gerekliliği gibi önemli dezavantajlara sahiptir. Hassaslaştırıcı olarak rutenyum kompleks boyaları için alternatif metal içermeyen ikamelerin kullanılması bu sorunlara uygulanabilir bir çözüm sunabilir (Erdoğan ve diğerleri, 2024; Akdoğan ve diğerleri, 2023). Son derece

pahalı olan rutenyum kompleksleri gibi metal boyaların mevcudiyeti sınırlıdır. Bu nedenle araştırmacılar, kolayca bulunabilmeleri, uygun maliyetli olmaları ve yüksek ışık hasadı verimliliğine sahip olmaları nedeniyle metal içermeyen organik hassaslaştırıcılar geliştirmeye odaklanmıştır. Metal içermeyen organik boyalar, yüksek molar soğurma katsayısı ve molekül yapısı modifikasyonunun kolaylığı gibi istisnai özelliklere sahiptir (Nazeeruddin ve diğerleri, 2001; Erdogdu ve diğerleri, 2024). Bu hassaslaştırıcıların ana bileşenleri Donör (D), π -köprüsü (π) ve alıcı (A) kısımlarıdır. Push-pull tasarımı olan D- π -A, güç dönüşüm verimliliğini artırır ve etkin yük transferi sağlar (Erdogdu ve diğerleri, 2024). Boyaların D, π ve A kısımları değiştirilerek hem HOMO ve LUMO seviyeleri hem de absorpsiyon spektrumları değiştirilebilir (Liang ve Chen, 2013; Katoh ve diğerleri, 2004). Bu yöntemler, son on yılda geniş bir fotofiziksel, elektrokimyasal ve diğer özelliklere sahip yüzlerce metal içermeyen organik boyanın elde edilmesini sağlamış ve bunlar başarıyla DSSC'ler için sensör olarak uygulanmıştır (Akdogan ve diğerleri, 2023a). Bu çalışmalarda odak noktası elektron donörlerinin güçlü elektron verme kabiliyetidir ve molekülün uzantıları elektronik geçişlerin yük transferi (CT) karakterini tanımlar (Akdogan ve diğerleri, 2023b). Etkin elektron transferi, boyanın donör kısmının HOMO'sundaki elektronların alıcı kısmın LUMO'suna doğru akmasıyla gerçekleştirilir. Uyarılmış boyanın donör ve alıcı kısımları arasındaki elektron transferi, elektronların boya molekülünden TiO_2 'nin iletim bandına enjeksiyonunu hızlandırır. D- π -A boyalarının fotofiziksel, elektrokimyasal ve intramoleküler yük transferi (ICT) özellikleri, donör parçaların elektron verme yeteneğine, alıcı parçaların elektron alma yeteneğine ve π köprülerinin elektronik özelliklerine dayanmaktadır (Ooyama ve diğerleri, 2014; Nicksonsebastin, Pounraj ve Prasath, 2022).

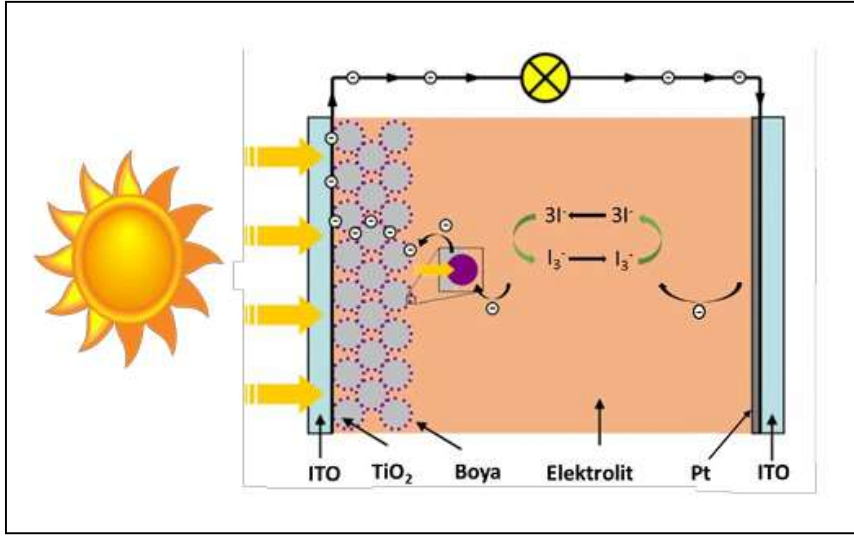
Boyaların TiO_2 yüzeyine bağlanması, karboksil gruplarının varlığı ile kolaylaştırılır. Elektronların uyarılması, metal atomuna yakın olan hassaslaştırıcının en yüksek dolu moleküler orbitalinden (HOMO), piridin ligandlarının yakınında bulunan en düşük boş moleküler orbitaline (LUMO) gerçekleşir. Bu özel konfigürasyonun, yüklerin boyanın moleküler orbitallerinden TiO_2 'nin iletim bandına son derece hızlı ve verimli bir şekilde aktarılmasının altında yatan neden olduğu düşünülmektedir. Boyaları değerlendirirken göz önünde bulundurulması gereken bir diğer önemli husus da kararlılıklarıdır. Bir hassaslaştırıcının uygun kabul edilebilmesi için en az 20 yıllık bir ömre sahip olması ve yüksek bir oksidasyon indirgeme reaksiyon hızı sergilemesi gerekir. Pahalı nadir toprak metal rutenyumun yerine organik muadilleri veya kuantum noktaları gibi alternatif

seçeneklerin araştırılması ve bunların tüm güneş spektrumunun soğurumunu sağlamadaki potansiyel uygulamaları, gelişmekte olan bir araştırma alanıdır.

Boya duyarlı güneş pili genel olarak Grtzel pili veya fotoelektrokimyasal güneş pili olarak da adlandırılırlar. Boyaduyarlı güneş pillerinin yapımında oldukça karmaşık sistemlere yer yoktur üretimi oldukça basit, bu yüzden maliyet açısında da diğer pil ve türevlerine göre oldukça ucuzdur. Boya duyarlı güneş pilleri esnek bir alt katmana kaplanarak ince filmdeki ortaya çıkan özellikleri taşıyabilirler. Boya duyarlı güneş pillerinin yapısına bakıldığında saydam ve iletken olan cam elektrot, TiO_2 kaplı porlu yapıda nanokristal, bu nanokristal yapıya tutunmuş boya molekülleri, indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonların gerçekleşmesini sağlayan elektrolitten ve uygun katalizörle kaplanmış bir karşıt elektrottan yer aldığı şekil 2.4’de görülmektedir. Boya duyarlı güneş pilleri yapısındaki boya molekülleri tarafından ışığın soğurulması gerçekleştirilirken yk ayrıştırılması da elektrolit-yarı iletken ara yüzeyindeki boyadan TiO_2 ’ye elektron enjeksiyonu ile sağlanmaktadır (Halme, 2002).

Yarı iletken katı haldeki malzemelere dayanan birinci ve ikinci nesil PV cihazlarından farklı olarak, boya duyarlı güneş pillerinde katı ve sıvı fazları bir arada bulunur. Silikon temelli güneş pilleri ile boya duyarlı güneş pilleri arasındaki temel fark, yk oluşumu (boya molekülü) ve yük taşınması (TiO_2) arasındaki ayrımın, yerleşik bir elektrik alanından ziyade kinetik geri dnşmszlk aracılığıyla gerçekleşmesi gerçeğinde yatmaktadır (Erdal, 2019).

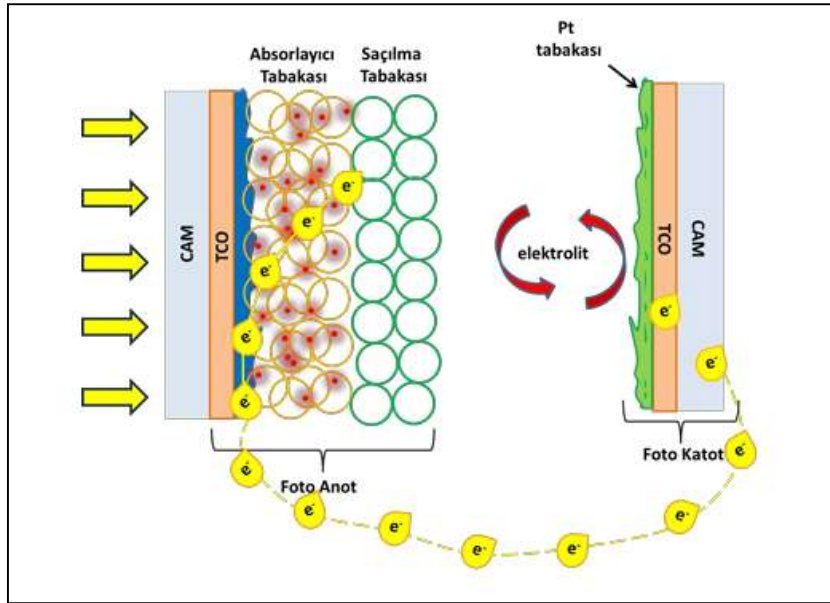
Genel olarak, bir DSSC’nin çalışma mekanizmasındaki kilit süreçler dört temel adıma ayrılabilir. İlk olarak ışığı emme yani soğurma, daha sonra yk ayırma, yk toplama ve son olarak da boya rejenerasyonu. Boya duyarlı güneş pillerinde verimliliği, ara yüzeydeki elektron transfer durumlarının her birinin en iyi seviyede gerçekleşmesine bağlıdır. şekil 2.5’ de DSSC’nin temel çalışma mekanizmasının şeması gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Boya duyarlı güneş pilinin genel yapısının gösterimi

Boya duyarlı güneş pilinin çalışmaya başlama aşaması ışığın soğurulma prensibine dayanmaktadır. Işığın soğurulması ise nanokristal yapıda olan titanyum dioksit üzerine adsorbe edilen boya molekülleri tarafından gerçekleştirilir. Işığın boya tarafından soğurulmasının ardından boya molekülleri uyarılmış duruma geçmektedir. Böylece bir elektron uyarılmış boya molekülleri tarafından titanyum dioksitin iletkenlik bandına geçmektedir. İletkenlik bandına geçen elektronlar titanyum dioksitin yapısındaki ağ boyunca aktarılacak saydam elektrota gelmektedir. Saydam elektrota gelen elektronlar buradan da dış devre sistemine geçiş yaparlar. Bu sistemdeki bir elektronun iletkenlik bandına olan geçişi sırasında boya kationlarının yapıdaki elektrolit sayesinde nötral duruma indirgenmesi gerçekleşir. Yükseltgenen elektrolitlerin indirgenmesi ise dış devre ile Pt elektroda gelen elektron tarafından gerçekleşir. Bu şekilde boya duyarlı güneş pilinde net yük daima sıfırdır ve hiçbir şekilde kimyasal bir değişme görülmemektedir. Boya duyarlı güneş pilleri sisteminde gerçekleşen elektron aktarımları sonunda da foto-akım olayları meydana gelmektedir. Bu şekilde sürekli akım elde edilebilmesi için indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarının sürekliliğin sağlanması gerekmektedir.

2.3.1. DSSC'lerin çalışma prensibi



Şekil 2.5. DSSC'nin temel çalışma mekanizması

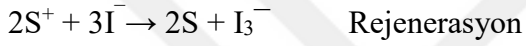
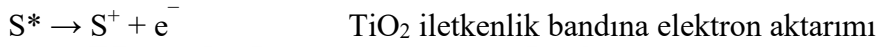
DSSC'lerin çalışması, güneş ışığının TiO_2 tabakasından geçerek boya molekülleri tarafından absorplanmasıyla başlar. Işığın absorplanmasıyla, elektronlar enerji kazanır ve bu sayede boyar maddenin temel düzeyinden (HOMO) ayrılarak, boyar maddenin uyarılmış kısmına (LUMO) geçiş yaparlar. Böylelikle, nano gözenekli titanyum dioksit (TiO_2) tabakasının üzerindeki tek katmanlı boya uyarılmış bir duruma gelir (S^*).

Elektronlardan uyarılmış düzeyde olanların bir kısmı TiO_2 iletkenlik bandına geçer (CB). Ancak yarı iletken yapıdaki nano gözenekli TiO_2 iletkenlik bandı, duyarlaştırıcı (boya) molekülünün LUMO'sundan daha düşük bir seviyede ise elektronlar TiO_2 iletkenlik bandına geçebilirler. Hareketlenerek iletkenlik bandına geçen elektronlar, buradan TiO_2 nanokristallere ve saydam elektrota, buradan da dış devreye aktarımı gerçekleşir. Yükseltgenmiş haldeki boya molekülleri (duyarlaştırıcı), elektron vermiş olan elektrolitten tekrar elektron alıncaya kadar pasif durumda kalır. Elektronların iletkenlik bandına geçmesi sonucu meydana gelen boya katyonları iyodür/triiyodür (I^-/I_3^-) redoks çifti barındıran elektrolit tarafından nütürlenirler. Boya duyarlı güneş pillerinde standart olarak elektron vericisi olarak (indirgen) iyodür/triiyodür (I^-/I_3^-) redoks çifti kullanılır. Yükseltgenmiş olan elektrolit, karşıt elektrota dış devre üzerinden gelen elektronlar tarafından indirgenir. Bu durumda adresten çıkan bir elektron adeta tekrar adresine gelir, dolayısıyla güneş pilinin çalışması sırasında net yük daima sıfırdır bu durum aynı zamanda

boya moleküllerin kimyasal değişme uğramasını engeller (O'Regan ve Gratzel, 1991; Nazeeruddin ve Gratzel, 2001).

DSSC'nin çalışma döngüsünde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar aşağıdaki gibi özetlenebilir;

Anot:



Katot:



Boya duyarlı güneş pillerinde yüksek verim elde etmeye çalışırken meydana gelen bazı istenmeyen reaksiyonlar söz konusu olabilmektedir. Bu da pilin kararlılığını olumsuz etkileyerek performansını düşürür. Bu reaksiyonlardan bazıları aşağıdaki gibi ifade edilebilir;

- I. Geri yük (şarj) transferi; TiO_2 iletkenlik bandına enjekte edilmiş elektronun, yükseltgenmiş boya molekülü ile birleşmesidir ($e^- + \text{Boya}^+$).
- II. Karanlık akım reaksiyonu; TiO_2 iletkenlik bandındaki elektronun, redoks çiftinin yükseltgenmiş formuyla birleşmesidir ($e^- + I_3^-$).
- III. Uyarılmış haldeki boyanın temel hale geri dönmesi durumu ($\text{Boya}^* \rightarrow \text{Boya}$).

2.3.2. Mezogözenekli oksit filmler: Titanyum dioksit

Yirminci yüzyılın başlarındaki ticari üretiminden bu yana, titanyum dioksit (titanya) beyaz bir pigment olarak güneş kremlerinden dış macunlarına kadar birçok alanda kullanılmasının yanı sıra, fotovoltaiik ve fotosel gibi çeşitli alanlarda birçok uygulama alanı bulmaktadır. Bu uygulamalar genellikle enerji ve çevresel kategorilere ayrılabilir ki

bunların birçoğu, TiO_2 malzeme ana yapısının özelliklerine ve boyalarla hassaslaştırma gibi modifikasyonlara dayanır.

Titanya gibi genel bir malzemenin boyutu nanometre ölçeğine kadar küçüldüğünde, yeni fiziksel ve kimyasal özellikler ortaya çıkar. Bir malzemenin boyutu küçüldükçe, yüzey alanı ve yüzey hacmi oranı dramatik bir şekilde artar. Yüksek yüzey alanı, reaksiyonu/etkileşimi kolaylaştırdığı için birçok titanya tabanlı cihaz için faydalıdır. Bu etkileşimler genellikle malzemenin yüzeyinde veya arayüzünde gerçekleşir. Bu nedenle, titanya tabanlı cihazların performansı, TiO_2 yapı birimlerinin boyutlarından büyük ölçüde etkilenir (Masolo, 2014).

TiO_2 3-3,2 eV bant aralığına sahip geniş bant aralıklı bir yarı iletkenidir, ayrıca ışığın görünür bölgesine karşı şeffaftır. DSSC uygulamaları için anataz fazında olan TiO_2 seçilmiştir. TiO_2 'nin rutil, anataz ve brookit olarak üç yaygın fazı vardır. Anataz biraz farklı bir oktahedral yapıya sahiptir. Değerlik bandı titanyum 3d orbitalleri ile hibritlenmiş oksijen 2p orbitallerinden oluşurken, iletim bandı esas olarak titanyum 3d orbitallerinden oluşur. Titanyum dioksit kimyasal olarak inert, toksik olmayan ve biyouyumlu bir yarıiletkenidir. Düşük maliyetle büyük ölçekte üretilmesi kolaydır. Karboksilatlar, salisilatlar, fosfonatlar ve boronatlar karşı yüksek yüzey afinitesi nedeniyle, bazıları bire yakın bir foton / elektron dönüşüm verimliliğine izin veren boyalarda kullanılabilir. TiO_2 mezogözenekli filmler genellikle hidrotermal bir adım içeren sol-jel tipi bir işlemle üretilir.

TiO_2 'nin nanokristal morfolojisi, güneş enerjisi dönüşüm verimliliğinin belirlenmesinde temel bir gerekliliktir. Yüksek yüzey pürüzlülüğüne sahip gözenekli nanoyapılı bir filmin kullanılması ışık toplama verimliliğini etkiler. Işık, foto-duyarlılaştırılmış gözenekli yarı iletkene nüfuz ederse, adsorbe edilmiş yüzlerce boya katmanıyla etkileşime girer. Bu nedenle, boyanın soğurma maksimumuna yakın enerjiye sahip fotonlar neredeyse tamamen soğurulur. Böylece, elektronik iletimin daha etkin olması için sinterlenmiş 10-20 nm çapında nanokristalin oksit parçacıklarından oluşan filmin mezogözenekli morfolojisi, güneş ışığının toplanmasında önemli bir role sahiptir.

2.3.3. Redoks elektrolit sistemi

Elektrolit çözeltisi sürekli olarak redoks reaksiyonların gerçekleştiği iletken bir sıvıdır. Elektrolitin DSSC'deki kullanımı, bir sonraki uyarma-enjeksiyon reaksiyonuna hazır olması için ortam rejenerasyon malzemesidir. P-n bağlantı hücrelerine benzer şekilde bir boşluk iletkeni görevi görür.

En yaygın elektrolitler, 0,1 M'a kadar iyot I_2 ile 0,5 M'a kadar NaI, KI, LiI gibi iyodür bileşiklerinin organik nitril çözücüler içinde çözüldüğü I^-/I_3^- redoks çiftini içerir. Elektrolitin yeterli hareketliliği, iyonik iletkenliği ve çözücünün viskozitesi, fotondan elektriğe geçiş işlemi sırasında difüzyon akımının sınırlı olması nedeniyle verimli bir elektronik taşıma için üç önemli konudur. Elektrolitlerde kullanılan çözücülerin çoğu düşük viskoziteli, düşük kaynama noktalı çözücülerdir. Elektrolitin yüksek sıcaklıklar altındaki kararlılığı, termal bozunması nedeniyle hücre ömrünü sınırlamaktadır. Bununla birlikte, en yüksek verimli DSSC hala düşük viskoziteli elektrolitlerle inşa edilmektedir.

Elektrolit sıvısı genellikle triiyodür/iyodür çiftinden oluşur ve boyanın kaybettiği elektronun geri kazanılması, elektrik devresinin tamamlanması için kullanılır. Kısaca elektrolit çözelti karşı elektrotlar arasında iletkenliğin devamlılığını sağlar. Elektronların verimli bir şekilde aktarılması, genel hücre verimini etkiler. Elektrolitin bazı gereksinimleri vardır: Boyanın redoks reaksiyon potansiyeliyle uyumlu olmalı, yüksek çözünürlük ve difüzyon katsayısına sahip olmalı, kararlı ve hızlı elektron transferi sağlamalı ve diğer hücre bileşenleriyle reaksiyona girmemelidir. Sıvı elektrolitlerin akış ve buharlaşma gibi sorunları olduğundan, katı elektrolitler geliştirilmiştir; ancak verimlilikleri sıvı elektrolitlere göre daha düşüktür (Lee ve diğerleri, 2012).

2.3.4. Çalışan ve karşıt elektrot

Çalışan elektrot, boya duyarlı güneş hücrelerinin anot kısmını oluşturur. Bu kısım iletken cam ve yarı iletken katmandan (TiO_2) oluşur. TCO cam olarak florin katkılanmış kalay oksit (FTO) veya indiyum katkılanmış kalay oksit (ITO) kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra ZnO , SnO_2 ve Nb_2O_5 gibi malzemeleri de yarı iletken katman olarak kullanılabilmektedir. Ancak titanyum dioksitin toksik etki yaratmaması, oldukça kararlı yapıda olması, piyasada çok kolay bulunması ve düşük maliyetli olmasından dolayı çokça tercih edilmektedir. TCO

camlarının yapısı gereği şeffaf olması bu yüzden düşük direnç sağlaması nedeniyle birçok optoelektronik uygulamada kullanıldığı bilinmektedir. Dahası TCO camlarının yüksek sıcaklarda dayanım göstermesinden dolayı da deneylerde çok tercih edilen bir camdır.

Karşıt elektrot, boya duyarlı güneş pillerinde elektrik devresinin katot ucunu oluşturur. Bu elektrot, genellikle platin, grafit veya polimerlerden oluşan bir tabaka içerir ve tri-iyodür/iyodür redoks çifti için platin oldukça etkili bir katalizördür. Platin, tri-iyodürün indirgenmesini bu bölümde sağlar ve aynı zamanda ışığı yansıtma özelliğine sahiptir.

2.3.5. Duyarlaştırıcı boya

Boyanın DSSC'lerdeki temel görevi nüfuz ettiği yarı iletken katmana (TiO_2) elektron sağlamaktır. Boyada bulunan elektronlar gelen ışıktaki fotonların çarpmasıyla uyarılmış olur, bu elektronlar hareketlenerek yarı iletken katman olan TiO_2 moleküllerinin iletim bandına geçerler.

Boya duyar güneş pillerinde (DSSC), fotonların soğrulması yoluyla elektronların uyarılması, hassaslaştırıcı moleküller, özellikle de boya molekülleri içinde gerçekleşir. DSSC'nin çalışma prensipleri göz önünde bulundurulduğunda, hassaslaştırıcı boyanın sadece güneş spektrumunun önemli bir kısmını absorbe etmekle kalmayıp, aynı zamanda tüm elektronları fotoanodun terminal noktasına verimli bir şekilde enjekte etmesi gerekir. Güneş enerjisinin çoğunluğunun güneş spektrumunun görünür bölgesinde yoğunlaştığı göz önüne alındığında, hassaslaştırıcının 400-800 nm aralığında yüksek derecede gelen foton-akım verimliliğine sahip olması zorunludur. Ayrıca, boya hassaslaştırıcıların daha yüksek bir molar soğurma katsayısına sahip olması beklenmektedir. Fotoanoda verimli yük enjeksiyonu elde etmek için, boyanın uyarılmış halinin enerjisi metal oksidin iletim bandını aşmalıdır.

Boya içindeki elektronlar uyarıldığı sürece, elektrolit içindeki gerçekleşen redoks tepkimeleri sayesinde tekrar yenilenerek indirgenir yani kaybettiği elektronları yeniden kazanır ve bu sayede güneş pili çalışmasına devam eder. Güneş'ten yeryüzüne ulaşan ışığın yaklaşık %45'i görünür (VIS), %47'i kızıl ötesi (IR) ve %8'i mor ötesi (UV) ışık tayfından oluşur. DSSC'lerde boya kullanımı temel bir işlem olup bu zorunluluğun ortaya çıkardığı bazı temel sorunlar vardır örneğin kararsızlık ve düşük verim. Özellikle boya

duyarlı güneş pilleri için temel sorunlardan biri boyanın yapı olarak kararsızlık göstermesidir.

2.3.6. Boyanın özellikleri

Boya duyarlı güneş pilleri için sentezlenen boyalar, günümüze kadar biriken bilgiye dayanarak geliştirilmiştir. Organik boya tabanlı güneş pilleri içinde, boyanın TiO_2 nano-kristal parçacıkları üzerine adsorpsiyonu, verimli ışık enerjisi-elektrik enerjisi dönüşümünü sağlamak için belirli temel özellikleri gerektirir:

1. $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{OH}$ gibi bağlayıcı grupların varlığı, yüksek çözünürlüğün yanı sıra organik boyaların TiO_2 yüzeyine etkili adsorpsiyonu için gereklidir. Karboksil grubu, TiO_2 yüzeyi ile ester bağları yoluyla köprü kurarak elektron akışını kolaylaştırır.
2. Uyarılmış boyadan TiO_2 iletkenlik bandına verimli elektron akışı sağlamak için boyanın en düşük enerjili boş moleküler orbitali (LUMO) TiO_2 iletim bandını (CB) aşmalıdır, yani daha az negatif olmalıdır. Ayrıca, elektrolitteki redoks çiftinden (I^{3-}/I^-) elektron transferi yoluyla oksitlenmiş durumun etkili rejenerasyonu için, boyanın en yüksek enerji dolu orbitali (HOMO) I^{3-}/I^- redoks potansiyelinden daha düşük olmalıdır.
3. Uzun ömürlü güneş pillerinin üretimi için organik boya, fotouyarılmış durumda ve redoks reaksiyonları sırasında kimyasal stabiliteye sahip olmalıdır. TiO_2 yüzeyine adsorplanan boya, çalışma koşulları altında (yarı iletken-elektrolit arayüzünde) en az yirmi yıl boyunca stabilite sergilemelidir.
4. Işık hasadı verimliliğini önemli ölçüde artırmak için, organik boyanın solar spektrum bölgesindeki molar absorpsiyon katsayısı yüksek olmalıdır.
5. Boyanın TiO_2 yüzeyinde agregasyonu, DSSC'lerde dönüşüm verimliliğinin azalmasına yol açar (Murat, 2018).

2.4. Elektromanyetik Dalgalar

Moleküllerin hem kimyasal hem de fiziksel özellikleri kuantum mekaniksel yöntemler kullanılarak incelenir. Bu özellikleri anlamak, ilgili moleküllerin temel ve uyarılmış

durumlarının incelenmesini gerektirir. Moleküler özellikler teorik olarak kuantum mekaniği kullanılarak incelenirken, ampirik araştırmalar genellikle elektromanyetik dalgalar kullanan spektroskopik yöntemlere dayanır. Kapsamlı analiz sırasında moleküllerin çok sayıda fiziksel ve kimyasal özelliği ortaya çıkar (Haken ve Wolf, 2013).

Elektromanyetik dalgaların oluşumu, uzayda her yöne hareket edebilen elektrik ve manyetik alan bileşenlerinin birbirine dik düzlemler halinde birleştirilmesiyle elde edilir. Elektrik alan bileşeni x-z düzleminde salınırken, manyetik alan bileşeni y-z düzleminde salınır ve elektromanyetik dalga bu iki alana dik bir yönde yayılır. Şekil 2.6 bir elektromanyetik dalganın temsilini göstermektedir. Elektromanyetik dalgaların yayılma yolu ile titreşimleri arasında 90 derecelik bir açı vardır. Elektromanyetik dalga kavramı başlangıçta James Clerk Maxwell tarafından tanıtıldı.

Bir elektromanyetik dalgadaki elektrik ve manyetik alan bileşenlerinin formülasyonu aşağıdaki gibidir:

$$E = E_0 \sin 2\pi \left(\frac{z}{\lambda} - vt \right) \quad (2.1)$$

$$H = H_0 \sin 2\pi \left(\frac{z}{\lambda} - vt \right) \quad (2.2)$$

EM ışımının enerjisi

$$E = h\nu \quad (2.3)$$

ifadesi ile verilir. Buradaki ν dalganın frekans değerini temsil ederken, (h) Planck sabitini ifade eder ve değeri 6.626×10^{-34} J·s'tir. Dalga boyu ise λ ile gösterilir. Elektromanyetik dalganın hızı ise ışık hızına eşittir ($c = 2.997925 \times 10^8$ m/s).

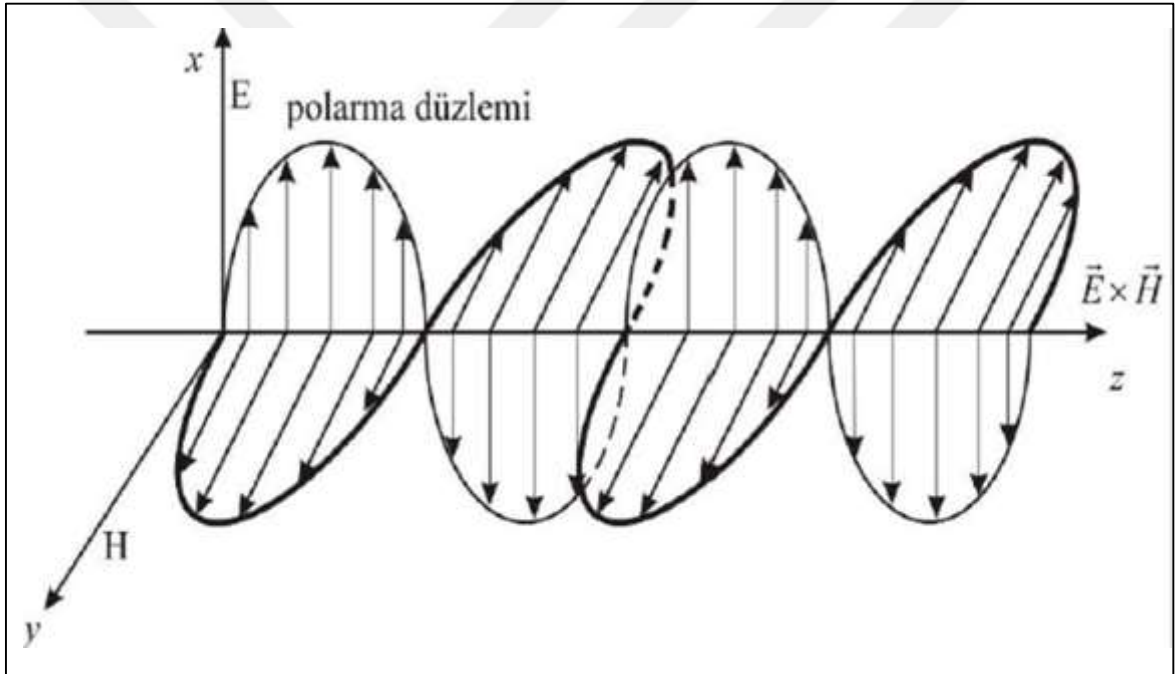
$$c = \lambda \nu \quad (2.4)$$

Elektromanyetik dalganın hızı, dalga boyu ve frekans arasındaki ilişkiyi ifade eden denklem (2.4) olarak gösterilir. Elektromanyetik dalgaların dalgaboylarına göre sınıflandırılması sonucunda elektromanyetik spektrum oluşturulmuştur. Bu spektrum, en

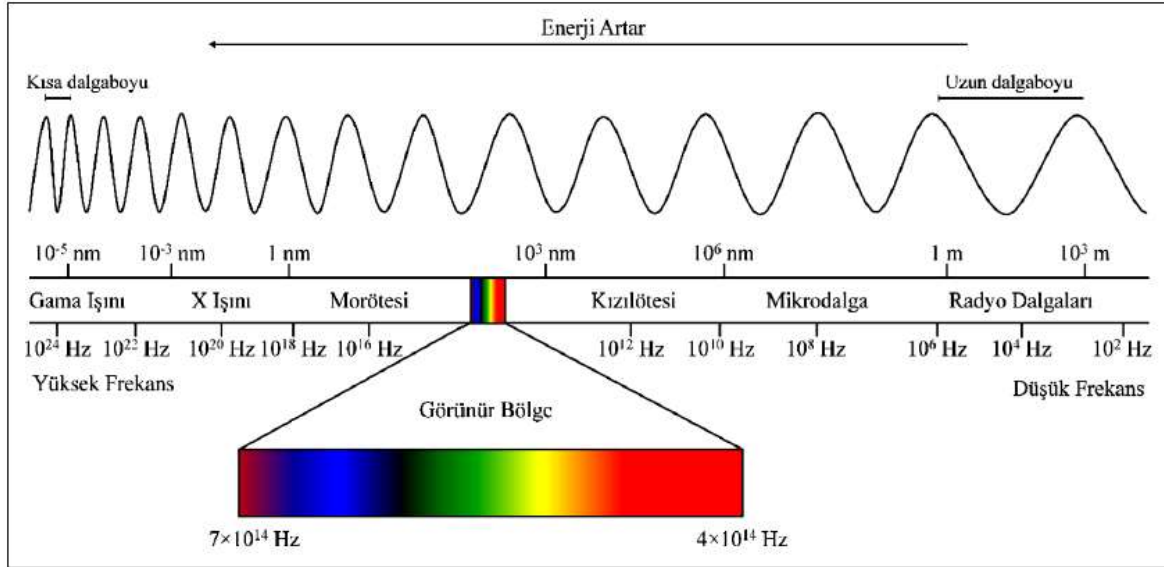
büyük dalga boyuna sahip olan radyo dalgalarından başlayıp en kısa dalga boyuna sahip olan gama ışınları ile sona erer. Spektrum bölgeleri, Şekil 2.7'de gösterilmiştir.

Elektromanyetik dalganın sahip olduğu enerji, dalga boyuyla ters orantılıdır. Bir maddenin elektromanyetik dalgalarla etkileşmesi sonucunda elde edilen verilerin değerlendirilmesi, o madde hakkında önemli bilgiler sağlar. Elektromanyetik dalgaların madde ile etkileşimi spektroskopi dalı için büyük önem taşır.

Elektromanyetik dalgaların dalgaboyu veya frekans değerlerine göre adlandırılan özel bölgeler bulunmaktadır. Buna elektromanyetik spektrum veya elektromanyetik tayf denir.



Şekil 2.6. Elektromanyetik dalganın gösterimi(Yurdakul, 2010)



Şekil 2.7. UV-Vis bölgesine karşılık gelen elektromanyetik tayf gösterimi (Chang, 1971)

Ultraviyole ve görünür spektrumunda bulunan elektromanyetik ışınların enerjisi, atomların bileşimindeki bağ elektronlarını uyarır, bu da madde içindeki elektronların mevcut enerji seviyelerinden daha yüksek enerji seviyelerine geçmesine neden olur. UV-Vis spektroskopisi, bir örneğin ultraviyole (UV) ve görünür (Vis) aralıklarında çeşitli dalga boylarındaki elektromanyetik ışınlarla aydınlatıldığı bir soğurma spektroskopisi yöntemidir. Örnek maddeye bağlı olarak, UV veya görünür ışık, numune tarafından kısmen soğurulur. Geriye kalan ışık, yani iletilen ışık, uygun bir dedektör tarafından dalga boyunun bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Yalnızca bir elektronik geçiş için ΔE 'ye karşılık gelen dalga boyları güçlü bir şekilde emilir.

2.5. Moleküler Spektroskopi

Moleküller, iki veya daha fazla atomun bir araya gelerek kararlı bir yapı oluşturmasıyla meydana gelir. Moleküler spektroskopi, moleküllerin yapısını (molekül simetrisi, bağ uzunluğu ve bağlar arası açılar) fiziksel ve kimyasal özelliklerini (elektronik dağılım, bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arası etkileşimler) inceler ve etkileşimlerinin mekanizmasını fiziksel metotlarla belirler. Molekül, elektromanyetik alan etkisi altındayken Bohr kuralına göre $\Delta E = h\nu$ enerjisini absorbe edebilir veya yayabilir. Burada $\Delta E = E_2 - E_1$ molekülün iki enerji düzeyi arasındaki enerji farkını, h Planck sabitini ve ν elektromanyetik dalganın frekansını temsil eder.

Çizelge 2.1. EM spektrumun bölgeleri ve karşılık gelen frekans, dalga boyu değerleri (Yurdakul, 2010)

Dalga boyu (m)	Frekans (Hz)	Bölge	Spektroskopi
300 – 3	$10^6 - 10^8$	Radyo Dalgaları	NMR ve NQR
30 – 0.3	$10^{10} - 10^{12}$	Mikrodalga	ESR ve Moleküler Dönü
$300 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-6}$	$10^{12} - 3 \times 10^{14}$	Kırmızı-altı (Infrared)	Moleküler Titreşim
$1 \times 10^{-6} - 300 \times 10^{-10}$	$3 \times 10^{14} - 10^{16}$	Görünür ve Mor Ötesi	Elektronik Geçişler (Dış kabuk)
$100 \times 10^{-10} - 3 \times 10^{-11}$	$3 \times 10^{16} - 10^{19}$	X-Işınları	Elektronik Geçişler (İç kabuk)
$3 \times 10^{-11} - 10^{13}$	$3 \times 10^{18} - 10^{22}$	γ - Işınları	Nükleer Geçişler

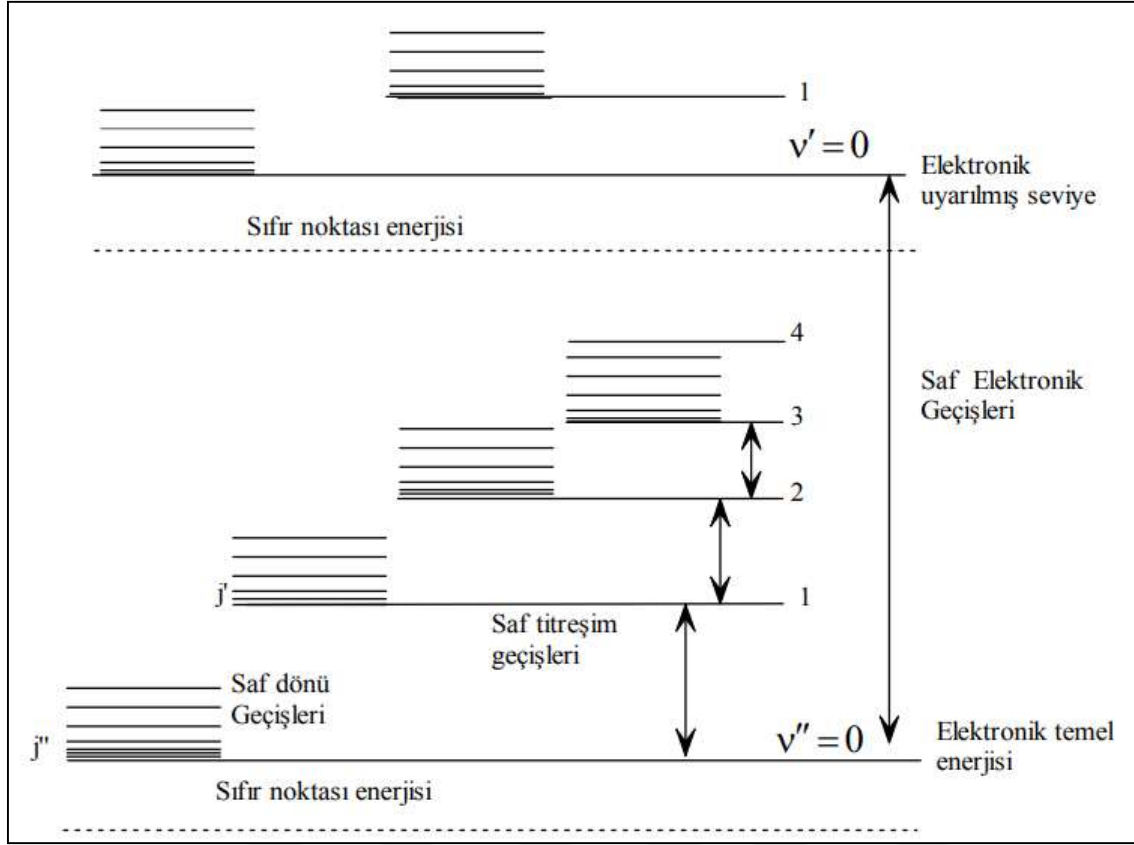
Moleküler spektroskopi, bir maddenin elektromanyetik dalgalarla etkileşimi ile elde edilen sonuçların ölçülmesi ve yorumlanması sürecini ifade eder. Bu tür incelemeler, malzemenin yapısı hakkında önemli bilgiler sağlar (Woodward, 1972).

Elektromanyetik dalgaların bir maddenin molekülleriyle etkileşimi, enerji seviyeleri arasında geçişlere neden olur. Bu geçişler, elektromanyetik spektrumun farklı bölgelerine denk gelir. Bu bölgelerin ayrıntıları Çizelge 2.1'de belirtilmiştir (Chang, 1971). Sistemdeki atomlar ve moleküller, kuantum mekaniğine bağlı enerji seviyelerinde bulunur. Maddenin elektromanyetik dalgalarla etkileşiminde bir foton yani enerji kuantumu soğurulmuş ya da yayımlanmış olur. Fotonun enerjisi, bu enerji seviyeleri arasındaki bir ΔE enerji farkına eşittir.

Elektromanyetik spektrumun farklı bölgeleri, çeşitli fiziksel olayları incelemek için kullanılır. Bu bölgeler ve incelenen olaylar şu şekildedir:

1. Radyo Frekans Bölgesi: Bu bölgede, radyo dalgalarıyla Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) ve Nükleer Kuadropol Rezonans (NQR) gibi olaylar incelenir. Dalga boyları 10^4 m ile 10^{-2} m arasında değişir ve frekanslar 3×10^4 ile 3×10^{10} Hertz arasındadır.
2. Mikrodalga Bölgesi (Dönme Spektrumu): Bu bölgede, moleküllerin dönme enerji düzeyleri arasındaki geçişlerde yayınlanan mikrodalga dalgaları incelenir. Ayrıca, Elektron Spin Rezonansı (ESR) ve Elektron Paramagnetik Rezonans (EPR) gibi olaylar da bu bölgede gerçekleşir. Dalga boyları 10^{-2} m ile 5×10^{-4} m arasında değişir ve frekanslar 3×10^{10} ile 6×10^{11} Hertz arasındadır.

3. Kırmızı-altı Bölgesi (Titreşim Spektrumu): Bu bölgede, moleküler titreşim üst ton enerji seviyeleri arasındaki geçişler incelenir. Dalga boyu aralığı 5×10^{-4} m ile 8×10^{-7} m arasında değişir ve frekanslar 6×10^{11} ile 4×10^{14} Hertz arasındadır. Kendi içinde üç bölgeye ayrılır.
4. Mor Üstü ve Görünür Bölge (Elektronik Spektrum): Bu bölgedeki dalgalar, atomlarda elektronik geçişler sırasında yayılır. Dalga boyları 8×10^{-7} m ile 2×10^{-7} m arasında değişir ve frekanslar 4×10^{14} ile 2×10^{15} Hertz arasındadır.
5. X Işınları Bölgesi (Çekirdek İç Spektrumu): Bu bölgedeki dalgalar, bir atomun iç tabakalarında elektron geçişlerine neden olur. Dalga boyları 10^{-8} m ile 10^{-10} m arasında değişir ve frekanslar 3×10^{16} ile 3×10^{18} Hertz arasındadır.
6. Gama Işınları Bölgesi: Bu bölgedeki dalgalar, radyoaktif çekirdekler tarafından ve belirli nükleer tepkimeler sırasında yayılan elektromanyetik dalgalardır. Dalga boyları 10^{-10} m ile 10^{-14} m arasında değişir ve frekanslar 3×10^{18} ile 3×10^{20} Hertz arasındadır.



Şekil 2.8. İki atomlu bir molekül için titreşim, dönü ve elektronik geçişler gösterilmektedir

2.5.1. Kırmızı-altı spektroskopisi

Kızılötesi (Infrared-IR) spektroskopisi, maddenin kızılötesi ışınlarını soğurması üzerine odaklanmış bir spektroskopi alanıdır. Kızılötesi ışınım, elektromanyetik spektrumda mikrodalgalarından sonra gelirken görünür ışıktan önce yer alır. Bu bölge, yakın, orta ve uzak kızılötesi olmak üzere üç alt bölgeye ayrılmıştır.

IR spektroskopisi, bir maddenin molekülleri tarafından belirli dalga boylarında enerji soğurmasına dayanır. Bu soğurma sonucunda, moleküllerdeki bazı bağ yapıları uyarılır ve titreşir. Her bir titreşim, belirli frekans değerlerine sahiptir. IR ışınları, her bir molekülün kendine özgü bağ yapılarına ait titreşimlere neden olduğundan, karakteristik bir özellik taşır. Bu durum, her IR spektrumunun benzersiz olmasını ve bileşiklerin tanımlanmasını sağlar (Turnell, 1972).

Klasik kurama göre, bir yapıdaki değişiklikler elektrik dipol momentinde değişikliğe yol açar ve bu da ışınım yayılmasına neden olur. Bu değişimin frekansının yayılma frekansıyla

aynı olduğu düşünülürse, bu durum soğurum için de geçerlidir. Bir sistem, sadece yayımlayabileceği bir frekansta olan ışığı soğurabilir.

Bir yapıya uygulanan ν frekanslı ışınım, molekülün μ elektrik dipol momentini ile aynı frekansta titreşirse bir etkileşim gözlenir. Bu etkileşim, titreşim spektrumunda kızılötesi bölgesine düşer (Whiffen, 1971).

Kırmızı-altı spektroskopisinde bir molekülü inceleyebilmek için (IR aktif olması için), molekülün titreşim hareketi sırasında değişen bir elektriksel dipol momentine sahip olması gereklidir. Molekülün titreşimi sırasında değişen dipol momentini, elektromanyetik dalganın elektrik alanıyla etkileşir ve bir enerji alışverişi gerçekleşir. Kuantum mekaniğine göre, bu geçişin gerçekleşebilmesi için elektriksel dipol geçiş integralinin sıfırdan farklı olması gerekmektedir.

Titreşen iki atomlu bir molekülün dipol momentini denge noktasında Taylor serisine açarsak,

$$\mu = \mu + \sum \left[\left(\frac{d\mu}{dr} \right)_0 q \right] + \frac{1}{2} \sum \left[\left(\frac{d^2\mu}{dr^2} \right)_0 q^2 \right] + \dots \quad (2.5)$$

Birinci dereceden olan terimler dikkate alınırken diğerleri ihmal edilebilir. Bu durumda eşitlik aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\mu = \mu + \sum \left[\left(\frac{d\mu}{dr} \right)_0 q \right] \quad (2.6)$$

Burada q titreşimin koordinatını, r denge durumu bağ uzunluğunu, $(d\mu/dr)$ dipol momentin değişimini ifade eder. Bir molekülün geçiş dipol momentini ise

$$\mu_{nm} = \int \psi_n^* \mu \psi_m d\tau \quad (2.7)$$

eşitliği ile verilir. Eşitlikte ki Ψ_n^* ve Ψ_m sırasıyla taban ve uyarılmış durumdaki dalga fonksiyonlarını temsil etmektedir. Enerji düzeyleri arasındaki geçiş şartı dipol momentin karesinin sıfıra eşit olmamasına bağlıdır.

Dipol momentin eşitlik 2.6'da ki ifadesi eşitlik 2.7'de yerine yazılırsa ve ilk iki terim dikkate alınır eşitlik şu şekilde değişir:

$$\mu_{nm} = \int \psi_n^* \left[\mu_0 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial r} \right)_0 q \right] \psi_m d\tau = \int \psi_n^* \left(\frac{\partial \mu}{\partial r} \right)_0 q \psi_m d\tau \quad (2.8)$$

Dalga fonksiyonlarının ortogonalitesi nedeniyle ilk terim sifıra eşit olduğunda, Eşitlik 2.8'deki gibi ifade elde edilir. $\left(\frac{\partial \mu}{\partial r} \right)_0$ terimi sabit bir değerdir. Bu terim, integral dışına kolayca alınabilen bir değer olduğundan, seçim kuralı belirlenir. Yani, molekülün dipol momentindeki değişim geçiş olduğunu belirtirken, aksi durumda geçişin olmadığını belirtir. Dolayısıyla, IR aktiflik şartı, dipol momentine bağlıdır.

İki atomlu bir molekülün basit bir harmonik osilatör gibi davrandığı varsayılırsa, titreşim enerjisi, Schrödinger dalga denkleminin çözümünden elde edilir.

$$E_{tit} = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (2.9)$$

olarak bulunur. Eşitlikten frekans değeri ise

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.10)$$

Eşitlikteki μ titreşim kuantum sayısını temsil eder. Bu nedenle, sadece tam sayı olmayan 0'dan farklı değerler alabilir. Bu durumda seçim kuralı ($\Delta v = \pm 1$) olur. Bu ifade aynı zamanda temel bant geçişini ifade eder ($v = 0 \rightarrow 1$). Bu geçiş, kızılötesi spektrumdaki en belirgin bantlardan biridir.

2.5.2. Mor ötesi ve görünür bölge (UV-Vis) spektroskopisi

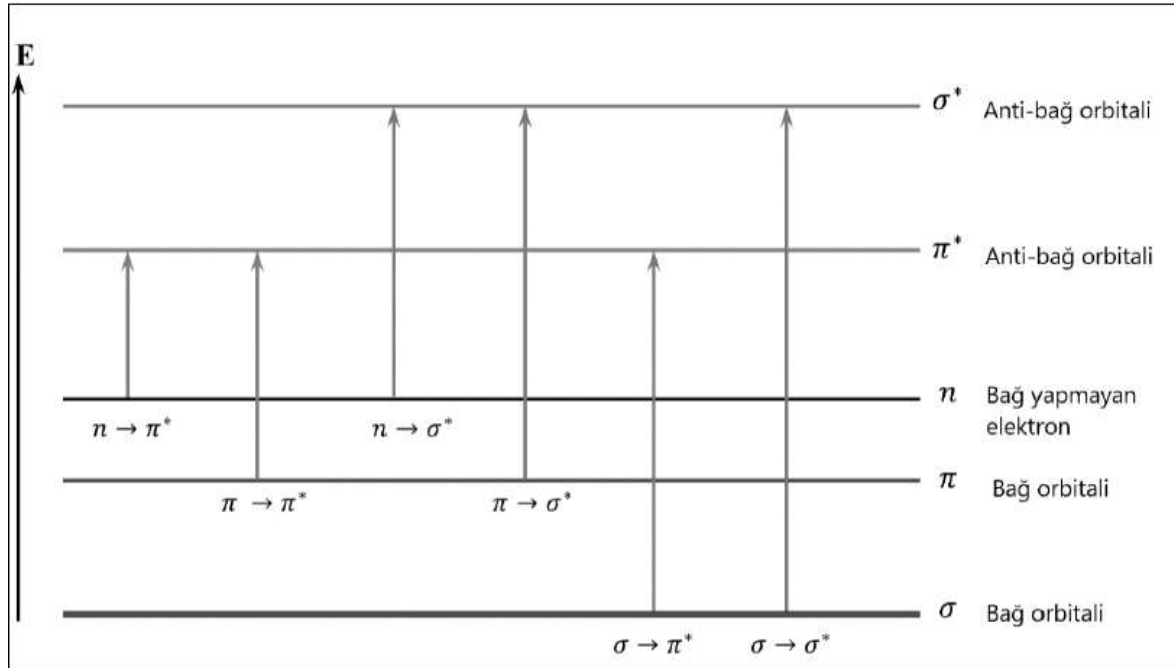
Farklı moleküller, yapısına ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak belirli dalga boylarındaki fotonları absorbe eder. Bu nedenle, moleküllerin absorbe ettiği ışık spektrumu, onların yapısal ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi sağlar. Eğer bir molekül mor ötesi veya görünür bölgedeki ışığı absorbe ediyorsa, UV-Vis spektrometresi kullanılarak molekül tarafından absorbe edilen dalga boyları belirlenebilir. Bu spektrometre, çeşitli dalga boylarındaki ışığı yansıtır. Dalga boyu aralığı genellikle yaklaşık 200 nm'den 800 nm'ye

kadar olan aralığı kapsar. Bu dalga boyu aralığındaki ışık, örnek bileşiğe yansıtılır ve absorpsiyon spektrumu elde edilir.

Ölçüm sonuçlarından elde edilen verilerle soğurma-dalgaboyu grafiği oluşturulur. Bu grafik, en güçlü absorpsiyonun gerçekleştiği ve en yoğun absorbe edilen dalga boyunun belirlenmesine olanak tanır. Bu değer $\lambda_{\max}$ olarak adlandırılır. Moleküler orbital teorisine göre bu, bağ moleküler orbitallerinden anti bağ moleküler orbitallerine geçiş olarak kabul edilir. Başka bir deyişle, en yüksek dolu orbitalden en düşük boş orbitala geçişi ifade eder. Böylece, elde edilen enerji değeri bir molekülün band aralığı değerini sağlar.

Orbital, elektronun en büyük bulunma olasılığına sahip olduğu hacimsel bölgelere verilen isimdir. Moleküler orbital teorisi, atomik orbitallerin birbirleriyle etkileşimlerini ve bunun sonucunda moleküler orbitallerin oluşumunu açıklar. Özellikle kovalent bağları açıklamada oldukça başarılıdır. Moleküler orbitaller, iki temel tipte oluşabilir. Birincisi, elektronların tek bağ oluşturduğu ve sigma(σ) olarak adlandırılan orbitallerdir. Bu orbitaller aynı zamanda sigma bağları olarak bilinir. İkincisi ise, elektronların çift bağ oluşturduğu pi(π) bağı olarak adlandırılan orbitallerdir. Ayrıca, bu orbitallerden daha yüksek enerji seviyelerindeki orbitallere karşı veya anti bağ orbitali denir. Bunlar σ^* ve π^* ile gösterilir. Ayrıca, bağ yapmayan elektronların bulunduğu n orbitali de vardır.

UV-Vis bölgesinde görülen π , σ ve n orbitalleri arasındaki geçişler organik moleküllerde, d ve f orbitalleri arasındaki geçişler koordinasyon bileşiklerinde ve yük aktarım geçişleri her ikisinde de gözlenir (Valcárcel Cases, López-Jiménez ve López-Lorente, 2018). Şekil 2.9'da, elektronların uyarılma enerji seviyeleri arasındaki geçiş türleri verilmiştir.



Şekil 2.9. UV-Vis spektroskopisinde geçiş türleri

σ orbitalinde bulunan bir elektronun gelen enerjiyi absorbe etmesi sonucu σ^* orbitaline geçişi, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri olarak adlandırılır. Bu geçişler, en yüksek enerji gerektiren geçişler olduğundan dolayı uzak UV bölgesinde gözlenir. C-C ve C-H bağlarındaki σ elektronları, bu tür geçişleri yaparlar.

$n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri, hetero atom içeren ve çiftlenmiş elektron bulunan yapılarında gözlenen geçişlerdir. $\sigma \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \sigma^*$ geçişlerine ait absorpsiyon genlikleri genellikle düşüktür ve genellikle güçlü geçişlerle gözlenmezler. $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri, doymamış gruplar içeren hetero yapılarında görülür. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri ise oldukça şiddetlidir (Skoog, Holler ve Crouch, 2017).

2.5.3. Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi

Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi, radyo frekans bölgesinde, elektromanyetik dalgaların soğurulmasının ölçülmesine dayanan bir tekniktir. Bu teknikte atom çekirdeklerinin manyetik özellikleri incelenir. Pauli'nin spin hakkındaki öngörülerini, 1924'te NMR'nin teorik temellerini atmıştır. Daha sonra, Bloch ve Purcell'in 1946'daki çalışmaları, manyetik alanda atomların elektromanyetik ışınları absorbe ettiğini gösterdi. Bu çalışmalarıyla, 1952'de Nobel Fizik Ödülü'nü paylaştılar. Organik kimya alanında

kuantum mekaniği, organik moleküllerin kararlılığının belirlenmesinde, ara maddelerin ve geçiş durumlarının tanımlanmasında, yük analizlerinde, reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılmasında, NMR spektrumlarının yorumlanmasında ve organik bileşiklerin aromatik özelliklerinin değerlendirilmesinde sıklıkla kullanılmaktadır. NMR, atom çekirdeklerinin manyetik özellikleriyle yakından ilişkili fiziksel bir olgudur.

Manyetik bir çekirdeği incelemek için NMR, manyetik momentinin güçlü bir dış manyetik alanla hizalanmasını ve ardından bir elektromanyetik dalga ile etkisiyle moment yöneliminin bozulmasını kullanır. Çekirdeğin momentinin manyetik alan kaynaklı yönelimi, manyetik alanla hizalanmış daha düşük bir enerji seviyesi ve manyetik alana karşıt olan daha yüksek bir enerji seviyesi olmak üzere iki farklı enerji seviyesi ile sonuçlanır. Bu iki seviye arasındaki enerji farkına karşılık gelen bir frekansta bir foton soğurulduğunda, moment geçici bir yön değişikliğine uğrar ve bu da o frekansta rezonansın gözlemlenmesine yol açar. NMR spektroskopisi, bir molekülün fiziksel, kimyasal ve yapısal bilgilerin elde edilmesinde kullanılan başlıca yöntemlerden biridir. Ramsey, kimyasal kaymanın ardındaki temel teoriyi kapsamlı bir şekilde incelemiştir. Bu analizde kimyasal kayma, bir elektronun dışarıdan uygulanan bir manyetik alanla etkileşimini ve bir çekirdek ile bir elektron arasındaki eşzamanlı etkileşimi içeren iki aşamalı bir etkileşime bağlanmıştır. Buna göre, kimyasal kaymanın teorik incelemesi iki ayrı bileşene ayrılabilir: dış manyetik alan nedeniyle molekül içinde oluşan elektrik akımının belirlenmesi ve bu elektrik akımı tarafından çekirdeğin bulunduğu yerde oluşturulan alanın değerlendirilmesi, iç manyetik alan olarak adlandırılır. Başlangıçta, harici olarak uygulanan manyetik alan küresel yapının elektron dağılımında kutuplaşmaya neden olarak molekül içinde bir elektrik akımı yaratır. Bu elektrik akımı da çekirdeğin bulunduğu yerde bir manyetik alan indükler (Pir, 2013).

2.6. Moleküler Orbital Teorisi

Moleküler orbital teorisi, 1927 yılında Friedrich Hund, Robert Mulliken, John C. Slater ve John Lennard-Jones'un katkılarıyla geliştirilmiştir. İlk moleküler orbital hesaplamaları Charles Coulson tarafından 1938'de H₂ molekülü için gerçekleştirilmiştir. Moleküler orbital teorisinin moleküler hesaplamalarda etkili bir şekilde kullanılması Roothaan-Hall yaklaşımıyla gerçekleşmiştir ve bu gelişmeler birçok ab initio kuantum kimyasal yöntemin geliştirilmesine yol açmıştır. Moleküler orbital teorisi, atomik orbitallerin etkileşimlerini

ve kovalent bağları açıklamak için kullanılır. Bu teoriye göre, molekülü oluşturan atomik orbitaller, birbirleriyle etkileşime girerek yeni molekül orbitalleri oluştururlar ve molekül orbitalleri, atomik orbitallerin doğrusal birleşimlerinden meydana gelir (Bayrakdar, 2015).

Moleküler orbital teorisi, atomik orbitallerin birbirleri ile nasıl etkileştiği ve molekül orbitallerinin oluşumu üzerine kurulan bir teoridir. Özellikle kovalent bağların açıklanmasında çok başarılıdır. Kuantum fiziğinden yararlanarak orbitallerin hangi durumlarda bağ oluşturabileceğini veya oluşturamayacağını açıklar. Moleküler orbital teorisine göre, bir molekülün atomik orbitallerinin birbirleriyle etkileşmesi sonucunda özellikleri ortadan kalkar ve yeni moleküle ait orbitaller oluşturur. Moleküler orbitaller, atomik orbitallerin doğrusal bir bileşiminden oluşur. Bu elektronlar önce atomik orbitallerdeyken moleküler orbitallere geçerler (Kaya 2008; Ölmez ve Yılmaz 2008).

Atomik orbitallere benzer şekilde, moleküler orbitaller de matematiksel dalga fonksiyonları kullanılarak tanımlanabilir ve farklı şekillere ve enerji değerlerine sahip olabilirler. Molekülün atomik orbitallerinin sayısı, molekülün toplam orbital sayısına eşittir. Moleküllerin oluşumu sırasında, atomlar gerekli bağ mesafesinde birbirlerine yaklaştıklarında, moleküle ait orbitalleri oluşturmak için birleşirler. Molekül oluştuktan sonra, atomik orbitallerden bahsetmek mümkün değildir. Elektronların moleküler orbitallere yerleştirilmesinde de Hund kuralları ve Pauli ilkesi aynı şekilde kullanılır.

Bir moleküler orbitalde, aynı kuantum durumunda en fazla zıt spinli iki elektron bulunabilir ve elektronlar orbitallere yerleşirken öncelikle en düşük enerjili moleküler orbitale yerleşir. Elektronlar önce paralel spinli olarak aynı enerji seviyesine sahip moleküler orbitallere yerleştirilir. Atom orbitallerinin s, p, d ve f ile gösterildiği gibi moleküler orbitaller de σ , π , δ ile gösterilir. Bu isimlendirmeler, açısız kuantum sayısına bağlı olarak değişir (Özkar ve diğerleri, 1999).

2.6.1. Kuantum kimyasal hesaplamalar

Tam olarak çözülebilen sistemler, yalnızca bir veya iki parçacıktan oluşan sistemlerdir; bu parçacıklar, bir "kütle merkezi" koordinat sistemi getirilerek tek parçacık problemine indirgenebilir. Belirli bir doğruluğa sahip sayısal çözümler çok parçacıklı sistemler için çok sayıda matematiksel işlem gerçekleştirilerek üretilebilir. Elektronik bilgisayarların

ortaya çıkmasıyla birlikte, belirli bir maliyete yönelik performans da istikrarlı bir şekilde artıyor ve bilgisayarların kullanımı artık birçok bilim dalında yaygınlaşıyor. Bu, bilgisayarın örneğin bir NMR spektrometresi gibi "deneysel" bir araç olarak kullanıldığı yeni bir alan olan kuantum kimyasal hesaplamaları ortaya çıkarmıştır.

Analitik olarak çözülemeyen karmaşık çok parçacıklı sistemlerle uğraşırken, matematiksel, fiziksel ve teorik ilkeleri kullanarak kimyasal problemleri simüle etmek ve çözmek için bilgisayar yazılımı kullanan kuantum kimyasal hesaplamalar yapılır. Bu hesaplama yöntemleri, problemleri anlama, tahmin etme ve çözme becerilerimizi geliştirmede çok önemlidirler.

Bu hesaplama yöntemlerinin uygulanması, kuantum mekaniği tabanlı simülasyon programları örneğin Gaussian, Vasp, Amber, Mopac, Ampac, Hyperchem, Casp, Avagadro ile birlikte kullanılır. Bu programlar moleküler yapı, enerji seviyeleri, bağ ve reaksiyon enerjileri, dipol momentleri, termodinamik özellikler, UV-vis spektrumu, NMR spektrumu, FT-IR spektrumu ve HOMO-LUMO orbitalleri dahil olmak üzere çeşitli kimyasal özellikleri hesaplamak için kullanılır. Bu hesaplamalar, deneysel çalışmalar için değerli bir tamamlayıcı görevi görür ve belirli senaryolarda, yalnızca deney yoluyla gözlemlenmesi zor veya imkansız olabilecek olayların hesaplanmasını sağlar (Jensen, 2007).

Hesaplamalar için yaygın olarak kullanılan iki esas yöntem vardır: moleküler mekanik yöntemleri ve elektronik yapı yöntemleri olarak da bilinen kuantum kimyasal hesaplamaları. Yaklaşımları farklı olsa da, her iki yöntem de benzer adımları içerir. İlk adım, mümkün olan en düşük enerji seviyesine ulaşmak için moleküler yapının optimize edilmesini içeren taban durumun belirlenmesidir. Bu optimizasyon işlemi sırasında, atomların konumları enerjinin birinci türevi kullanılarak hesaplanır. Daha sonra, ikinci adımda, istenen kimyasal özellikler optimize edilmiş moleküler yapıya dayalı olarak hesaplanır (Bayrakdar, 2015).

Kuantum mekaniksel hesaplamalardaki esas problemlerden biri, verilen bir problem için uygun bir teori seçmektir. Örneğin, kuvvet alanı yöntemlerinde etkileşimler gerilme, bükülme, burulma, van der Waals vb. etkileşimler olarak parametrelendirilir. Dinamik denklem sistemin zamansal gelişimini tanımlar. Parçacık kütlelerine ve hızlarına bağlı olarak kesin formuyla hem zaman hem de uzay türevlerini içeren bir diferansiyel denklem

olarak verilir. Dinamik denklemin çözülmesiyle parçacıkların konumu ve hızı, başlangıç koşullarına, yani sistemin faz uzayında nasıl geliştiğine göre daha sonraki zamanlarda tahmin edilebilir (Jensen, 2007).

2.6.2. Moleküler mekanik yöntemler

Belirli bir nükleer konfigürasyon için potansiyel enerji yüzeyini verecek şekilde elektronik enerjinin hesaplanması önemli bir problemdir. Moleküler mekanik (Kuvvet alanı) yöntemlerinde, elektronik enerjinin nükleer koordinatların parametrik bir fonksiyonu olarak yazılması ve parametrelerin deneysel hesaplama verilerine uydurulması yoluyla bu adım atlanır. Moleküler mekanik yöntemlerindeki "yapı taşları" atomlardır, yani elektronlar bireysel parçacıklar olarak değerlendirilmez.

Elektronik Schrödinger denkleminin çözümünün atlanmasının yanı sıra, nükleer hareketin kuantum özellikleri de ihmal edilmektedir. Sonuç olarak atomların dinamiğini açıklamak için Newton'un ikinci yasası veya klasik mekanik kullanılır. Problem, zamandan bağımsız olaylar için, belirli bir geometrideki enerjinin hesaplanmasına indirgenir. Genellikle ilgi, kararlı moleküllerin geometrilerini veya farklı konformasyonlarını ve bu konformasyonlar arasındaki muhtemel dönüşümleri bulmaktır. Daha sonra problem, potansiyel enerji yüzeyinde enerji minimumlarının ve potansiyel olarak bazı birinci dereceden eyer noktalarının bulunmasına indirgenir.

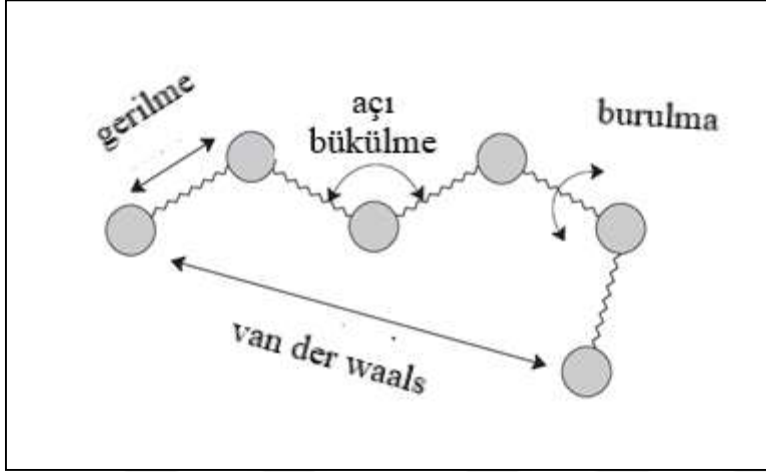
Moleküller, kuvvet alanı yöntemlerinde "top ve yay" modeliyle tanımlanır; atomlar farklı boyutlara ve "yumuşaklığa", bağlar ise farklı uzunluklara ve "sertliğe" sahiptir. Moleküler mekanik (MM) yöntemlerinin esası, moleküllerin farklı moleküllerde yapısal olarak benzer birimlerden oluşma eğiliminde olduğudur.

Kuvvet alanı enerjisi, her bir molekülü belirli bir biçimde biçimlendirmek için gereken enerjiyi tanımlayan terimlerin toplamı olarak yazılır.

$$E_{top} = E_{ger} + E_{bük} + E_{bur} + E_{vdw} + E_{el} + E_{cross} \quad (2.11)$$

E_{ger} , iki atom arasındaki bağın gerilmesi için enerji fonksiyonudur, $E_{bük}$ bir açının bükülmesi için gereken enerjiyi temsil eder, E_{bur} bir bağ etrafında dönme için burulma

(torsiyon) enerjisidir, E_{vdw} ve E_{el} bağılı olmayan atom-atom etkileşimlerini tanımlar ve son olarak E_{cross} ilk üç terim arasındaki bağlantıyı açıklar.



Şekil 2.10. Temel kuvvet enerji ifadelerinin gösterimi

Nükleer koordinatların böyle bir enerji fonksiyonu verildiğinde, geometriler ve bağılı enerjiler optimizasyonla hesaplanabilir. Kararlı moleküller, potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlara karşılık gelir ve nükleer koordinatların bir fonksiyonu olarak E_{toplam} 'ın en aza indirilmesiyle konumlandırılabilirler.

Gerilme enerjisi

$E_{gerilme}$, iki atom tipi A ve B arasındaki bağı gerilmesine yönelik enerji fonksiyonudur. En basit haliyle, "doğal" veya "denge" bağ uzunluğu R_0 etrafında Taylor genişlemesi olarak yazılır. Açılımın ikinci dereceden sonlandırılması aşağıdaki eşitliği verir.

$$E_{gerilme}(R^{AB}-R_0^{AB}) = E(0) + \frac{dE}{dR}(R^{AB} - R_0^{AB}) + \frac{1}{2} \frac{d^2E}{dR^2}(R^{AB} - R_0^{AB})^2 \quad (2.12)$$

Bükülme enerjisi

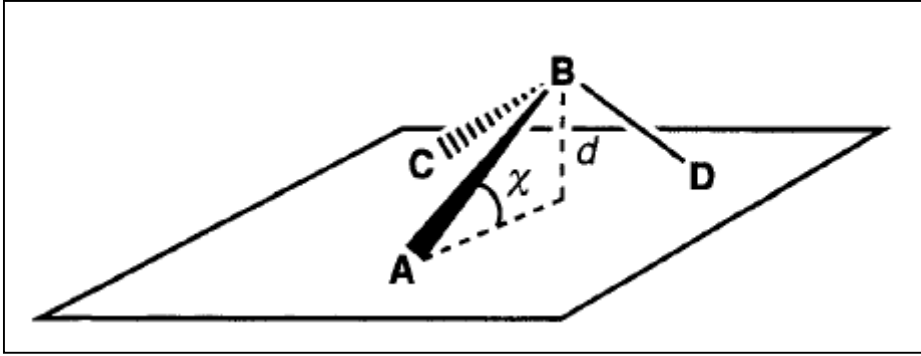
$E_{bükülme}$, A ile B arasında ve B ile C arasında bir bağı bulunduğu üç A—B—C atomunun oluşturduğu bir açıyı bükmek için gereken enerjidir. $E_{gerilme}$ 'ye benzer şekilde, $E_{bükülme}$ genellikle "doğal" bir bağ açısı etrafında bir Taylor serisi olarak genişletilir ve harmonik yaklaşımı veren ikinci derecede sonlandırılır.

$$E_{bükölme}(\theta^{ABC} - \theta_0^{ABC}) = k^{ABC}(\theta^{ABC} - \theta_0^{ABC})^2 \quad (2.13)$$

Düzlem dışı bükölme enerjisi

ABC açısındaki merkezi B atomu sp^2 hibritlenmişse, dört atom bir düzlemde yer almayı tercih ettiğinden merkezin piramidal hale getirilmesiyle ilişkili önemli bir enerji cezası vardır. Dört atom tam olarak bir düzlemdeyse, merkezi atom olarak B ile üç açının toplamı tam olarak 360° olmalıdır, ancak bu üç açıdan herhangi birini ciddi şekilde bozmadan oldukça büyük bir piramitleşme elde edilebilir. Düzlen dışı bükölme enerjisi $E_{ddb}\chi$ açısında harmonik bir terim olarak ya da verilen d uzaklığında kuadratik bir fonksiyon olarak yazılabilir.

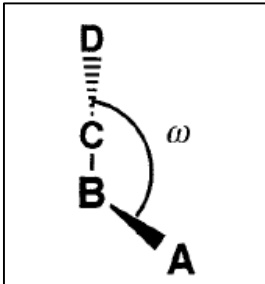
$$E_{ddb}(\chi) = k^B \chi^2 \quad \text{veya} \quad E_{ddb}(d) = k^B d^2 \quad (2.14)$$



Şekil 2.11. Düzlem dışı bükölme değişkenleri

Burulma enerjisi

E_{bur} , A-B, B-C ve C-D'nin bağlı olduğu dört atomlu bir A-B-C-D dizisinde bir B-C bağı etrafında dönme ile ilişkili enerji değişiminin bir kısmını tanımlar.



Şekil 2.12. Torsiyonel açının gösterimi

B—C bağına bakıldığında, torsiyonel açı, Şekil 2.12'de gösterildiği gibi A—B ve C—D bağları arasında oluşan açı olarak tanımlanır. Açı w , $[0^\circ, 360^\circ]$ veya $[-180^\circ, 180^\circ]$ aralığında alınabilir.

Torsiyonel enerji, E_{gerilme} ve $E_{\text{bükülme}}$ 'den üç açıdan temelde farklıdır:

1. Bir dönme engeli, hem bağ dışı (van der Waals ve elektrostatik) terimlerden, hem de torsiyonel enerjiden katkılar içerir ve torsiyonel parametreler dolayısıyla bağ dışı parametrelerle sıkı bir şekilde ilişkilidir.
2. Torsiyonel enerji fonksiyonu, w açısı içinde periyodik olmalıdır: eğer bağ 360° döndürülürse, enerji aynı değere geri dönmelidir.
3. Bir molekülü bir bağın etrafında döndürerek deforme etme maliyeti genellikle düşüktür, yani minimum enerjiden büyük sapmalar için.

Van der Waals enerjisi

E_{vdw} , doğrudan bağlı olmayan atomlar arasındaki itme veya çekme kuvvetini tanımlayan van der Waals enerjisidir ve elektrostatik terim E_{el} ile birlikte, bağlı olmayan enerjiyi tanımlar. E_{vdw} , (atomik) yüklerden kaynaklanan elektrostatik enerji ile ilgili değildir ve etkileşimin polar olmayan kısmıdır. Bu, örneğin aynı molekülün farklı uçlarındaki iki metan molekülü veya iki metil grubu arasındaki etkileşim olabilir (Jensen, 2007).

2.6.3. Elektronik yapı yöntemleri: Bağımsız parçacık modelleri

Kuantum mekaniği, elektron dağılımının ayrıntılı bir açıklaması için en iyi seçenektir. Elektronlar çok hafif parçacıklardır ve klasik mekanik tarafından niteliksel olarak bile doğru bir şekilde tanımlanamazlar. Kısaltılmış operatör formunda verilen zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümü bu tanımlama için gereklidir. Yarı deneysel modellerin aksine, çözümler deneysel veriler olmadan üretilirse, yöntemler genellikle *ab initio* olarak adlandırılır.

Moleküler kuantum mekaniğinin asıl amaçlarından biri, zamandan bağımsız Schrödinger denklemini çözmek ve atom ve moleküllerin elektronik yapılarını belirlemektir. Moleküllerdeki elektronların Schrödinger denklemini çözmek için Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılır. Bu yaklaşımda çekirdekler ve elektronik hareket arasındaki bağlantı

ihmal edilir. Bu, elektronik kısmın nükleer konumlarla parametre olarak çözülmesini sağlar ve ortaya çıkan potansiyel enerji yüzeyi (PES) nükleer hareketin çözülmesi için esas oluşturur. Verilen bir dizi nükleer koordinat için elektronik Schrödinger denklemini çözülür.

$$H\Psi(r; R) = E(R)\Psi(r; R) \quad (2.15)$$

Çekirdeklerin sabit bir R konumu için, elektronik dalga fonksiyonu, r elektronik koordinatlarına ve parametrik olarak R'ye bağlıdır; E(R) elektronik enerjidir. Hamiltonyen şöyledir:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_i^n \sum_I^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Ii}} + \frac{1}{2} \sum_{ij}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.16)$$

Çok elektronlu bir sistemin dinamikleri çok karmaşıktır ve bu nedenle ayrıntılı hesaplama yöntemleri gerektirir. Bir elektronun hareketinin diğer tüm elektronların dinamiklerinden bağımsız olduğunun kabul edildiği bağımsız parçacık modelleri getirilerek hem kavramsal hem de hesaplama açısından önemli bir basitleştirme elde edilir. Bağımsız parçacık modeli, parçacıklar arasındaki etkileşimleri ihmal ederek ya da tüm etkileşimleri ortalama bir şekilde hesaba katarak yaklaşıldığı anlamına gelir. Elektronik yapı teorisi içinde, sadece ikincisi kabul edilebilir bir doğruluğa sahiptir ve Hartree-Fock (HF) teorisi olarak adlandırılır.

HF modelinde, her elektron bir orbital tarafından tanımlanır ve toplam dalga fonksiyonu orbitallerin bir çarpımı olarak verilir. Elektronlar ayırt edilemez fermiyonlar (1/2 spine sahip parçacıklar) olduğundan, genel dalga fonksiyonu antisimetrik olmalıdır yani herhangi iki elektronun yer değiştirmesiyle işaret değiştirmelidir, bu da orbitalleri bir Slaterdeterminantında düzenleyerek elde edilir.

Pauli ilkesi, iki elektronun tüm kuantum sayılarının eşit olamayacağını belirten bir prensiptir ve bu antisimetri gereksiniminin doğrudan bir sonucudur. Dalga fonksiyonunun antisimetrisi, Slater determinantları kullanılarak elde edilebilir. Bir Slater determinantındaki sütunlar, tek elektronlu dalga fonksiyonları, orbitallerdir, elektron koordinatları ise satırlar boyunca yer alır. Bir molekül için elektronik Schrödinger denklemi çözmek istediğimizde, tek elektronlu fonksiyonlar moleküler orbitaller (MO), bir

uzaysal orbital ve bir spin fonksiyonunun çarpımı olarak verilir, ayrıca spin-orbital olarak da bilinen moleküler orbitaller ortonormal olarak alınabilir.

Belirli bir moleküler orbitalin şekli, tüm çekirdeklere olan çekimin ve diğer tüm elektronlara olan ortalama itmenin dahil edildiği bir elektron bulma olasılığını tanımlar.

Moleküler orbitaller bir baz setinde genişletildiğinde, ortaya çıkan denklemler bir matris özdeğer problemi olarak yazılabilir. Fock matrisindeki elemanlar, bir ve iki elektronlu operatörlerin temel fonksiyonlar üzerindeki integrallerine karşılık gelir ve yoğunluk matrisi elemanları ile çarpılır.

HF modeli kendi başına yalnızca sınırlı doğruluk kapasitesine sahip olduğundan, bu tür yaklaşımlar kendi başlarına zayıf bir model olacaktır. Yarı ampirik yöntemlerin başarısı, kalan integralleri parametrelere dönüştürmeye ve bunları deneysel verilere, özellikle de moleküler enerjilere ve geometrilere uydurmaya dayanır. Bu tür yöntemler hesaplama açısından ab initio HF yönteminden çok daha verimlidir, ancak parametrelerin mevcut olduğu sistemlerle sınırlıdır.

HF teorisi yalnızca ortalama elektron-elektron etkileşimlerini hesaba katar ve sonuç olarak elektronlar arasındaki korelasyonu ihmal eder. Elektron korelasyonunu içeren yöntemler çoklu-determinant dalga fonksiyonu gerektirir, çünkü HF en iyi tekli determinant dalga fonksiyonudur. Çoklu-determinant yöntemler hesaplama açısından HF modelinden çok daha karmaşıktır, ancak Schrödinger denkleminin tam çözümüne sistematik olarak yaklaşan sonuçlar üretebilir.

Kohn-Sham versiyonundaki Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT), elektron korelasyonunun çok-parçacık etkisinin elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu ile modellendiği HF teorisinin üstünde bir yöntemdir. DFT, HF'ye benzer şekilde, bağımsız-parçacık modelidir ve hesaplama açısından HF ile karşılaştırılabilir, ancak önemli ölçüde daha iyi sonuçlar sağlar.

Burada rölativistik etkiler de ihmal edilecektir, bu durum yüksek doğruluk gerekmedikçe periyodik tablonun ilk üç sırası ($Z < 36$) için haklı görülebilir, ancak etkiler dördüncü ve beşinci sıradaki elementler ve geçiş metalleri için önemli hale gelir. Spin-bağımlı etkiler

köken olarak relativistiktir (örneğin spin-yörünge etkileşimi), ancak relativistik olmayan teoride geçici bir şekilde tanıtılabilir ve elektronik Schrödinger denklemi çözüldükten sonra düzeltmeler yapılarak örneğin pertürbasyon teorisi yoluyla hesaplanabilir (Jensen, 2007).

2.6.4. Born- oppenheimer yaklaşıklığı

Born-Oppenheimer yaklaşımı, çekirdek ve elektron hareketlerini birbirinden ayırarak problemin karmaşıklığını azaltır. Çünkü çekirdekler elektronlardan daha ağır olduklarından daha yavaş hareket ederler. Dolayısıyla, çekirdeklerin konumundaki değişikliklere elektronlar anında reaksiyon gösterirler.

$$H = T_E + T_N + V_{EN} + V_{NN} + V_{EE} \quad (2.17)$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_j} \sum_j \nabla_j^2 - \sum_j \sum_i \frac{Z_j e^2}{r_{ji}} + \sum_j \sum_{j'} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{r_{jj'}} \sum \sum \frac{e^2}{r_{ii'}} \quad (2.18)$$

Burada T_E , elektronların kinetik enerjisini; T_N , çekirdeklerin kinetik enerjisini; V_{EN} , bütün elektronların bütün çekirdeklerle elektrostatik çekme etkileşmesini; V_{NN} , çekirdeklerin birbiri ile elektrostatik itme etkileşmesini ve V_{EE} elektronların birbiriyle elektrostatik itme etkileşmesini ifade eder. Moleküler sistemdeki elektron dağılımı, elektronların hızına değil, çekirdeklerin konumlarına bağlıdır. Çekirdekler elektronlara sabitlenmiş gibi görünürler ve elektronik hareket, sabitlenmiş çekirdeklerin alanı içinde oluşur.

Born-Oppenheimer yaklaşımında problem iki kısma ayrılarak bağımsız olarak çözülür. Bu sayede çekirdeklerin kinetik enerjisi ve çekirdeklerin birbirleriyle etkileşimi ihmal edilebilir. Bu durumda, kuantum mekaniksel olarak ($T_N=0$, $V_{NN}=\text{sabit}$) bir elektronik özfonksiyon seti aşağıdaki gibi kurulur.

$$H_E \psi_E = (T_E + V_{EN} + V_{EE}) \psi_E \quad (2.19)$$

$$H_E \psi_E = E_E \psi_E \quad (2.20)$$

ψ_E , çekirdek ve elektronun yerleşim fonksiyonu olmak üzere, çekirdekler arası uzaklığa göre E_E değerleri değişir. Aşağıdaki eşitlik çekirdeğin hareketini tanımlar,

$$H\psi_N = E\psi_N \quad (2.21)$$

$$(T_N + V_{NN} + E_E)\psi_N = E\psi_N \quad (2.22)$$

Bu durumda Ψ_N sadece çekirdeğin fonksiyonudur. Bu eşitlikten elde edilen E özdeğerleri eşitlik 2.21'deki H'nin özdeğerleridir. H'nin özfonksiyonları ise bu yaklaşıma göre aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$\psi = \psi_E + \psi_N \quad (2.23)$$

Born-Oppenheimer yaklaşımına göre Ψ_E ve Ψ_N birbirinden bağımsız olarak tanımlanabilir. Bu sayede molekülün toplam enerjisini eşitlik 2.23'de olduğu gibi yazabiliriz. Molekülün çekirdek enerjisini eşitlik 2.24 şeklinde yazabiliriz dolayısıyla, molekülün toplam enerjisi eşitlik 2.25'e benzer.

$$E_{\psi} = E_{titreşim} + E_{dönü} \quad (2.24)$$

$$E_{top} = E_E + E_t + E_d \quad (2.25)$$

Dalganın dalga boyu, λ ile ifade edilir. Ardışık iki dalganın benzer noktaları arasındaki mesafedir. Dalga boyları, vakumda tüm dalgaların aynı hızda hareket ettiği ışığın hızı, $c = 3 \times 10^8$ m/s ile ölçülür.

Elektromanyetik ışımının frekansı, ν , bir saniyedeki döngü sayısını ifade eder. Dalga sayısı, ν ise bir santimetredeki döngü sayısını ifade eder. Bu terimler aşağıdaki denklemlerle gösterilir.

2.7. Temel Setler

Ab initio yöntemleri, parametreleri deneysel verilere uydurmadan Schrödinger denklemini çözerek bilgi elde etmeye çalışır. Aslında, ab initio yöntemleri de deneysel verilerden yararlanır, ancak biraz daha incelikli bir şekilde. Schrödinger denklemini çözmek için birçok farklı yaklaşık yöntem mevcuttur ve belirli bir problem için hangisinin kullanılacağı genellikle performansı bilinen deneysel verilerle karşılaştırılarak seçilir. Dolayısıyla

deneysel veriler, doğrudan hesaplama prosedürüne girmek yerine hesaplama modelinin seçimine rehberlik eder.

Ab initio yöntemleri genellikle moleküler orbitaller gibi bilinmeyen fonksiyonlar için bir yaklaşım olarak bir temel seti sunar. Tam bir temel seti sonsuz sayıda fonksiyon gerektirir ve bu da hesaplamaları pratik olmaktan çıkarır. Sonlu bir temel seti, yalnızca seçilen temel fonksiyonlara karşılık gelen koordinat eksenleri boyunca bilinmeyen bir moleküler orbitalin bileşenlerini temsil edebilir. Temel set ne kadar küçük olursa temsil o kadar zayıf olur. Kullanılan temel fonksiyonun türü de doğruluğu etkiler. Tek bir temel fonksiyon bilinmeyen fonksiyonu ne kadar doğru bir şekilde kopyalayabilirse, o kadar az temel fonksiyona ihtiyaç duyulur. Ab initio yöntemlerinin hesaplama çabasını en aza indirmek için, doğruluktan ödün vermeden temel kümesini en aza indirmek çok önemlidir.

Hohenberg ve Kohn'un elektron yoğunluğunun taban durum elektronik enerjisini tamamen belirlediğini göstermesi, yoğunluk fonksiyonel teorisinin (DFT) altyapısını oluşturur. Başka bir deyişle, bir sistemin elektron yoğunluğu ile enerjisi arasında bire bir ilişki vardır. E. B. Wilson'a göre, yoğunluğun integrali elektron sayısını belirler, bu da yoğunluğun neden sistemi tamamen tanımladığının kanıtıdır. Çekirdeklerin konumları yoğunluktaki tepe noktaları tarafından belirlenir ve karşılık gelen nükleer yükler tepe noktalarının yükseklikleri tarafından belirlenir.

Hohenberg-Kohn teoreminin önemi belki de en iyi dalga fonksiyonu yaklaşımıyla karşılaştırılarak gösterilebilir. N elektronlu bir sistem için bir dalga fonksiyonu, her elektron için üç uzaysal ve bir spin koordinatı olmak üzere $4N$ değişken içerir. Elektron yoğunluğu, $N - 1$ elektron koordinatı üzerine entegre edilmiş dalga fonksiyonunun karesidir ve her spin yoğunluğu, elektron sayısından bağımsız olarak yalnızca üç uzaysal koordinata bağlıdır. Bir dalga fonksiyonunun karmaşıklığı elektron sayısı ile üstel olarak artarken, elektron yoğunluğu sistem boyutundan bağımsız olarak aynı sayıda değişkene sahiptir. Esas sorun, her farklı yoğunluğun farklı bir taban durum enerjisi verdiği kanıtlanmış olmasına rağmen, bu iki niceliği birbirine bağlayan fonksiyonelin bilinmemesidir. DFT yöntemlerinin amacı, elektron yoğunluğunu enerjiye bağlayan fonksiyonelleri tasarlamaktır.

Kavramsal bir not olarak, bir fonksiyon, bir değişkenler (koordinatlar) koleksiyonundan bir sayı üretmek için kullanılan bir formüldür. Değişkenlere bağlı olan bir fonksiyondan bir sayı oluşturma talimatı fonksiyonel olarak bilinir. Bir dalga fonksiyonuna veya bir elektron yoğunluğuna bağlı enerji bir fonksiyoneldir, oysa bir dalga fonksiyonu ve bir elektron yoğunluğunun her ikisi de fonksiyondur. Bir dizi değişkene bağlı olan bir fonksiyon parantez içinde $f(x)$ olarak gösterilirken, bir fonksiyona bağlı olan bir fonksiyon parantez içinde $F[f]$ olarak gösterilir.

Dalga fonksiyonuna dayalı yöntemler sonunda tercih edildi çünkü DFT modellerini tasarlamaya yönelik ilk girişimler tüm enerji bileşenlerini elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak ifade etmeye çalıştı ancak bu yöntemler kötü performans gösterdi. Kohn ve Sham tarafından 1965 yılında ortaya atılan elektron kinetik enerjisinin elektron yoğunluğunu temsil etmek için kullanılan ek bir orbital setinden belirlenmesi gerektiği fikri, modern DFT tekniklerinin başarısının esasını oluşturmaktadır.

Geriye kalan tek bilinmeyen fonksiyonel, toplam enerjinin nispeten küçük bir bölümünü oluşturan değişim-korelasyon enerjisidir. Yerel yoğunluk yaklaşımı, elektron yoğunluğunun yavaşça değiştiiğinin varsayıldığı en basit modeldir ve tekdüze bir elektron yoğunluğu için geliştirilen formüller kullanılarak değişim-korelasyon enerjisinin hesaplanmasına izin verir.

Yoğunluğun birinci türevini değişim-korelasyon fonksiyoneline dahil ederek doğruluk önemli ölçüde artırılabilir. Daha sonraki iyileştirmelerde ikinci türev ve Hartree-Fock değişimi de fonksiyonele dahil edilmiştir. Hartree-Fock teorisi ve yoğunluk fonksiyonel teorisi kavramsal ve hesaplama açısından çok benzer olmasına rağmen, yoğunluk fonksiyonel teorisi çok daha iyi sonuçlar verir.

Kuantum mekaniksel hesaplamalarda, atomik ve moleküler sistemlerin analizinde ilk adım, uygun atomik orbitallerin seçimidir. Bu seçim, atomik orbitallerin özelliklerini tanımlayan matematiksel fonksiyonlar olan temel seti aracılığıyla gerçekleştirilir. Moleküller, atomların bir araya gelmesiyle oluşur ve benzer özelliklere sahip atomlar farklı moleküllerde bulunabilirler, bu nedenle moleküler orbitaller, Gaussian tipi orbitallerin lineer kombinasyonları olarak ifade edilebilir.

Molekülleri oluşturan atomik orbitallerin boyutları, şekilleri ve yükleri önemli ölçüde değişebilir. Bu nedenle, yeni temel setleri tanımlamak gerekebilir. Bu temel setleri, sistemi en iyi şekilde tanımlayacak şekilde seçilmelidir. Basit HF (Hartree-Fock) modelinde, temel seti fonksiyonları küresel simetriyi sağlamalı ve tüm elektronları içerecek minimum sayıda olmalıdır, yani moleküler orbitallerin esnekliği minimum seviyede olmalıdır.

Daha büyük temel setleri kullanıldığında, varyasyonla enerji minimizasyonu sırasında uygun katsayıların sayısı artar, böylece moleküler orbitaller daha iyi tanımlanabilir. Bu, temel kümelerin geliştirilerek moleküle daha fazla esneklik kazandırılmasını sağlar. Sonuç olarak, sistem daha doğru bir şekilde modellenir ve yapılan hesaplamalarda daha doğru sonuçlar elde edilebilir.

Kuantum mekaniksel hesaplamalarda elektronik yapıyı incelemek için geliştirilen temel setleri, temel olarak minimum temel setlerinin üzerine eklenen yarı valans setleri, polarizasyon fonksiyonları ve difüzyon fonksiyonları ile oluşturulur. Bu geliştirilmiş setler, moleküllerin yüksek dereceden orbital yapılarını hesaba katarak, komşu atomların etkileşimlerinden kaynaklanan şekil ve boyut değişkenlerini tanımlamada önemli bir rol oynar.

Kuantum mekaniksel hesaplamalarda yaygın olarak kullanılan atomik orbitaller arasında Gaussian tipi (GTO) ve Slater tipi (STO) orbitaller bulunmaktadır. GTO tipi orbitaller, elektronun çekirdekten çok uzak veya çok yakın durumlarını yeterince iyi temsil edemediği için bazı durumlarda yetersiz kalabilir. Bu nedenle, STO tipi orbitaller, GTO'lara kıyasla daha hassas sonuçlar sağlar ve sistemdeki fiziksel özellikleri daha etkili bir şekilde tanımlar. Ancak, STO orbitallerinin kullanımı, çok merkezli moleküler integrallerin hesaplanmasında zorluklarla karşılaşılmasına neden olabilir.

Bu zorlukları aşmak için, GTO orbitallerini STO orbitallerine benzetmek gerekir. Bu, yeterli sayıda GTO orbitallerinin lineer kombinasyonlarının kullanılması ile gerçekleştirilebilir. Hartree-Fock-Roothaan denklemlerinin çözümünde kullanılan temel seti çeşitleri arasında minimal temel setleri, bölünmüş valans temel setleri, polarizasyon fonksiyonlarını içeren temel setleri ve difüzyon fonksiyonlarını içeren temel setleri bulunmaktadır.

Minimal Temel Seti, hesaplamalı kimya alanında kullanılan en temel seti çeşididir. Bu temel seti, hesaplama kolaylığı sağlayan Gaussian türü orbitallerin (GTO) ve sistemi tanımlayabilen Slater türü orbitallerin (STO) bir karışımını içerir. Minimal temel setleri genellikle STO-nG formülüyle temsil edilir ve her bir atom için minimum sayıda temel fonksiyonu ve sabit büyüklükte atomik orbital tipini içerir. Özellikle, STO-3G temel seti bu kategoride en çok tercih edilen seviyedir. Bu temel seti, Slater tipi orbitallerin her biri için üç Gaussian tipi orbitalin kullanılmasıyla oluşturulur. Örneğin, bir Li atomunda iki kabuğu tanımlar: birincisi 1s Slater orbitali ile s kabuğu, diğeri ise 2s ve 2p Slater tipi orbitalleri ile sp kabuğudur. Benzer şekilde, karbon atomu için beş fonksiyon içerir: 1s, 2s, 2px, 2py, 2pz.

Minimum temel setleri, moleküler orbital tanımlamalarında genellikle esnek bir yapıya sahip olmadığından, moleküler enerjilerin doğru hesaplanmasında hassas sonuçlar vermez. Ancak, basitlikleri ve hızlı sonuç vermeleri nedeniyle kimyasal bağlanmanın nitel özelliklerini göstermek için ideal bir araçtır.

STO-3G standart temel setinin yerine, son dönemlerde bölünmüş valans temel setleri tercih edilmektedir. Moleküler etkileşimler sırasında oluşan kimyasal bağlar genellikle farklı atomların valans orbitallerindeki değerlik elektronları arasında gerçekleşir. Bu nedenle, bu atomik valans orbitallerinin daha hassas bir şekilde temsil edilmesi için birden fazla temel fonksiyonu kullanılır. Bu temel fonksiyonları, basit Gaussian tipi orbitallerin lineer kombinasyonlarıyla oluşturulabilir. Her bir atomik valans orbitali için birden fazla temel fonksiyonu kullanıldığı temel setleri, ikili, üçlü, dördü zeta temel setleri olarak adlandırılır.

Minimal temel seti çeşitlerinin önemli bir eksikliği, moleküler orbitallerin genişletilmesi veya daraltılması gerektiğinde esneklik sağlayamamasıdır. Bu nedenle, bölünmüş valans temel setleri tercih edilir. Bu setler, moleküler orbitalin boyutunu değiştirmek yerine şeklini değiştirir. Bu yöntemde, atomik orbitaller iç ve dış kısımlara bölünerek uygulanır. İç kısım sıkıştırılırken, dış kısım daha gevşektir. Bu şekilde, moleküler orbitali oluşturan atomik orbitallerin boyutu belirli bir aralıkta değiştirilerek moleküle esneklik kazandırılır. Bölünmüş valans temel setleri yalnızca valans orbitallerini bölerken, çift zeta temel seti iç kabuktaki orbitalleri de böler.

Bölünmüş valans temel setleri, John Pople ve ekibinin çalışmalarına dayanan X-YZg formülü ile tanımlanır (Ditchfield ve diğerleri, 1971). Bu ifadede, X çekirdek atomik orbitallerinin her birinin temel fonksiyonlarını içeren Gaussian tipi orbitallerin sayısını temsil eder. Y ve Z ise sırasıyla iç valans ve dış valans orbitallerini belirtir. Bu temel setinin birden fazla seviyesi bulunmaktadır. Önceleri en yaygın kullanılanı 4-31 G idi. Bu gösterimde, temel seti iç yörüngedeki orbitallerin dört Gaussian fonksiyonundan, valans yörüngesindekilerin ise iç p-fonksiyonu üç, dış p-fonksiyonu ise bir Gaussian fonksiyonundan oluştuğunu ifade eder. Ayrıca, tireden sonra gelen iki sayı çiftli zeta bölünmüş valans temel setlerini belirtir. Eğer sayı üç ise (X-YZWg), üçlü, dört ise (X-YZWVg) dörtlü zeta bölünmüş valans temel setlerini ifade eder.

3-21G, 4-31G, 6-21G, 6-31G ve 6-311G gibi temel setleri, en sık tercih edilen bölünmüş valans temel setlerine örnek olarak gösterilebilir. Son yıllarda, molekülün başlangıç geometrik yapısını belirlemede STO-3G temel seti yerine genellikle 3-21G temel seti kullanılmaktadır. Ayrıca, daha ileri seviyeli hesaplamalara geçmeden önce iyi bir başlangıç noktası bulmak için de sıklıkla kullanılmaktadır.

6-31G(d) temel seti, her ağır atoma altı tane polarize d-tipi basit Gaussian fonksiyonunun eklenmesiyle oluşur. Bu sayede, iç yörüngelerde bulunan (core) elektron yörüngeleri daha esnek bir şekilde tanımlanır. Bu temel seti, literatürde 6-31G* olarak da adlandırılır ve yıldız, eklenen polarize d fonksiyonlarını temsil eder. Bu temel setinin geliştirilmesi, John Pople ve grubunun çalışmalarına dayanmaktadır. Günümüzde, 6-31G(d) temel seti hassas hesaplamalar için oldukça kullanışlı bir temel set olarak kabul edilmektedir. Bu nedenle, bu tez çalışmasında 6-31G(d) polarize temel seti, B3LYP (Lee, Young, Parr korelasyon enerjili, üç parametrelili) Becke karma yoğunluk fonksiyonu teorisi bazlı ab-initio simülasyon hesaplamalarında kullanılmaktadır.

Difüzyon fonksiyonları, geniş s ve p tipi fonksiyonları olarak tanımlanır. Bu fonksiyonlar, özellikle anyonlar, uyarılmış sistemler ve elektron çifti taşıyan moleküller gibi sistemlerin daha iyi tarif edilmesi için kullanılır. Elektronların çekirdekten uzak olduğu sistemlerde, negatif yüklü iyonlar veya diğer düşük potansiyelli sistemlerde, elektron yoğunluğu molekülün temel durumuna göre daha dağınıktır. Bu tür sistemlerin matematiksel olarak modellenmesi için, temel setlerine difüzyon fonksiyonları eklenir. Örneğin, 6-31+G temel

setindeki (+) işareti, 6-31G'ye difüzyon fonksiyonu eklendiği anlamına gelir (Jensen, 2007).

2.8. Fonksiyonellere Genel Bakış

1990'ların başında GGA ve hibrit fonksiyonellerin kullanılmaya başlanmasıyla kimyasal uygulamaların doğruluğunda önemli bir gelişme kaydedilmiş ve 1998 yılında W. Kohn ve J.A. Pople'a Nobel Ödülü verilmiştir. 1993 yılında önerilen B3LYP fonksiyonu genel performans açısından en başarılılardan biri olmaya devam etmektedir.

Kullanılan fonksiyonellerin daha fazla farklılaştırılması, fonksiyonel formlarında parametre ataması için deneysel verilere dayanmalarına veya dayanmamalarına bağlı olarak mümkündür. BLYP, B3LYP, HTCT ve VSXC gibi ampirik fonksiyoneller, deneysel verilerle doğru bir uyum sağlamak için serbest parametreleri ayarlayarak performansı artırmayı amaçlamaktadır. Bu nedenle, bu fonksiyoneller genellikle parametrelendirme setindekilere benzeyen sistemler için ampirik olmayan fonksiyonellerden daha yüksek performans sergiler.

Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) alanındaki sanal orbitaller, N-1 elektronlarının çevresinde kurulur. Sonuç olarak, meydana gelen bir elektron uyarımı vardır. Başka bir deyişle, DFT'deki boş orbitallerin enerji seviyeleri, Hartree-Fock teorisindeki (HF) karşılıklarına kıyasla orantısız bir şekilde daha düşüktür. Bu nedenle, DFT teknikleriyle, en yüksek dolu moleküler orbitaller ile en düşük boş moleküler orbitaller (HOMO-LUMO) arasındaki boşluklar, HF'dekilere kıyasla önemli ölçüde daha dardır.

2.8.1. Değişim-korelasyon fonksiyonelleri

Değişim-korelasyon enerjisi için fonksiyonel formun seçimi, çeşitli DFT yöntemleri arasındaki en önemli ayırt edici faktördür. Değişim-korelasyon potansiyelinin tüm sistemlere uygulanabilen benzersiz bir fonksiyonel olduğu kabul edilebilir, ancak bu potansiyelin açık fonksiyonel formunu belirlemek, tekdüze (uniform) elektron gazı gibi özel durumlar dışında zor olmuştur.

Kısmen diğer ampirik yöntemlere benzeyen değişim-korelasyon fonksiyonelleri, parametrelerden oluşan matematiksel bir yapıya sahiptir. E_{xc} 'yi iki bölüme ayırmak

olağandır: salt bir değişim, E_x ve bir korelasyon bileşeni, E_c . Değişim ve korelasyon enerjileri sıklıkla parçacık başına enerji (enerji yoğunluğu) cinsinden ifade edilir.

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_x[\rho(r)] dr + \int \rho(r) \varepsilon_c[\rho(r)] dr \quad (2.26)$$

2.8.2. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonel teorisi

Dalga mekaniğine dayalı Hartree-Fock (HF) teorisi, kinetik enerji için uygun bir ifade sunar. Ancak, değiş-tokuş enerjisi için tatmin edici sonuçlar vermez ve bu yöntemle korelasyon enerjileri hesaplanamaz. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) modelleri ise değiş-tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi hesaplar. Bu nedenle, HF veya DFT modelleri yerine, bu iki yöntemin enerji ifadeleri toplam elektronik enerjiyi daha doğru bir şekilde hesaplamak için bir araya getirilerek karma (hibrit) modeller üretilmiştir. Bu karma modeller, toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklüğü daha iyi hesaplar. En çok kabul gören ve deneysel verilerle uyumlu olan metod, Lee, Young ve Parr tarafından tanımlanan korelasyon enerjili üç parametrelili Becke hibrit metodu veya kısaca B3LYP'dir. Becke geliştirdiği üç parametrelili hibrit fonksiyonelleri ile, LeeYoung ve Parr'ın tanımladığı korelasyon fonksiyonellerini birleştirerek, değiş-tokuş ve korelasyon enerjileri için karma bir model geliştirmiştir.

$$E_{B3LYP}^{XC} = C_{HF} E_{HF}^X + C_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (2.27)$$

Burada, C katsayıları deneyler ile belirlenen sabitlerdir. Bu modelde değiş tokuş ve korelasyon enerjisi;

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + C_0(E_{HF}^X + E_{LDA}^X) + C_1 \Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + C_2(E_{LYP}^C + E_{VWN3}^C) \quad (2.28)$$

Şeklindedir, dolayısıyla B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi aşağıdaki gibi verilir (Becke, 1993).

$$E_{B3LYP} = E_v + E_j + E_{B3LYP}^{XC} \quad (2.29)$$

2.8.3. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA)

GGA ve LDA arasındaki asıl fark, GGA'nın sadece uzayda belirli bir r noktasındaki parçacık yoğunluğu $\rho(r)$ 'yi değil, aynı zamanda yük yoğunluğu $|\Delta|$ gradyan fonksiyoneli büyüklüğünü de dikkate almasıdır. Bu yaklaşımda değiş tokuş korelasyon enerjisi aşağıdaki gibidir.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int F_{xc}[\rho(r), |\Delta\rho(r)|] dr \quad (2.30)$$

GGA, çok sayıda sistemde deneysel taban durum özelliklerinin (bağ uzunlukları) etkili bir şekilde belirlenmesi nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Katılarda ve moleküllerde GGA hesaplamalarında, bağ uzunlukları deneysel verilerden büyük çıkmaktadır.

DFT'nin güçlü yönlerinden biri sadece toplam elektron yoğunluğunu dikkate almasıdır. Bununla birlikte, kinetik enerjiyi yeterli doğrulukla hesaplamak için orbitalleri yeniden tanıtmak gerekir. DFT'nin elektron yoğunluğu bağımlılığı, üstün KS orbital tanımlamaları temel set boyutuna üstel yakınsama sağlar. Özellikle, polarize üçlü zeta tipi temel setleri, yüksek seviye limit değerlerine yakın sonuçlar sağlar.

2.9. Geometrik Optimizasyon

Optimizasyon, bir fonksiyonun durağan noktalarını, yani birinci türevin sıfır olduğu noktaları bulmak için kullanılan genel bir terimdir. Tipik olarak, istenen durağan nokta, tüm ikinci türevlerin pozitif olduğu bir minimumdur. Bazı durumlarda, optimizasyon için istenen bir nokta, ikinci türevin bir yönde negatif ve diğerlerinde pozitif olduğu birinci dereceden bir eyer noktası gerektirebilir. Alternatif olarak, bazı istisnai durumlarda daha yüksek dereceli bir eyer noktası gerekli olabilir.

Çoğu optimizasyon yöntemi en yakın durağan noktayı arasa da, çok boyutlu bir fonksiyon benzer türde çok sayıda durağan nokta içerebilir. En düşük değere sahip minimum *global* minimum olarak adlandırılırken, diğer tüm minimumlar *yerel* olarak kabul edilir.

Nükleer koordinatların bir fonksiyonu olarak enerji, hem minimum hem de birinci dereceden eyer noktaları mevcut olduğu için ilgi çekicidir. Bu enerji fonksiyonu kuvvet alanı tipinde veya elektronik Schrödinger denkleminin çözümünden elde edilmiş olabilir.

Parametreler optimize edilecek fonksiyona ikinci derece formatında girildiğinde, durağan noktalar standart matris teknikleri kullanılarak bir dizi doğrusal denklemin çözülmesiyle elde edilebilir. Bununla birlikte, çoğu durumda, parametreler fonksiyona doğrusal olmayan bir şekilde girer ve durağan noktaları bulmak için iteratif yöntemler gerektirir. Bu yöntemler minimizasyon yöntemleri ve eyer noktası bulma yöntemleri olarak ikiye ayrılabilir.

Bir fonksiyonu minimize etmenin en basit yöntemi, fonksiyon minimuma ulaşana kadar her seferinde bir değişkeni ayarlamak ve ardından bir sonraki değişkene geçmektir. Bu teknik, yalnızca belirli bir değişken kümesi ile fonksiyonun değerini hesaplama becerisini gerektirir. Ancak, değişkenler bağımsız olmadığından, minimum değeri bulmak için tüm küme boyunca birden fazla geçiş yapılması gerekir.

Hesaplamalı kimyadaki optimizasyon problemleri çok sayıda değişken içerdiği göz önüne alındığında, genellikle yaygın olarak kullanılan yöntemlerde, fonksiyonun tüm değişkenlere göre ilk türevi olan gradyan $\mathbf{g}$ 'nin, değişkenleri adımlayarak sayısal türevlendirme yerine analitik olarak hesaplanabileceği varsayılır. Bununla birlikte, bazı yöntemler ikinci türev matrisi olan Hessian $\mathbf{H}$ 'nin hesaplanabileceğini varsaymaktadır.

2.9.1. Gradyent (kuvvet) metodu

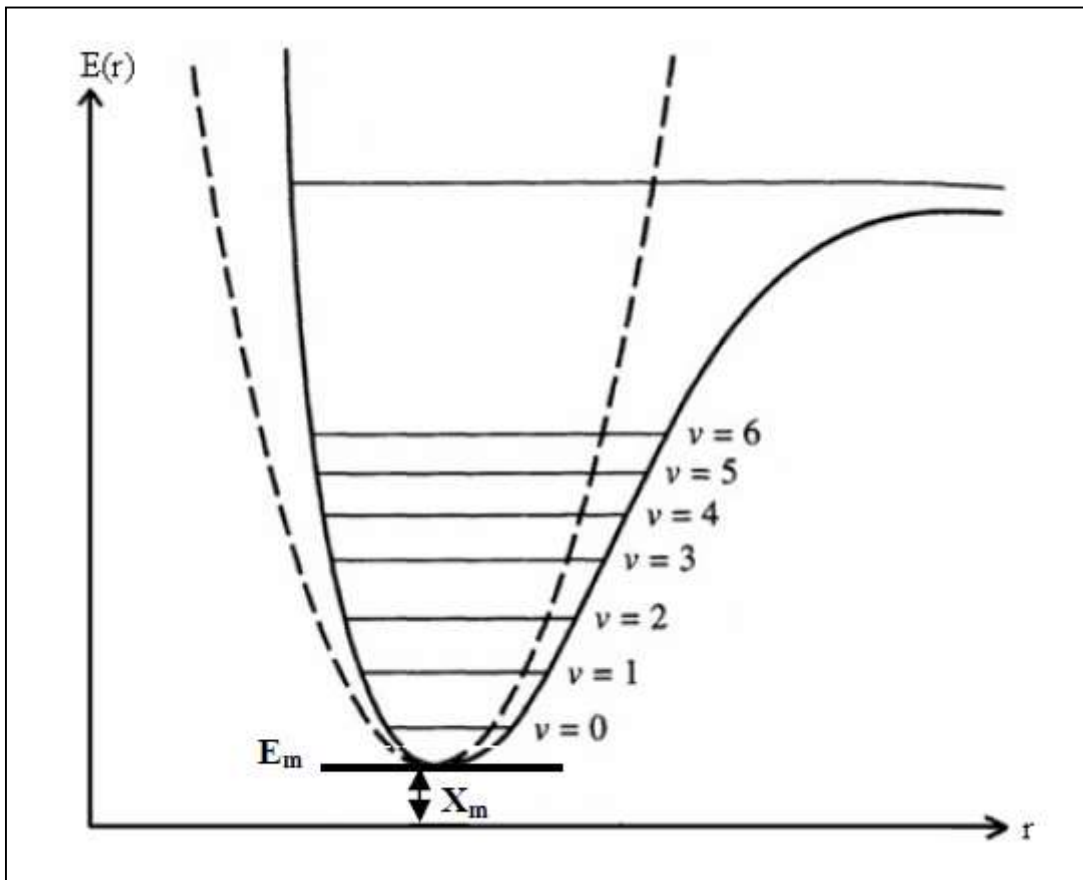
Hesaplamalar, moleküle ait özel geometrinin belirlenmesiyle başlar. Molekülün enerjisindeki ve diğer birçok özelliğindeki değişiklikler, bir koordinat sistemindeki atomlar arasındaki yer değiştirmelerden kaynaklanır. Molekülün yapısındaki değişiklikler, enerjinin koordinatlara bağlı olduğu sonucuna götürür. Bu karşılıklı bağımlılık, moleküler yapı ile molekülün enerjisi arasındaki korelasyondur. Bu korelasyon "potansiyel enerji yüzeyi" olarak tanımlanır. Başlangıçta, bir molekül için potansiyel enerji yüzeyi doğru bir şekilde tanımlanır. Bu tanımdan yararlanılarak, molekülün denge geometrisine karşılık gelen ve minimum enerjiyi temsil eden nokta hesaplanır. Hesaplamalarda, sonraki ifadede görüldüğü gibi gradyan vektörü $\mathbf{g}$ başlangıçta hesaplanır.

$$\langle \mathbf{g} | = \rho = \left[\frac{\partial E}{\partial X_1}, \frac{\partial E}{\partial X_2}, \dots \right] \quad (2.31)$$

molekölün minimum enerji geometrisi olarak tanımlanan gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar hesaplanır:

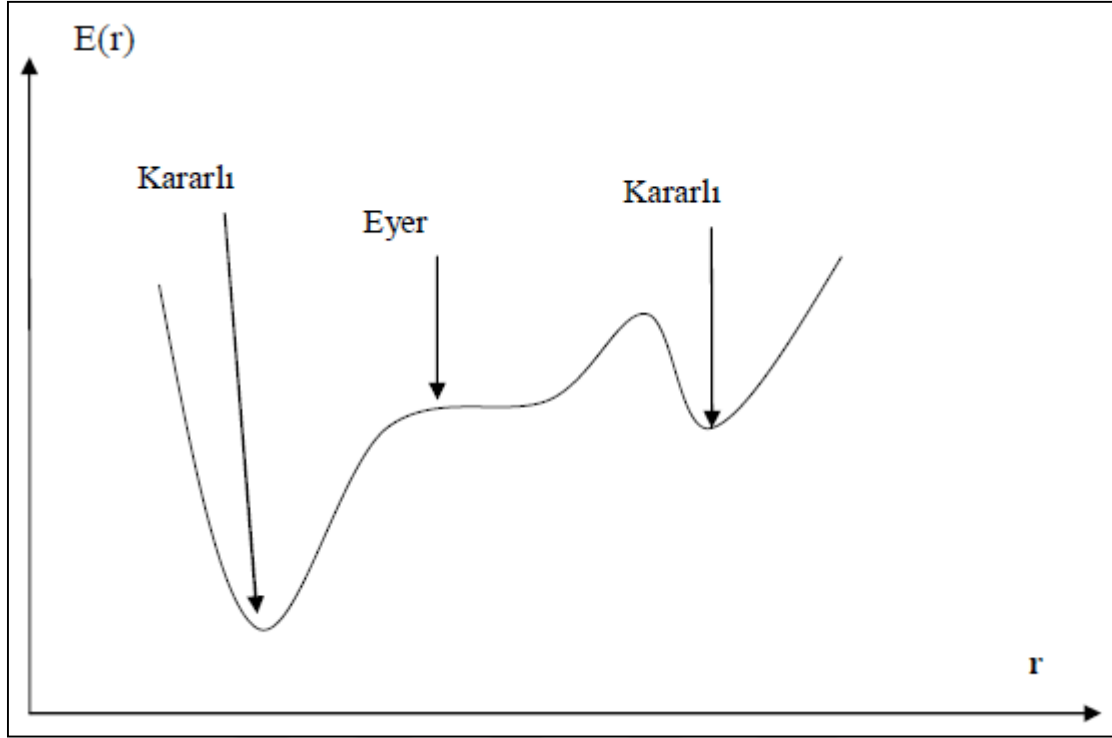
$$\langle g \rangle = [0, 0 \dots] \quad (2.32)$$

İki atomlu bir moleküldeki bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği Şekil 2.13'de sunulmuştur. Bu grafikte, minimum enerji noktası E_m ve bu minimum enerjiye karşılık gelen koordinat X_m ile gösterilir.



Şekil 2.13. İki atomlu bir molekülde elektronik enerji grafiği

Bir molekülün potansiyel enerji yüzeyi, birçok maksimum ve minimum bölgeler içerir. Potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlar, sistemin dengede olduğu yerlere denk gelir. Bir molekül için birçok farklı minimum durumu bulunması, molekülün çeşitli konfigürasyonlarını temsil eder. Bu hesaplamalar sırasında, bazen bir sırt bölgesinin bir yönde yerel bir minimuma, diğer yönde ise bir maksimuma denk geldiği durumlar olabilir. Bu tür noktalar "eyer noktaları" olarak adlandırılır. Bu noktalar, iki denge yapısı arasındaki geçişlere karşılık gelir (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi

Genellikle, geometrik optimizasyon moleküler sistemlerin denge yapılarını belirlemek için potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırarak gerçekleştirilir. Geometrik optimizasyon, belirlenen başlangıç geometrisiyle başlar ve potansiyel enerji yüzeyinde ilerleyerek devam eder. Her noktada enerji ve gradyan hesaplanarak, hangi yöne ve ne kadar ilerleneceği belirlenir. Minimum ve eyer noktalarında enerjinin birinci türevi olan gradyan sıfırdır ve bu noktalarda kuvvet de sıfırdır. Potansiyel enerji yüzeyinde gradyan vektörünün sıfır olduğu noktalara "kararlı noktalar" denir. Atomik koordinatlara göre enerjinin ikinci türevi kuvvet sabitini sağlar. Optimizasyon algoritmaları genellikle Hessian matrisini kullanarak kuvvet sabitlerini ve yüzeyin eğriliğini tanımlar, böylece bir sonraki adımın belirlenmesine yardımcı olur. Eğer bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin değerleri ile hesaplanan değerler arasındaki fark önemsizse, optimizasyon süreci tamamlanmış olur.

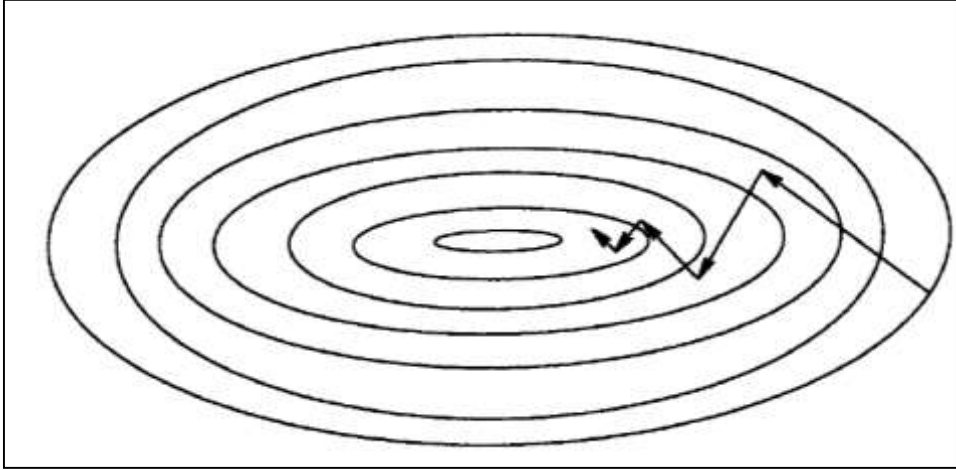
Potansiyel enerji yüzeyi veya hiper yüzey, bir moleküler düzeneğin enerjisini tanımlar ve değeri moleküler sistemdeki tüm atomların koordinatlarına bağlıdır. Potansiyel yüzey analizinin amaçlarından biri, durağan yapıları, yani tüm iç koordinatlar boyunca gradyanların sıfır olduğu yapıları bulmaktır. İç koordinatlarından herhangi biri boyunca küçük bir yapısal deformasyon sistemin enerjisini artırıyorsa (pozitif gradyan) ve

dolayısıyla böyle bir minimumun tüm titreşim frekansları pozitif olacaksa, sabit bir yapı minimumdur. İç koordinatlardan en az biri boyunca küçük bir yapısal deformasyon sistemin enerjisini azaltıyorsa (negatif gradyan) ve dolayısıyla bir eyer noktası en az bir hayali titreşim modu, yani negatif frekanslı bir titreşim modu içeriyorsa, durağan bir yapı bir eyer noktası olacaktır. Bir geçiş durumu yapısı, potansiyel enerji yüzeyindeki birinci dereceden bir eyer noktasına karşılık gelir ve bir hayali titreşim modu (bir negatif frekans) ile karakterize edilir. Durağan yapıları bulma süreci yapı optimizasyonu olarak adlandırılır. Kimyasal olarak makul bir ilk tahmin yapısıyla başlayan yapı optimizasyonu, tüm iç koordinatları aynı anda optimize eden son derece sofistike algoritmalarla gerçekleştirilir.

2.9.2. Steepest descent metodu

Gradyan vektörü g 'nin yönü, fonksiyonun en çok nerede arttığını gösterir. Başka bir deyişle, fonksiyon değeri ters yönde hareket ederek azaltılabilir. Steepest descent(SD) yaklaşımında, negatif gradyan yönünde, özellikle $d = -g$ olarak tanımlanan bir arama yönü boyunca bir dizi fonksiyon değerlendirmesi yapılır. Fonksiyon artmaya başladığında hesaplanan veri noktaları arasında enterpolasyon yapılarak tahmini bir minimum hesaplanabilir. Bu enterpolasyon noktasında, bir sonraki satır aramasında kullanılmak üzere yeni bir gradyan hesaplanır.

Steepest descent algoritması kesin sonuç verir. Çizgi minimizasyonu yeterli doğrulukta yapılırsa, fonksiyon değerini hatasız bir şekilde azaltır ve böylece minimuma yaklaşması garanti edilir. Bununla birlikte, iki ana sorunu vardır. İki ardışık çizgi araması birbirine dik olmak zorundadır; önceki arama yönünde bir gradyan bileşeni varsa, enerji bu yönde daha fazla düşürülebilir. Steepest descent algoritmasının önceki arama ile elde edilen fonksiyon düşürme işlemini kısmen bozma eğilimi vardır. Steepest descent yolu, Şekil 2.15'de gösterildiği gibi minimum yol etrafında salınır. Bu durum, uzun ve dar vadilere sahip yüzeyler için özel bir zorluk teşkil etmektedir.



Şekil 2.15. Steepest descent metodu

Ayrıca, minimuma yaklaştıkça yakınsama hızı yavaşlar. Steepest descentasında hiçbir zaman minimuma ulaşmayacak, sürekli azalan bir hızla ona doğru ilerleyecektir. Doğru bir çizgi araması, her bir arama yönü boyunca birkaç fonksiyon değerlendirmesi gerektirir. Genellikle çizgi boyunca minimizasyon oldukça kaba bir şekilde gerçekleştirilir veya negatif gradyan yönü boyunca tek bir adım atılır. İkinci durumda, adım boyutu optimizasyon sırasında dinamik olarak değiştirilir; önceki adım fonksiyon değerini azalttıysa, bir sonraki adım biraz daha uzun bir adım boyutuyla atılır, ancak fonksiyon değerleri arttıysa, adım boyutu azaltılır.

Steepest descent yöntemi yalnızca fonksiyon minimalarını bulabilir. Avantajı, algoritmanın çok basit olması ve yalnızca bir gradyan vektörünün depolanmasını gerektirmesidir. Ayrıca, fonksiyon değerini düşürmesi garanti edilen birkaç yöntemden biridir.

2.9.3. Newton–Raphson metodu

Newton-Raphson (NR) metodu, gerçek fonksiyonu mevcut x_0 noktası etrafında ikinci dereceye genişletir.

$$f(x) \sim f(x_0) + g^T(x-x_0) + \frac{1}{2}(x-x_0)^T H(x-x_0) \quad (2.33)$$

Eşitlikteki ikinci dereceden yaklaşımın gradyanının sıfır olmasını gerektirmesi eşitlik 2.34'deki adımı üretir.

$$(\chi - \chi_0) = -H^{-1}g \quad (2.34)$$

Hessian'ın köşegen olduğu koordinat sisteminde (x') (yani üniter bir dönüşüm gerçekleştirerek), NR adımı eşitlik 2.35'deki gibi yazılabilir.

$$\Delta\chi' = \left(\Delta\chi'_1, \Delta\chi'_2, \Delta\chi'_3, \dots, \Delta\chi'_N \right)^t \quad (2.35)$$

$$\Delta\chi'_i = -\frac{f_i}{\varepsilon_i} \quad (2.36)$$

Burada f_i , ε_i özdeğerine sahip Hessian özvektörü boyunca gradyanın izdüşümüdür (birinci özvektör yönünü işaret eden gradyan bileşeni). Reel fonksiyon ikinci derecenin ötesinde terimler içerdiğinden, NR formülü durağan bir noktaya doğru adım atmak için iteratif olarak kullanılabilir. Bir minimumun yakınında, tüm Hessian özdeğerleri pozitiftir (tanım gereği) ve adım yönü olması gerektiği gibi gradyan yönünün tersidir. Bununla birlikte, Hessian özdeğerlerinden biri negatifse, bu yöndeki adım gradyan bileşeni boyunca olacak ve böylece fonksiyon değerini artıracaktır. Bu durumda optimizasyon, birinci dereceden bir eyer noktası olan bir negatif Hessian özdeğerine sahip durağan bir noktada sonlanabilir. Genel olarak, NR yöntemi, bunun minimum, eyer noktası veya maksimum olmasına bakılmaksızın "en yakın" durağan noktaya yakınsamaya çalışacaktır.

Bir başka sorun da adım boyutunu belirlemek için ters Hessian'ın kullanılmasıdır. Hessian özdeğerlerinden biri sıfıra yaklaşırsa, adım boyutu sonsuza doğru gider (karşılık gelen gradyan bileşeni f_i 'nin tam olarak sıfır olması dışında). NR adımı bu nedenle sınırsızdır ve değişkenleri ikinci dereceden Taylor açılımının geçerli olduğu bölgenin çok dışına çıkarabilir. İkinci bölge genellikle bir "Güven Yarıçapı" ile tanımlanır. Bazı durumlarda, NR adımı, Steepest descent ve gradyan yöntemlerine benzer şekilde, fonksiyonun minimize edildiği bir arama yönü olarak alınır.

NR yönteminin avantajı, durağan bir nokta yakınında yakınsamanın ikinci dereceden olmasıdır. Fonksiyon sadece ikinci dereceye kadar terimler içeriyorsa, NR adımı durağan noktaya tek bir adımda gidecektir. Genel olarak, fonksiyon daha yüksek mertebeden terimler içerir, ancak durağan noktaya yaklaşıldıkça ikinci mertebeden yaklaşım daha iyi hale gelir. Durağan noktaya yeterince yaklaşıldığında, gradyan karesel olarak azalır, yani

gradyan normu iki iterasyon arasında 2 kat azalırsa, bir sonraki iterasyonda 4 kat, bir sonrakinde ise 16 kat azalacaktır. Bununla birlikte, karesel yakınsama genellikle yalnızca durağan noktaya çok yakın gözlemlenir ve NR yöntemi tipik olarak yalnızca doğrusal yakınsama gösterir.

Gerçek NR yöntemi, saklanması ve tersinin alınması (köşegenleştirilmesi) gereken tam ikinci türev matrisinin hesaplanmasını gerektirir (Jensen, 2007).



3. MATERYAL VE YÖNTEM

Hassaslaştırıcı boya moleküllerini incelemek için teorik bir çerçevenin kullanılmasının, masrafları yönetme, zaman kısıtlamalarını en aza indirme ve deneysel araştırmalardaki yanlışlıkları azaltma konusunda oldukça etkili bir yöntem olduğunu kanıtlanmıştır. Boya molekülleri üzerinde kuantum mekaniksel hesaplamalar yapmak için Gaussian 09W (Revizyon B.01) yazılım programını kullanılmıştır (Frisch ve diğerleri, 2009). Moleküler geometrilerin tam optimizasyonu için Berny algoritması ve geometri optimizasyonu için geleneksel yakınsama kriterleriyle uygulanan kuvvet gradyanı yaklaşımı kullanılmıştır. Hesaplamalar, geometri üzerinde sınırlamalar olmadan varsayılan yakınsama kriterleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada, boya moleküllerinin spektroskopik, elektriksel ve fotofiziksel özellikleri ele alınmıştır. DFT-B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemi kullanılmıştır (Becke, 1988a; 1993b; Lee, Yang ve Parr, 1988). Boya moleküllerinin 0-700 nm dalga boyu aralığında soğurma özellikleri, TD-DFT hesaplamaları kullanılarak C-PCM yöntemiyle belirlenmiştir. Boya moleküllerinin absorpsiyon özelliklerini belirlemek için zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi (TD-DFT) hesaplamaları kullanılmıştır. Çok sayıda deneysel ve teorik makalede elektronik özelliklerin, dikey uyarma enerjisinin ve optik absorpsiyon spektrumlarının hesaplamaları tartışılmaktadır (Casanova, Rotzinger ve Gratzel, 2010; Meng, Kaxiras, Nazeeruddin ve Gratzel, 2011; Arunkumar, Shanavas ve Anbarasa, 2018). Bununla birlikte, bu tür hesaplamaların hassasiyeti, yük transferi uyarımları için fonksiyonel seçiminden önemli ölçüde etkilenir. Mevcut çalışma için optimum fonksiyoneli seçmek amacıyla dört farklı fonksiyonel kullanılmıştır. Hesaplamalar, B3LYP/6-311++G(d,p), M06-2X/6-311++G(d,p), wB97XD/6-311++G(d,p) ve CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) (Yanai, Tew ve Handy, 2004; Zhao ve Truhlar 2007; Chai ve Head-Gordon, 2008) fonksiyonelleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

B3LYP/6-311G++(d,p) teori seviyesi, taban (E^{dye}) ve uyarılmış (E^{dye*}) durum oksidasyon potansiyellerini, elektron enjeksiyon serbest enerjisini (ΔG^{inject}), ışık hasat verimliliğini (LHE) ve yaşam süresini (τ) (maksimum soğurmadaki boya moleküllerinin osilatör gücü f ile ilişkili) hesaplamak için kullanılmıştır (Marinado ve diğerleri, 2009; Pearson, 1988). Bu fotovoltaiik özellikleri hesaplamak için aşağıdaki formüller kullanılmıştır. Uyarılmış boyadan yarı iletken katmana elektron enjekte etme işlemi, ilk uyarılmış durumun taban

duruma bozunmasına bağlıdır. Boyadan yarı iletken yük transferi, uzun bir uyarılmış durum ömrü ile teşvik edilir. Boyanın uyarılmış durum ömrü aşağıdaki formüller kullanılarak hesaplanmıştır. f , elektronik durumla ilgili osilatör gücüdür ve E farklı elektronik durumların her birinin uyarılma enerjisidir.

Boya moleküllerinin maksimum absorpsiyonunda, osilasyon şiddeti (f) ve uyarılmış seviye ömrü (τ), elektron enjeksiyon serbest enerjisi (ΔG^{inject}), rejenerasyon serbest enerjisi (ΔG_{reg}), ışıksoğurma verimliliği (LHE), taban (E^{dye}) ve uyarılmış ($E^{\text{dye*}}$) durum oksidasyon potansiyelleri B3LYP/6-311++G(d,p) hesaplama metodu kullanılarak hesaplanmıştır (Nalwa, 2001). Hesaplanan veriler aşağıdaki denklemler yardımı ile elde edilmiştir.

$$E^{\text{dye}} = -E_{\text{HOMO}} \quad (3.1)$$

$$E^{\text{dye*}} = E^{\text{dye}} - E_{\text{exc}} \quad (3.2)$$

$$\Delta G_{\text{inject}} = E^{\text{dye*}} - E_{\text{CB}} \quad (3.3)$$

$$\Delta G_{\text{reg}} = ((E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}) - E_{\text{HOMO}}) \quad (3.4)$$

$$\tau = \frac{1.499}{fE^2} \quad (3.5)$$

$$\text{LHE} = 1 - 10^{-f} \quad (3.6)$$

Ek olarak, önceki ifadede açıklanan fonksiyonel ve temel setleri kullanılarak, global sertlik (η), iyonlaşma potansiyeli (IP) ve elektron ilgisi (EA) belirlenmiştir (Erdoğan ve Erkoç, 2012). Aşağıdaki formül kullanılarak, bileşiklerin taban durum iyonlaşma enerjisi (IP) ve taban durum elektron ilgisine (EA) dayanan yukarıda belirtilen özellikler belirlenir. Bir yapının elektron alma yeteneği, kimyasal potansiyeli (μ) ve elektrofilik indeksi (ω) ile gösterilir. Pozitif bir elektrofilik karakter, yüksek kimyasal potansiyel ve elektrofilik indeks değerleriyle bağlantılıdır (Domingo, Rios-Gutierrez ve Perez, 2016). Elektrofiliklik gücü (ω), çevreden ek elektronik yük aldıktan sonra bir sistemi tekrar dengeye getirmek için kullanılan enerjiyi ifade eder. Kimyasal türlerin elektron verme ve kabul etme kapasitelerini hesaplamak için Gazquez ve meslektaşları iki yeni parametre ortaya koymuşlardır: elektrodonasyon gücü (ω^-) ve elektrokabul gücü (ω^+). Verileri belirlemek

için aşağıdaki formüller kullanılmıştır(Erdoğan ve diğerleri, 2019; Domingo ve diğerleri, 2016).

$$IP = E(\text{optimizedcation}) - E(\text{optimizedneutral}) \quad (3.7)$$

$$EA = E(\text{optimizedneutral}) - E(\text{optimizedanion}) \quad (3.8)$$

$$\eta = \frac{IP-EA}{2} \quad (3.9)$$

$$\omega = \frac{(IP+EA)^2}{4(IP-EA)} \quad (3.10)$$

$$\omega^+ = \frac{(IP+3EA)^2}{16(IP-EA)} \quad (3.11)$$

$$\omega^- = \frac{(3IP+EA)^2}{16(IP-EA)} \quad (3.12)$$

Burada, aşağıdaki ifadelerle tanımlanan moleküler reorganizasyon enerjilerini de hesapladık. Çalışmamızı aşağıdaki terimlerle tanımlanan moleküler reorganizasyon enerjisi hesaplamalarıyla sınırlandırıyoruz Hesaplanan değerler, elektronların (Λ_e), boşlukların (Λ_h) ve toplam reorganizasyon (Λ_{total}) enerjileridir. Λ_e , Λ_h ve Λ_{total} aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplanmıştır (Berlin ve diğerleri, 2003).

$$\Lambda_e = (E_n^- - E_a) + (E_a^0 - E_n) \quad (3.13)$$

$$\Lambda_h = (E_n^+ - E_c) + (E_c^0 - E_n) \quad (3.14)$$

$$\Lambda_{total} = \Lambda_e + \Lambda_h \quad (3.15)$$

Burada E_n nötr durumun optimize edilmiş enerjisidir; E_c katyonik durumun optimize edilmiş enerjisidir; E_a anyonik durumun optimize edilmiş enerjisidir. $E_n^+(E_n^-)$, nötr geometrilerinde değişiklik olmaksızın katyonun (anyon) tek nokta enerjileridir ve $E_c^0(E_a^0)$, katyonik (anyonik) geometrilerde değişiklik olmaksızın nötr durumun tek nokta enerjileridir.

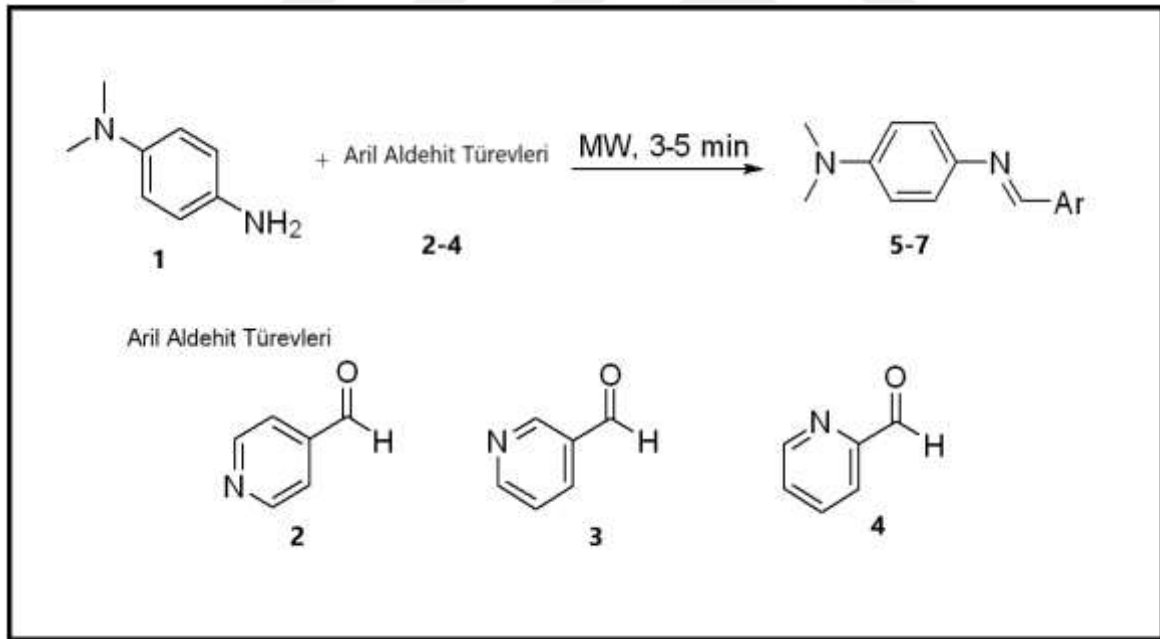
Gaussian 16 yazılımı, yeni boya molekülleri üzerinde kuantum mekaniksel hesaplamalar yapmak için kullanıldı. Hesaplamalarımızda B3LYP/6-311++G(d,p) hesaplama metodu kullanılmıştır.



4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Hesaplamalı kimya teorisi ve bilgisayar programlarının çoğu istatistiksel fizik, termodinamik, kuantum ve klasik mekanik kavramlarına dayanmaktadır. Bunun nedeni, atomları ve molekülleri modellemek için matematiği kullanmalarıdır. Hesaplamalı kimya yazılımları kullanılarak özellikle şu hesaplamalar gerçekleştirilebilir: elektronik yapı belirleme, geometri optimizasyonları, frekans hesaplamaları, reaksiyon yollarının ve geçiş yapılarının tanımlanması, proteinler için yerleştirme (docking) hesaplamaları, elektron ve yük dağılımlarının hesaplanması, Potansiyel Enerji Yüzeyleri (PES) hesaplamaları, kimyasal reaksiyon hız sabitlerinin kinetik hesaplamaları, proses ısısı ve aktivasyon enerjileri gibi termodinamik hesaplamalar, fiziksel özelliklerin yanı sıra çok sayıda diğer moleküler ve kimyasal özelliklerin hesaplanması.

4.1. Sentezlenen Moleküllerin Spektral Verileri ve Fiziksel Özellikleri



Şekil 4.1.Schiff bazı bileşiklerinin genel sentezlenme şeması

Ucuz, hızlı ve daha çevre dostu bir yöntem olan mikrodalga ışıması varlığında çeşitli aldehitlerin reaksiyona sokulmasıyla bir dizi Piridin türevli Schiffbazları sentezlenmiştir. Bu Moleküller 5, 6 ve 7 sırasıyla %96, %95 ve %94 verimle sentezlenmiştir. Bu prosedürde N,N-dimetilbenzen-1,4-diamin (1) ve Aril aldehit (izonikotinaldehit (2),

nikotinaldehit (3) ve pikolinaldehit (4)) bileşiklerinin mikrodalga radyasyona maruz bırakılarak 900 W'ta çözücüsüz reaksiyonu gerçekleşmiştir.

Sentezlenen moleküllerin yapıları IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, Elemental Analizi ve diğer fiziksel verilerle karakterize edilmiştir. Schiff bazı molekülleri olan 5, 6 ve 7'nin oluşumu, IR ve NMR spektrumları ile doğrulanmıştır. 1619, 1621, 1574 cm^{-1} 'deki bantlar, karakteristik karbonil $\text{C} = \text{N}$ (imin bağı) gerilmesinden kaynaklanmaktadır. $\text{H} - \text{C} = \text{N}$ bağındaki proton, ^1H NMR spektrumlarında 8.52, 8.57 ve 8.21 ppm'de tepe noktalarına neden olur. Ayrıca ^{13}C NMR spektrumundaki 152.1, 151.9 ve 155.4 ppm'deki tepe noktaları, bileşiklerdeki $\text{H} - \text{C} = \text{N}$ bağındaki karbon atomunu gösterir.

(*E*)-*N,N*- dimetil-4-((piridin-4-ilmetilen)amino)anilin (5): 96% verim, yeşil katı, m.p: 195–196 °C, R_f : 0.2 (Etil asetat/Petrol eter, 1:1), (Kay :191–192 °C). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.73 (dd, $J = 4.5, 1.5$ Hz, 2H, H_1 and H_1'), 8.52 (s, 1H, $\text{N} = \text{CH}$, H_3), 7.75 (dd, $J = 4.5, 1.6$ Hz, 2H, H_2 and H_2'), 7.40–7.32 (m, 2H, H_4 and H_4'), 6.82–6.74 (m, 2H, H_5 and H_5'), 3.05 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 152.1, 150.3 (2C), 143.7, 139.2, 122.8, 121.8, 112.5, 40.5 ppm. FT-IR (cm^{-1}): 1619 ($\text{C} = \text{N}$), 1582 ($\text{C} = \text{C}$ aromatik), 1408, 1361 ($\text{C} - \text{N}$), 1232. Elemental Analiz Hesaplamaları. $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3$, 74.64; H, 6.71; N, 18.65 Bulunan: C, 74.72; H, 6.70; N, 18.60.

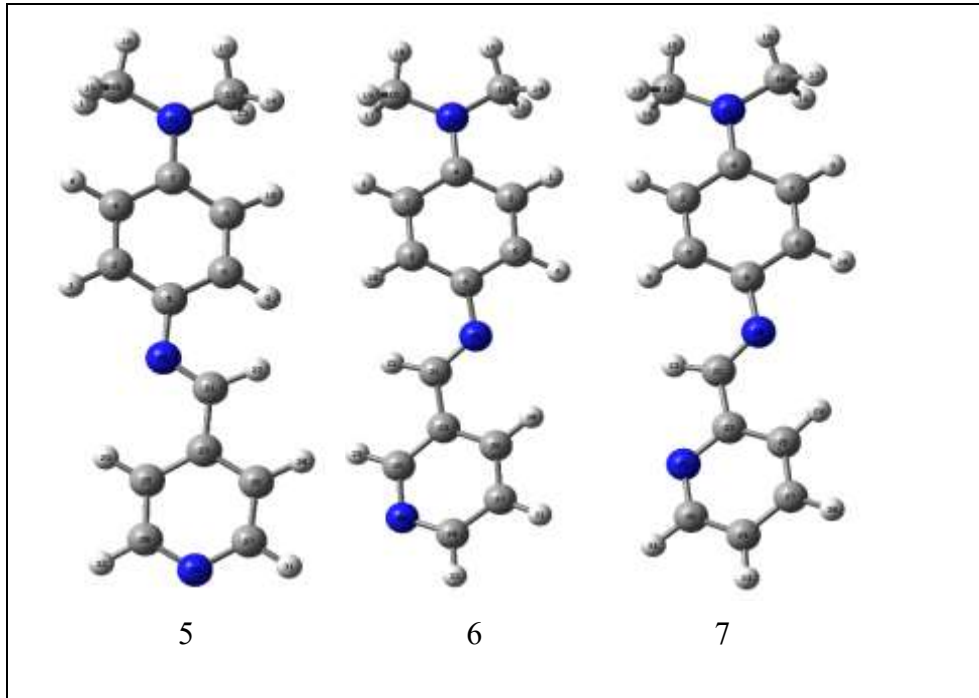
(*E*)-*N,N*-dimetil-4-((piridin-3-ilmetilen)amino)anilin (6): %95 verim, yeşil katı, m.p: 112–113 °C, R_f : 0,3 (Etil asetat/Petrol eteri, 3:7) ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.00 (d, $J = 1,8$ Hz, 1H, H_3), 8.66 (dd, $J = 4,8, 1,6$ Hz, 1H, H_2), 8.57 (s, 1H, $\text{N} = \text{CH}$, H_5), 8.29 (dt, $J = 8,0, 1,9$ Hz, 1H, H_4), 7.39 (dd, $J = 7,9, 4,8$ Hz, 1H, H_1), 7.32 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H, H_6 ve H_6'), 6.78 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H, H_7 ve H_7'), 3.02 (s, 6H, $2 \times \text{CH}_3$) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 151.9, 151.1, 150.5, 149.9, 140.0, 134.3, 132.5, 123.7, 122.4, 112.7, 40.6 ppm. FT-IR (cm^{-1}): 1621 ($\text{C} = \text{N}$), 1517 ($\text{C} = \text{C}$ aromatik), 1421, 1358 ($\text{C} - \text{N}$), 1231. Elemental Analizle Hesaplanan $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3$ için, 74.64; H, 6.71; N, 18.65 Bulunan: C, 74.62; H, 6.71; N, 18.74

(*E*)-*N,N*-dimetil-4-((piridin-2-ilmetilen)amino)anilin (7): %94 verim, yeşil katı, m.p: 90–92 °C, R_f : 0.36 (Etil asetat/Petrol eteri, 3:7) ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.70 (d, $J = 5.0$ Hz, 2H, H_3 ve H_4), 8.21 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, $\text{N} = \text{CH}$, H_5), 7.79 (td, $J = 7.7, 1.7$ Hz, 1H, H_1), 7.42–7.37 (m, 2H, H_6 ve H_6'), 7.32 (ddd, $J = 7,5, 4,8, 1,2$ Hz, 1H, H_2), 6.81–6.76 (m,

2H, H₇ ve H_{7'}), 3,03 (s, 6H, 2xCH₃) ppm. ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ155.4, 155.3, 150.1, 149.5, 139.4, 136.4, 124.2, 122.9, 121.3, 112.6, 40.5 ppm. FT- IR (cm⁻¹): 1574 (C = N), 1516 (C = C aromatik), 1358 (C –N), 1166. Elemental Analiz Hesaplanan C₁₄H₁₅N₃C için, 74.64; H, 6.71; N, 18.65 Bulunan: C, 74.58; H, 6.78; K, 18.58.

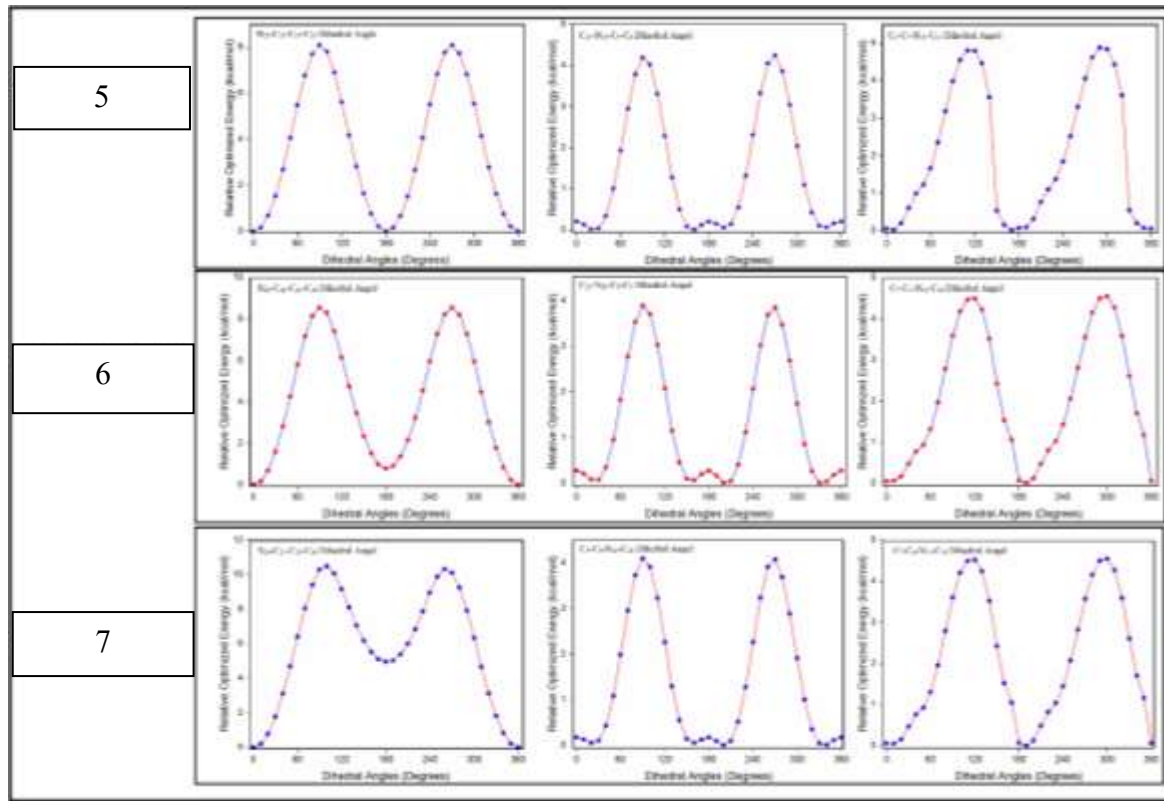
4.2. Torsiyonel Bariyer Analizi Ve Moleküler Yapı

Bir molekülün fiziksel özellikleri ile yapısı arasında doğrudan bir bağlantı olduğundan, en kararlı moleküler konformasyonun belirlenmesi kimyasal aktivite için önemi küçümsenemez. Basit atomik yapılardan proteinlerin karmaşık katlanmasına kadar, bilim insanları uzun zamandır yapısal tercihin arkasındaki kaynağı anlamaya çalışmaktadır. Bilim insanları tarafından uzun süredir incelenen, tek bir bağ etrafında iç rotasyon ve bunun sonucunda etanda ortaya çıkan konformasyonel tercihtir. Etan içindeki C-C bağı etrafında serbest dönüşün engellenmesi, deneysel olarak belirlenen entropi ile istatistiksel mekanikten hesaplanan entropi arasındaki tutarsızlıklar nedeniyle keşfedilmiştir. Bir metil grubunun iç rotasyonu artık klasik bir konu haline gelmiştir ve spektroskopik çalışmalar, taban durumdaki engellerin kökeni için iyi kabul görmüş bir açıklama geliştirmeyi mümkün kılmıştır. Aşağıda Şekil 4.2.'de incelenen moleküllerin moleküler yapıları verilmiştir.



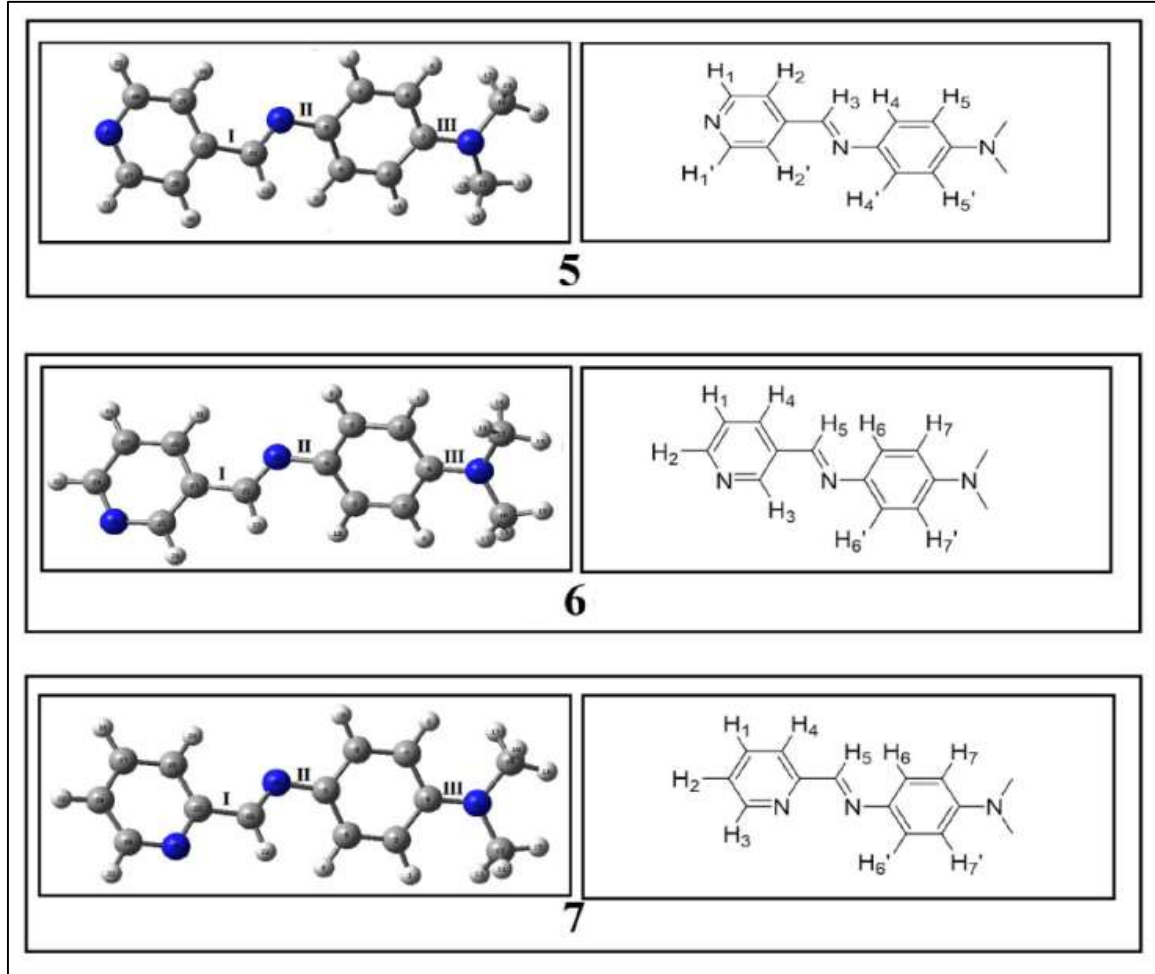
Şekil 4.2. Moleküller 5, 6 ve 7'nin yapısal geometrisi

Madde ve elektromanyetik radyasyon arasındaki etkileşimi araştıran spektroskopik çalışmalar, titreşimler, rotasyonlar ve elektronik geçişler gibi belirli moleküler süreçler hakkında bize ayrıntılı bilgi verir. Taban durumdaki iç rotasyon engellerine ilişkin bilgiler kızılötesi, mikrodalga, NMR, IR ve Raman spektroskopisi ölçümleri dahil olmak üzere bir dizi kaynaktan elde edilebilir. Moleküler yapıdaki veya π elektronik yoğunluğundaki herhangi bir değişiklik, moleküller için farklı bariyerler şeklinde ortaya çıkar. Bu nedenle, torsiyonel bariyer hesaplaması molekülün elektronik özelliklerini incelemek için kullanılabilir (Ayaz ve Erdoğan, 2024).

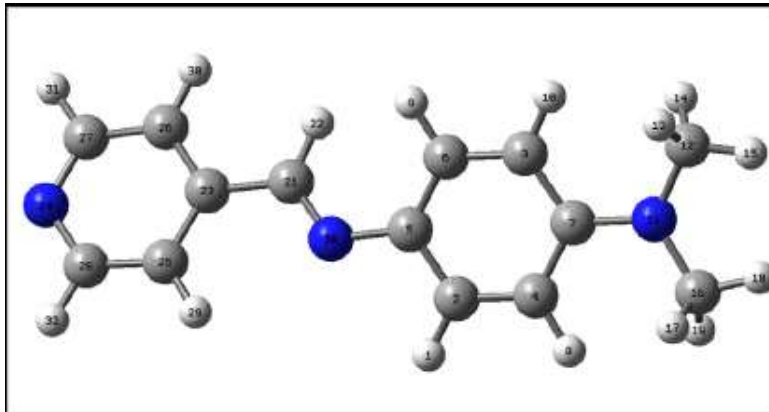


Şekil 4.3. Moleküller 5, 6 ve 7'nin torsiyonel bariyer sonuçları

Molekül 5, 6 ve 7'nin atom numaralandırması ve moleküler yapıları, Şekil 4.4'de verilmiştir. Molekül 5, 6 ve 7'nin torsiyonel analizi, Şekil 4.4'de I, II ve III ile gösterilen bağlar dikkate alınarak yapılmıştır. PES taramasının dihedral açıları, dihedral açıyı 0'dan 360'a kadar 10 adımda değiştirilerek CH-Piridin grubu (I), N=CH (II) ve C-N(CH₃)₂ (III) bağı etrafında gerçekleştirilmiştir. PES tarama sonucuna göre (Şekil 4.4), Çizelge 4.1, 4.2 ve 4.3'de görüldüğü gibi, 5'in iki konformeri, 6'nın iki konformeri ve 7'nin dört konformeri, Gaussian 16 paket programında B3LYP/6-31G(d,p) teori düzeyi kullanılarak belirlenmiştir.



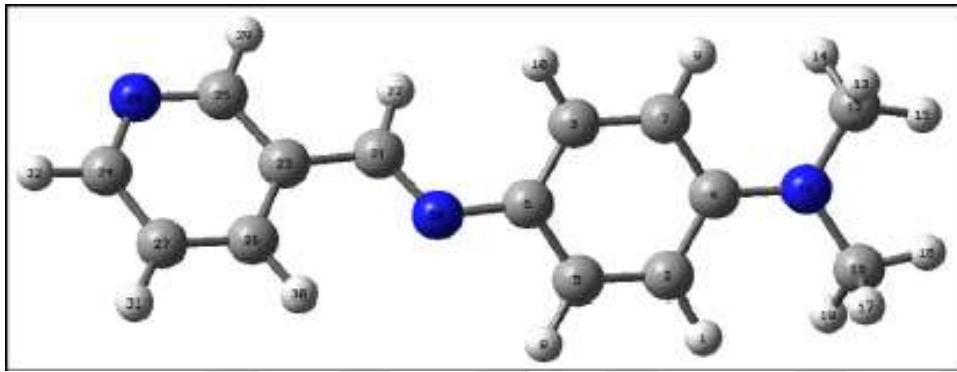
Şekil 4.4. Molekül 5, 6 ve 7'nin moleküler yapısı ve atomik numaralandırılması



Şekil 4.5. Molekül 5'in geometrik yapısı

Çizelge 4.1. Molekül 5'nin torsiyonel bariyer sonuçları. Torsiyonel bariyer hesaplamaları B3LYP/6-31G(d,p) teori seviyesinde yapılmıştır

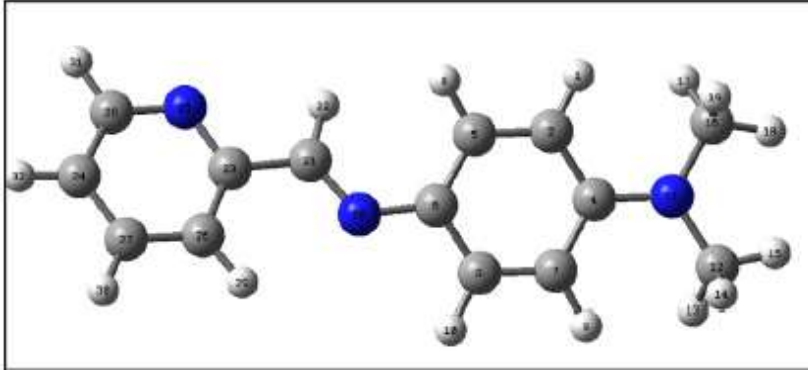
Molekül-5	Konformer -1	Konformer -2
Optimize Edilmiş Enerji (a.u.)	-706.77703529	-706.77703529
Bağlı Enerji (kcal/mol)	0,000	0,0538
Dipol Moment (Debye)	6.142	6.251
Populasyon (298 K)%	52,26	47,73
C ₂₁ -N ₂₀ -C ₅ -C ₆ Dihedral Açısı	24.52	23,55
C ₃ -C ₇ -N ₁₁ -C ₁₂ Dihedral Açısı	7,48	-175.19
N ₂₀ -C ₂₁ -C ₂₃ -C ₂₅ Dihedral Açısı	0,64	0,72



Şekil 4.6. Molekül 6'nin geometrik yapısı

Çizelge 4.2. Molekül 6'nın torsiyonel bariyer sonuçları. Torsiyonel bariyer hesaplamaları B3LYP/6-31G(d,p) teori seviyesinde yapılmıştır

Molekül-6	Konformer -1	Konformer -2
Optimize Edilmiş Enerji (a.u.)	-706.77763686	-706.77754454
Bağlı Enerji (kcal/mol)	0,000	0,0580
Dipol Moment (Debye)	4.408	4.960
Populasyon (298 K)%	52,44	47,55
C ₂₁ -N ₂₀ -C ₆ -C ₃ Dihedral Açısı	25.74	26,51
C ₇ -C ₄ -N ₁₁ -C ₁₆ Dihedral Açısı	-9,87	169,46
N ₂₀ -C ₂₁ -C ₂₃ -C ₂₆ Dihedral Açısı	1.02	-179,00



Şekil 4.7. Molekül 7'nin geometrik yapısı

Çizelge 4.3. Molekül 7'nin torsiyonel bariyer sonuçları. Torsiyonel bariyer hesaplamaları B3LYP/6-31G(d,p) teori seviyesinde yapılmıştır

Molekül-7	Konformer -1	Konformer -2	Konformer -3	Konformer -4
Optimize Edilmiş Enerji (a.u.)	-706.77959086	-706.77951349	-706.77176386	-706.77164931
Bağıl Enerji (kcal/mol)	0,000	0,048	4.911	4.983
Dipol Moment (Debye)	2,541	2,516	3.200	3.417
Populasyon (298 K)%	50,70	49.27	0,01	0,01
C ₅ -C ₆ -N ₂₀ -C ₂₁ Dihedral Açısı	23,82	22.83	27.71	26,82
C ₇ -C ₄ -N ₁₁ -C ₁₆ Dihedral Açısı	-171.22	8,13	10.64	8,27
N ₂₀ -C ₂₁ -C ₂₃ -C ₂₆ Dihedral Açısı	0,24	0,36	-170.73	-178,39

Konformerlerin optimize edilmiş geometrik yapısı, optimize enerjileri, bağıl enerjileri, Dipol momenti, Boltzmann populasyon dağılımı ve dihedral açıları Çizelge 4.1,4.2 ve 4.3'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre, Molekül 5'in konformerleri konformer-1 ve konformer-2 bağıl enerjileri sırasıyla 0.00 kcal/mol ve 0.0538 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Molekül 6'nın konformer-1 ve konformer-2'sinin bağıl enerjileri, sırasıyla 0.00 kcal/mol, 0.0580 kcal/mol olarak belirlenmiştir. Molekül 7, bağıl enerjileri 0.00 kcal/mol, 0.0480 kcal/mol, 4.911 kcal/mol ve 4.983 kcal/mol olan dört konformere sahiptir. Moleküllerin konformer 1 ve 2'nin optimize edilmiş enerjileri, bağıl enerjileri, dipol momenti, Boltzmann populasyon dağılımı ve dihedral açıları gibi parametrelerin birbirine çok yakın olduğu belirlenmiştir. Molekül 7'nin konformerleri ile karşılaştırıldığında, konformer 3 ve 4 daha yüksek enerjilere sahiptir. Moleküllerin konformer-1'i ile bundan sonraki tüm hesaplamalar yapılmıştır. Tüm moleküllerin konformer-1 hesaplamaları sonucunda elde edilen optimize edilmiş moleküler parametreler Çizelge 4.4'de sunulmuştur.

Çizelge 4.4. Moleküller 5, 6 ve 7'nin optimize edilmiş geometrik parametreleri

5		6		7	
Bağ uzunlukları(Å)					
H1-C2	1.084	H1-C2	1.081	H1-C2	1.081
C2-C4	1.385	C2-C4	1.413	C2-C4	1.414
C2-C5	1.402	C2-C5	1.386	C2-C5	1.386
C3-C6	1.386	C3-C6	1.404	C3-C6	1.401
C3-C7	1.415	C3-C7	1.386	C3-C7	1.386
C3-H1	1.081	C3-H10	1.084	C3-H1	1.084
C4-C7	1.414	C4-C7	1.414	C4-C7	1.413
C4-H8	1.081	C4-N11	1.386	C4-N11	1.386
C5-C6	1.405	C5-C6	1.401	C5-C6	1.404
C5-C2	1.401	C5-H8	1.084	C5-H8	1.084
C6-H9	1.084	C6-N20	1.402	C6-C2	1.402
C7-N11	1.385	C7-H9	1.081	C7-H9	1.081
N11-C12	1.454	N11-C12	1.454	N11-C12	1.454
N11-C16	1.455	N11-C16	1.454	N11-C16	1.454
C12-H13	1.100	C12-H13	1.100	C12-H13	1.093
C12-H14	1.093	C12-H14	1.093	C12-H14	1.099
C12-H15	1.089	C12-H15	1.089	C12-H15	1.089
C16-H17	1.100	C16-H17	1.099	C16-H17	1.093
C16-H18	1.089	C16-H18	1.089	C16-H18	1.089
C16-H19	1.093	C16-H19	1.093	C16-H19	1.100
N20-C21	1.278	N20-C21	1.278	N20-C21	1.278
C21-H22	1.098	C21-H22	1.098	C21-H22	1.095
C21-C23	1.469	C21-C23	1.465	C21-C23	1.471
C23-C25	1.402	C23-C25	1.401	C23-N25	1.344
C23-C26	1.399	C23-C26	1.402	C23-C26	1.403
N24-C27	1.335	C24-C27	1.397	C24-C27	1.395
N24-C28	1.341	C24-N28	1.335	C24-C28	1.393
C25-C28	1.388	C24-H32	1.086	C24-H32	1.083
C25-H29	1.083	C25-N28	1.334	N25-C28	1.334
C26-C27	1.393	C25-H29	1.088	C26-C27	1.386
C26-C3	1.085	C26-C27	1.386	C26-H29	1.082
C27-H31	1.087	C26-H30	1.083	C27-C3	1.084
C28-H32	1.086	C27-H31	1.083	C28-H31	1.086
Bağ açıları (°)					
H1-C2-C4	120.0	H1-C2-C4	120.4	H1-C2-C4	120.2
H1-C2-C5	118.1	H1-C2-C5	118.4	H1-C2-C5	118.3
C4-C2-C5	121.7	C4-C2-C5	121.0	C4-C2-C5	121.3
C6-C3-C7	121.3	C6-C3-C7	121.4	C6-C3-C7	121.8
C6-C3-H10	118.3	C6-C3-H10	120.0	C6-C3-H10	118.1
C7-C3-H10	120.3	C7-C3-H10	118.5	C7-C3-H10	120.0
C2-C4-C7	121.0	C2-C4-C7	117.0	C2-C4-C7	117.0

Çizelge 4.4. (devam) Moleküller 5, 6 ve 7'nin optimize edilmiş geometrik parametreleri

C2-C4-H8	118.5	C2-C4-N11	121.5	C2-C4-N11	121.3
C7-C4-H8	120.4	C7-C4-N11	121.4	C7-C4-N11	121.5
C2-C5-C6	117.3	C2-C5-C6	121.7	C2-C5-C6	121.3
C2-C5-N20	117.4	C2-C5-H8	119.9	C2-C5-H8	118.5
C6-C5-N20	125.1	C6-C5-H8	118.2	C6-C5-H8	120.0
C3-C6-C5	121.3	C3-C6-C5	117.3	C3-C6-C5	117.3
C3-C6-H9	118.4	C3-C6-N20	124.9	C3-C6-N20	117.4
C5-C6-H9	120.0	C5-C6-N20	117.6	C5-C6-N20	125.1
C3-C7-C4	117.0	C3-C7-C4	121.3	C3-C7-C4	121.0
C3-C7-N11	121.4	C3-C7-H9	118.3	C3-C7-H9	118.5
C4-C7-N11	121.5	C4-C7-H9	120.3	C4-C7-H9	120.4
C7-N11-C12	119.6	C4-N11-C12	119.4	C4-N11-C12	119.4
C7-N11-C16	119.5	C4-N11-C16	119.4	C4-N11-C16	119.4
C12-N11-C16	117.7	C12-N11-C16	117.7	C12-N11-C16	117.7
N11-C12-H13	112.7	N11-C12-H13	112.7	N11-C12-H13	111.1
N11-C12-H14	110.9	N11-C12-H14	111.0	N11-C12-H14	112.6
N11-C12-H15	109.0	N11-C12-H15	109.0	N11-C12-H15	109.0
H13-C12-H14	108.2	H13-C12-H14	108.1	H13-C12-H14	108.1
H13-C12-H15	108.2	H13-C12-H15	108.2	H13-C12-H15	107.4
H14-C12-H15	107.4	H14-C12-H15	107.4	H14-C12-H15	108.2
N11-C16-H17	112.6	N11-C16-H17	112.6	N11-C16-H17	111.0
N11-C16-H18	109.0	N11-C16-H18	109.0	N11-C16-H18	109.0
N11-C16-H19	111.0	N11-C16-H19	111.1	N11-C16-H19	112.7
H17-C16-H18	108.3	H17-C16-H18	108.2	H17-C16-H18	107.4
H17-C16-H19	108.1	H17-C16-H19	108.1	H17-C16-H19	108.1
H18-C16-H19	107.4	H18-C16-H19	107.4	H18-C16-H19	108.3
C5-N20-C21	121.7	C6-N20-C21	121.5	C6-N20-C21	121.6
N20-C21-H22	122.4	N20-C21-H22	122.3	N20-C21-H22	123.9
N20-C21-C23	122.0	N20-C21-C23	122.2	N20-C21-C23	121.9
H22-C21-C23	115.4	H22-C21-C23	115.4	H22-C21-C23	114.0
C21-C23-C25	122.4	C21-C23-C25	119.8	C21-C23-N25	115.3
C21-C23-C26	120.1	C21-C23-C26	122.7	C21-C23-C26	122.0
C25-C23-C26	117.3	C25-C23-C26	117.4	N25-C23-C26	122.5
C27-N24-C28	116.9	C27-C24-N28	123.3	C27-C24-C28	118.2
C23-C25-C28	118.8	C27-C24-H32	120.4	C27-C24-H32	121.4
C23-C25-H29	119.8	N28-C24-H32	116.1	C28-C24-H32	120.3
C28-C25-H29	121.2	C23-C25-N28	124.3	C23-N25-C28	117.9
C23-C26-C27	119.2	C23-C25-H29	119.6	C23-C26-C27	118.6
C23-C26-H30	120.7	N28-C25-H29	116.0	C23-C26-H29	119.0
C27-C26-H30	120.0	C23-C26-C27	118.8	C27-C26-H29	122.2
N24-C27-C26	123.6	C23-C26-H30	119.2	C24-C27-C26	118.9
N24-C27-H31	116.1	C27-C26-H30	121.9	C24-C27-H30	120.5
C26-C27-H31	120.2	C24-C27-C26	118.8	C26-C27-H30	120.4

Çizelge 4.4. (devam) Moleküller 5, 6 ve 7'nin optimize edilmiş geometrik parametreleri

N24-C28-C25	124.0	C24-C27-H31	120.0	C24-C28-N25	123.5
N24-C28-H32	115.8	C26-C27-H31	121.0	C24-C28-H31	120.4
C25-C28-H32	120.1	C24-N28-C25	117.2	N25-C28-H31	116.0
Dihedral açılar (°)					
H1-C2-C4-C7	179.4	H1-C2-C4-C7	179.9	H1-C2-C4-C7	178.
H1-C2-C4-H8	0.091	H1-C2-C4-N11	-1.522	H1-C2-4-N11	0.239
C5-C2-C4-C7	1.247	C5-C2-C4-C7	-0.748	C5-C2-C4-C7	-0.189
C5-C2-C4-H8	179.3	C5-C2-C4-N11	177.8	C5-C2-C4-N11	-178.8
H1-C2-C5-C6	177.7	H1-C2-C5-C6	-178.4	H1-C2-C5-C6	-179.1
H1-C2-C5-N20	0.092	H1-C2-C5-H8	0.199	H1-C2-C5-H8	-0.791
C4-C2-C5-C6	2.965	C4-C2-C5-C6	2.168	C4-C2-C5-C6	-0.074
C4-C2-C5-N20	179.4	C4-C2-C5-H8	-179.1	C4-C2-C5-H8	178.2
C7-C3-C6-C5	0.863	C7-C3-C6-C5	1.435	C7-C3-C6-C5	-2.265
C7-C3-C6-H9	178.3	C7-C3-C6-N20	179.5	C7-C3-C6-N20	179.2
H10-C3-C6-C5	178.1	H10-C3-C6-C5	-176.6	H10-C3-C6-C5	178.9
H10-C3-C6-H9	0.696	H10-C3-C6-N20	1.502	H10-C3-C6-N20	0.514
C6-C3-C7-C4	2.579	C6-C3-C7-C4	-0.112	C6-C3-C7-C4	2.075
C6-C3-C7-N11	177.8	C6-C3-C7-H9	-179.0	C6-C3-C7-H9	-178.5
H10-C3-C7-4	176.4	H10-C3-C7-C4	177.9	H10-C3-C7-C4	-179.1
H10-C3-C7-N11	3.211	H10-C3-C7-H9	-0.940	H10-C3-C7-H9	0.214
C2-C4-C7-C3	1.541	C2-C4-C7-C3	-0.258	C2-C4-C7-C3	-0.789
C2-C4-7-N11	178.8	C2-C4-C7-H9	178.6	C2-C4-C7-H9	179.8
H8-C4-C7-C3	177.8	N11-C4-C7-C3	-178.8	N11-C4-C7-C3	177.8
H8-C4-7-N11	1.808	N11-C4-C7-C9	0.079	N11-C4-C7-H9	-1.531
C2-C5-C6-C3	1.913	C2-C4-N11-C12	10.32	C2-C4-N11-C12	-12.26
C2-C5-C6-H9	175.4	C2-C4-N11-C16	169.2	C2-C4-N11-C16	-171.1
N20-C5-C6-C3	179.3	C7-C4-N11-C12	-171.1	C7-C4-N11-C12	169.1
N20-C5-C6-H9	1.938	C7-C4-N11-C16	-12.28	C7-C4-N11-C16	10.31
C2-C5-N20-C21	156.4	C2-C5-C6-C3	-2.459	C2-C5-C6-C3	1.267
C6-C5-N20-C21	26.13	C2-C5-C6-N20	179.2	C2-C5-C6-N20	179.5
C3-C7-N11-C12	9.184	H8-C5-C6-C3	178.8	H8-C5-C6-C3	-177.0
C3-C7-N11-C16	168.8	H8-C5-C6-N20	0.562	H8-C5-C6-N20	1.242
C4-C7-N11-C12	170.4	C3-C6-N20-C21	27.55	C3-C6-N20-C21	-157.0
C4-C7-N11-C16	10.74	C5-C6-N20-C21	-154.3	C5-C6-N20-C21	24.63
C7-N11-C12-H13	63.27	C4-N11-C12-H13	62.16	C4-N11-C12-H13	60.55
C7-N11-C12-H14	58.32	C4-N11-C12-H14	-59.36	C4-N11-C12-H14	-61.00
C7-N11-C12-H15	176.4	C4-N11-C12-H15	-177.5	C4-N11-C12-H15	178.7
C16-N11-C12-H13	96.76	C16-N11-C12-H13	-97.08	C16-N11-C12-H13	-140.2
C16-N11-C12-H14	141.6	C16-N11-C12-H14	141.3	C16-N11-C12-H14	98.18
C16-N11-C12-H15	23.48	C16-N11-C12-H15	23.21	C16-N11-C12-H15	-22.06
C7-N11-C16-H17	62.20	C4-N11-C16-H17	-60.87	C4-N11-C16-H17	-59.28
C7-N11-C16-H18	177.5	C4-N11-C16-H18	178.8	C4-N11-C16-H18	-177.4
C7-N11-C16-H19	59.33	C4-N11-C16-H19	60.68	C4-N11-C16-H19	62.23
C12-N11-C16-H17	97.85	C12-N11-C16-H17	98.36	C12-N11-C16-H17	141.5

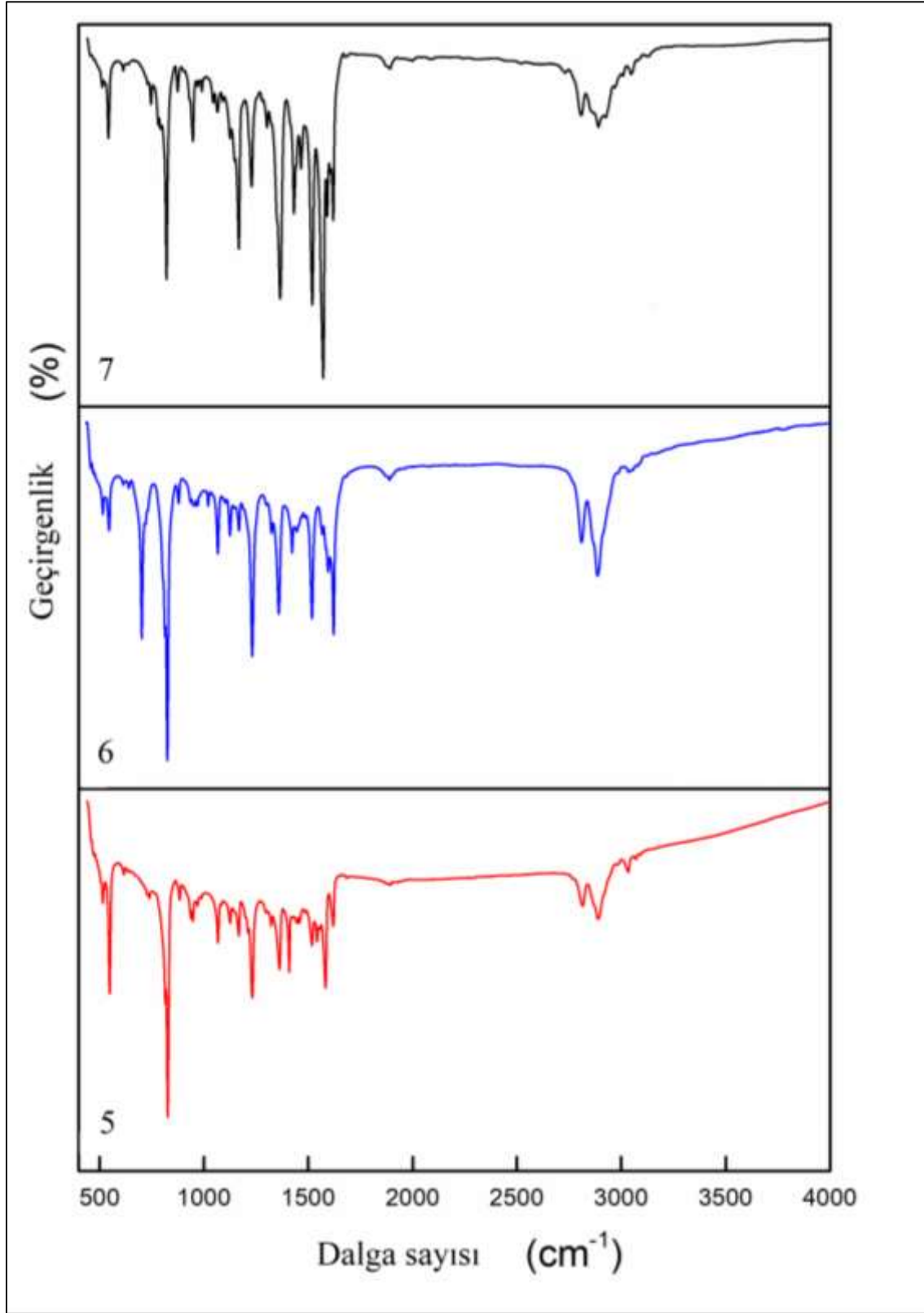
Çizelge 4.4. (devam) Moleküller 5, 6 ve 7'nin optimize edilmiş geometrik parametreleri

C12-N11-C16-H18	22.39	C12-N11-C16-H18	-21.88	C12-N11-C16-H18	23.32
C12-N11-C16-H19	140.6	C12-N11-C16-H19	-140.0	C12-N11-C16-H19	-96.97
C5-N20-C21-H22	3.285	C6-N20-C21-H22	3.501	C6-N20-C21-H22	3.175
C5-N20-C21-C23	177.7	C6-N20-C21-C23	-177.5	C6-N20-C21-C23	-177.8
N20-C21-C23-C25	1.061	N20-C21-C23-C25	-178.4	N20-C21-C23-N25	-179.5
N20-C21-C23-C26	178.8	N20-C21-C23-C26	1.466	N20-C21-C23-C26	0.403
H22-C21-C23-C25	179.9	H22-C21-C23-C25	0.570	H22-C21-C23-N25	-0.462
H22-C21-C23-C26	0.142	H22-C21-C23-C26	-179.4	H22-C21-C23-C26	179.5
C21-C23-C25-C28	179.8	C21-C23-C25-N28	179.8	C21-C23-N25-C28	179.9
C21-C23-C25-H29	0.182	C21-C23-C25-H29	-0.128	C26-C23-N25-C28	-0.065
C26-C23-C25-C28	0.134	C26-C23-C25-N28	-0.086	C21-C23-C26-C27	-179.8
C26-C23-C25-H29	179.8	C26-C23-C25-H29	179.9	C21-C23-C26-H29	0.181
C21-C23-C26-C27	179.8	C21-C23-C26-C27	-179.7	N25-C23-C26-C27	0.160
C21-C23-C26-H30	0.070	C21-C23-C26-H30	0.207	N25-C23-C26-H29	-179.8
C25-C23-C26-C27	0.053	C25-C23-C26-C27	0.162	C28-C24-C27-C26	0.026
C25-C23-C26-H30	179.9	C25-C23-C26-H30	-179.8	C28-C24-C27-H30	179.9
C28-N24-C27-C26	0.021	N28-C24-C27-C26	0.030	H32-C24-C27-C26	-179.9
C28-N24-C27-H31	179.9	N28-C24-C27-H31	179.9	H32-C24-C27-H30	0.007
C27-N24-C28-C25	0.069	H32-C24-C27-C26	-179.9	C27-C24-C28-N25	0.072
C27-N24-C28-H32	179.9	H32-C24-C27-H31	-0.021	C27-C24-C28-H31	-179.9
C23-C25-C28-N24	0.149	C27-C24-N28-C25	0.050	H32-C24-C28-N25	-179.9
C23-C25-C28-H32	179.9	H32-C24-N28-C25	-179.9	H32-C24-C28-H31	0.003
H29-C25-C28-N24	179.8	C23-C25-N28-C24	-0.020	C23-N25-C28-C24	-0.053
H29-C25-C28-H32	0.062	H29-C25-N28-C24	179.9	C23-N25-C28-H31	179.9
C23-C26-C27-N24	0.026	C23-C26-C27-C24	-0.138	C23-C26-C27-C24	-0.135
C23-C26-C27-H31	179.9	C23-C26-C27-H31	179.9	C23-C26-C27-H30	179.9
H30-C26-C27-N24	179.9	H30-C26-C27-C24	179.8	H29-C26-C27-C24	179.8
H30-C26-C27-H31	0.044	H30-C26-C27-H31	-0.037	H29-C26-C27-H30	-0.062

4.3. Titreşim Spektroskopisi

Molekül 5, 6 ve 7, 32 atoma sahiptir ve bu nedenle 90 normal moda sahiptir. Molekül 5, 6 ve 7, C₁ simetrisine sahiptir. Tüm temel titreşimler kızılötesi spektrumlarında aktiftir. Ölçülen ve hesaplanan frekanslar Çizelge 4.4, 4.5 ve 4.6'da gösterilmiştir. Deneysel değeri, hesaplanan değere daha yakın yeniden oluşturmak için hesaplanan frekansları harmonik yaklaşımda ölçeklendirildi. 1800'ün altındaki dalga sayıları için 0,988'lik bir ölçeklendirme faktörü kullanıldı ve 1800'ün üzerindeki dalga sayıları için 0,960'lık bir ölçeklendirme faktörü kullanıldı (Borba ve diğerleri, 2008). Molekül 5, 6 ve 7'nin deneysel FT-IR değerleri, Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Moleküller 5, 6 ve 7'nin gözlenen ve

hesaplanan spektral verilerinin karşılaştırılmasıyla, her iki spektral verinin iyi bir şekilde örtüştüğü görülmüştür.



Şekil 4.8. Moleküller 5, 6 ve 7'nin deneysel FT-IR spektrumları

İmin grubundaki H-C=N gerilme titreşiminin karakteristik bandı, 1690–1640 cm^{-1} aralığında orta bir tepe noktasında gözlenmiştir. Gözlenen bu tepe noktası, DFT hesabıyla Molekül 5 için 1658 cm^{-1} , Molekül 6 için 1658 cm^{-1} ve Molekül 7 için 1659 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Gözlemlenen 1619 cm^{-1} pik, Molekül 5'in imin grubu titreşimleri olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde Molekül 6 ve Molekül 7 için 1621 ve 1619 cm^{-1} pik tespit edilmiştir. Bu tepe noktalarının PED katkıları CC, CN gerilmesi için %40–45 ve CCC ve CCH bükülme titreşimleri için %30 -%35 olarak belirlenmiştir.

3092 ile 2814 cm^{-1} arasında gözlenen dalga sayıları, Molekül 5'in FT-IR spektrumlarında sırasıyla, fenil grubunun CH gerilmesi (3092 cm^{-1}), piridin grubunun CH gerilmesi (3071 ve 3031 cm^{-1}), H-C=N'nin CH gerilmesi (imin grubu, 2888 cm^{-1}) ve metil grubunun (2814 cm^{-1}) CH₃ gerilmesi olarak belirlenmiştir. Molekül 6'nın FT-IR spektrumlarında atanan, 3036, 2886 ve 2810 cm^{-1} 'lik dalga sayıları sırasıyla, Piridin grubunun ve H-C=N (imin grubu) CH gerilmesine ve metil grubunun CH₃ gerilmesi olarak belirlenmiştir. Molekül 7'nin FT-IR spektrumlarında sırasıyla, fenil grubunun, metil grubunun, imin grubunun CH gerilme titreşimi ve metil grubunun CH₃ gerilmesi 3046, 3008, 2924 ve 2080 cm^{-1} 'de ölçülmüştür. Molekül 7'nin piridin grubunun CH titreşimleri FT-IR spektrumlarında gözlenememiştir. Ayrıca, Molekül 5 ve 6'nın CH₃ grubunun CH titreşimleri gözlenememiştir. Bu titreşimlerden de mükemmel bir benzerlik olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.5. Molekül 5 için B3LYP/ 6-311++G(d,p) ile hesaplanmış deneysel ve teorik titreşim dalga numarası

FT-IR	Freq ^a	I _{IR} ^b	TED ^c
515	517	3.523	$\delta_{\text{CCC}}(9\%)+\tau_{\text{CCHC}}(20\%)+\tau_{\text{CCCC}}(10\%)+\tau_{\text{CNCC}}(11\%)+\tau_{\text{CCNH}}(15\%)$
548	552	7.366	$\tau_{\text{CCHC}}(32\%)+\tau_{\text{CCCC}}(15\%)+\tau_{\text{CCNC}}(11\%)+\tau_{\text{CCNH}}(16\%)+\tau_{\text{CCNC}}(19\%)$
617	621	2.461	$\delta_{\text{CCC}}(18\%)+\delta_{\text{CCH}}(15\%)+\delta_{\text{CCN}}(11\%)+\delta_{\text{CNC}}(10\%)$
739	733	0.402	$\tau_{\text{CCHC}}(21\%)+\tau_{\text{CCCC}}(19\%)+\tau_{\text{CNCC}}(13\%)$
814	816	1.023	$\tau_{\text{CCHC}}(41\%)+\tau_{\text{CCCC}}(10\%)+\tau_{\text{CCHN}}(21\%)+\tau_{\text{CCNH}}(12\%)$
826	828	15.95	$\tau_{\text{CCHC}}(14\%)+\tau_{\text{CCCC}}(11\%)+\tau_{\text{CCCH}}(24\%)+\tau_{\text{CCHN}}(20\%)+\tau_{\text{CCNH}}(10\%)$
884	887	1.099	$\nu_{\text{CC}}(13\%)+\delta_{\text{CCH}}(11\%)+\delta_{\text{CNC}}(9\%)+\tau_{\text{CCHC}}(9\%)$
936	935	0.798	$\tau_{\text{CCHC}}(31\%)+\tau_{\text{CCHH}}(19\%)+\tau_{\text{CCCC}}(14\%)+\tau_{\text{CCHN}}(11\%)+\tau_{\text{CNCH}}(20\%)$
947	949	6.718	$\nu_{\text{CN}}(9\%)+\delta_{\text{CNH}}(8\%)+\tau_{\text{CCHC}}(19\%)+\tau_{\text{CCHH}}(10\%)+\tau_{\text{CCNH}}(15\%)$
970	978	1.256	$\tau_{\text{CCCH}}(19\%)+\tau_{\text{CCHC}}(16\%)+\tau_{\text{CCHH}}(15\%)+\tau_{\text{CCNH}}(13\%)$
1067	1069	0.325	$\delta_{\text{CCH}}(41\%)+\nu_{\text{CC}}(15\%)+\nu_{\text{CN}}(11\%)+\delta_{\text{CNC}}(10\%)$
1083	1092	0.020	$\delta_{\text{CCH}}(48\%)+\nu_{\text{CC}}(17\%)$
1125	1127	17.37	$\tau_{\text{CCNH}}(36\%)+\delta_{\text{CNH}}(27\%)$
1168	1172	19.43	$\nu_{\text{CC}}(12\%)+\delta_{\text{CCH}}(25\%)+\delta_{\text{CNH}}(13\%)+\tau_{\text{CCNH}}(17\%)$

Çizelge 4.5. (devam) Molekül 5 için B3LYP/ 6-311++G(d,p) ile hesaplanmış deneysel ve teorik titreşim dalga numarası

1212	1208	1.163	$\nu_{CC}(15\%)+\delta_{CCC}(13\%)+\delta_{CCH}(46\%)$
1232	1244	7.839	$\nu_{CC}(18\%)+\nu_{CN}(13\%)+\delta_{CCH}(16\%)+\delta_{CNH}(13\%)+\tau_{CCNH}(20\%)$
1321	1333	0.392	$\delta_{CCH}(51\%)+\nu_{CC}(13\%)+\delta_{CNH}(13\%)$
1361	1360	71.78	$\nu_{CN}(12\%)+\delta_{CCH}(17\%)+\delta_{CNH}(13\%)+\delta_{HCH}(13\%)+\delta_{CCNH}(22\%)$
1408	1424	4.232	$\nu_{CC}(13\%)+\delta_{CCH}(38\%)+\delta_{CNH}(23\%)$
1444	1447	0.676	$\delta_{CCH}(31\%)+\delta_{CNH}(13\%)+\delta_{HCH}(13\%)+\tau_{CCNH}(11\%)$
1459	1467	7.156	$\delta_{CCH}(15\%)+\delta_{CNH}(29\%)+\delta_{HCH}(30\%)+\tau_{CCNH}(11\%)$
1518	1511	8.787	$\delta_{CCH}(17\%)+\delta_{CNH}(12\%)+\delta_{HCH}(29\%)+\tau_{CCNH}(31\%)$
1542	1529	42.25	$\nu_{CC}(13\%)+\delta_{CCH}(32\%)+\delta_{HCH}(13\%)+\delta_{HCH}(11\%)$
1583	1598	100	$\delta_{CCH}(33\%)+\nu_{CC}(25\%)+\delta_{CCC}(12\%)$
1619	1622	6.707	$\delta_{CCH}(33\%)+\nu_{CC}(26\%)+\delta_{CCC}(12\%)$
2814	2858	30.77	$\nu_{CH}(78\%)$
2888	2891	9.822	$\nu_{CH}(78\%)$
3034	3024	5.409	$\nu_{CH}(79\%)$
3071	3075	0.765	$\nu_{CH}(77\%)$
3092	3083	2.950	$\nu_{CH}(80\%)$

ν : Gerilme, δ : Bükülme ve τ : Torsiyon olmak üzere B3LYP/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak hesaplanmış dalga numaraları, yüksek ve düşük dalga numarası bölgelerinde sırasıyla 0.960 ve 0.988 ile ölçeklendirilmiştir (Konformer-1). Benzer şekilde, Konformer-2 için de yüksek ve düşük dalga numarası bölgelerinde sırasıyla 0.960 ve 0.988 ile ölçeklendirilmiş dalga numaraları elde edilmiştir. Görelî soğurma yoğunluğu 100'e eşit olan en yüksek tepe ile normalize edilmiştir. Toplam enerji dağılımı, B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi kullanılarak hesaplanmış ve %10'dan düşük olanlar tabloda gösterilmemiştir.

Çizelge 4.6. Molekül 6 için B3LYP/ 6-311++G(d,p) ile hesaplanmış deneysel ve teorik titreşim dalga numarası

FT-IR	Freq ^a	I_{IR}^b	TED ^c
515	518	1.669	$\delta_{CCC}(10)+\tau_{CCHC}(22)+\tau_{CCNC}(10)+\tau_{CNCC}(10)$
545	544	5.697	$\tau_{CCHC}(32)+\tau_{CCCC}(12)+\tau_{CNCC}(17)+\tau_{CCNH}(14)$
614	617	0.680	$\delta_{CCH}(19)+\delta_{CCC}(20)+\delta_{CCH}(17)+\delta_{CCN}(12)$
640	646	0.501	$\delta_{CCH}(27)+\delta_{CCC}(27)+\delta_{CNC}(11)$
702	711	9.090	$\tau_{CCHC}(34)+\tau_{CCCC}(17)+\tau_{CNCC}(15)+\tau_{CNCC}(16)$
720	725	0.617	$\tau_{CCHC}(28)+\tau_{CCCC}(24)+\tau_{CNCC}(15)$
813	809	1.783	$\tau_{CCHC}(41)+\tau_{CCHN}(16)+\tau_{CNCC}(10)$
824	823	22.30	$\tau_{CCHC}(33)+\tau_{CCHN}(22)+\tau_{CCCC}(11)+\tau_{CNCC}(21)$
879	883	3.057	$\nu_{CC}(14)+\delta_{CCH}(11)+\delta_{CNC}(9)+\tau_{CCHC}(15)$
935	934	0.833	$\tau_{CCHC}(33)+\tau_{CCHN}(18)+\tau_{CCCC}(12)+\tau_{CCHH}(17)$
970	979	1.854	$\tau_{CCHC}(39)+\tau_{CCNC}(10)+\tau_{HCCN}(19)$
1021	1025	2.943	$\nu_{CC}(14)+\delta_{CCC}(25)+\delta_{CNC}(13)+\delta_{CCH}(26)$

Çizelge 4.6. (devam) Molekül 6 için B3LYP/ 6-311++G(d,p) ile hesaplanmış deneysel ve teorik titreşim dalga numarası

1066	1065	7.141	$\nu_{\text{CN}}(10)+\delta_{\text{CNH}}(31)+\delta_{\text{HCH}}(10)+\tau_{\text{CCNH}}(37)$
1124	1127	21.77	$\delta_{\text{CNH}}(27)+\tau_{\text{CCNH}}(35)$
1169	1173	24.07	$\nu_{\text{CC}}(13)+\delta_{\text{CCH}}(25)+\delta_{\text{CNH}}(15)+\tau_{\text{CCNH}}(18)$
1232	1244	12.24	$\nu_{\text{CC}}(17)+\delta_{\text{CCH}}(16)+\delta_{\text{CNH}}(13)+\tau_{\text{CCNH}}(21)$
1323	1337	0.762	$\nu_{\text{CC}}(8)+\delta_{\text{CCH}}(49)+\delta_{\text{CNH}}(13)$
1358	1358	100	$\delta_{\text{CCH}}(17)+\delta_{\text{CNH}}(13)+\delta_{\text{HCH}}(13)+\tau_{\text{CCNH}}(22)$
1422	1428	1.048	$\delta_{\text{CCH}}(16)+\delta_{\text{CNH}}(26)+\delta_{\text{HCH}}(24)+\tau_{\text{CCNH}}(10)$
1444	1447	0.928	$\delta_{\text{CCH}}(30)+\delta_{\text{CNH}}(14)+\delta_{\text{HCH}}(12)+\tau_{\text{CCNH}}(10)$
1518	1510	10.70	$\tau_{\text{CCH}}(14)+\delta_{\text{CNH}}(10)+\delta_{\text{HCH}}(30)+\tau_{\text{CCNH}}(33)$
1567	1567	2.689	$\nu_{\text{CC}}(25)+\delta_{\text{CCC}}(11)+\delta_{\text{CCH}}(27)+\delta_{\text{CNC}}(11)$
1595	1600	19.50	$\nu_{\text{CN}}(10\%)+\nu_{\text{CC}}(22\%)+\beta_{\text{CCC}}(10\%)+\beta_{\text{CCH}}(32\%)$
1621	1620	66.83	$\nu_{\text{CC}}(24)+\nu_{\text{CN}}(10)+\delta_{\text{CCC}}(13)+\delta_{\text{CCH}}(34)$
2810	2856	42.43	$\nu_{\text{CH}}(78)$
2886	2889	13.80	$\nu_{\text{CH}}(78)$
3036	3024	2.987	$\nu_{\text{CH}}(80)$

v: Gerilme, δ : Bükülme ve τ : Torsiyon olmak üzere B3LYP/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak hesaplanmış dalga numaraları, yüksek ve düşük dalga numarası bölgelerinde sırasıyla 0.960 ve 0.988 ile ölçeklendirilmiştir (Konformer-1). Benzer şekilde, Konformer-2 için de yüksek ve düşük dalga numarası bölgelerinde sırasıyla 0.960 ve 0.988 ile ölçeklendirilmiş dalga numaraları elde edilmiştir. Görelî soğurma yoğunluğu 100'e eşit olan en yüksek tepe ile normalize edilmiştir. Toplam enerji dağılımı, B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi kullanılarak hesaplanmış ve %10'dan düşük olanlar tabloda gösterilmemiştir.

Çizelge 4.7. Molekül 7 için B3LYP/ 6-311++G(d,p) ile hesaplanmış deneysel ve teorik titreşim dalga numarası

FT-IR	Freq ^a	I _{IR} ^b	TED ^c
513	520	2.512	$\beta_{\text{CNC}}(9\%)+\Gamma_{\text{CCHC}}(21\%)+\Gamma_{\text{CCCC}}(10\%)+\Gamma_{\text{CNCC}}(11\%)+\Gamma_{\text{CCNH}}(9\%)$
542	545	8.835	$\Gamma_{\text{CCHC}}(30\%)+\Gamma_{\text{CCCC}}(13\%)+\Gamma_{\text{CCNC}}(11\%)+\Gamma_{\text{CNCC}}(17\%)+\Gamma_{\text{CCNH}}(14\%)$
614	622	1.767	$\beta_{\text{CCC}}(19\%)+\beta_{\text{CCH}}(23\%)+\beta_{\text{CNC}}(13\%)+\beta_{\text{CCN}}(11\%)$
746	747	6.757	$\Gamma_{\text{CCHC}}(30\%)+\Gamma_{\text{CCHN}}(18\%)+\Gamma_{\text{CCCC}}(15\%)+\Gamma_{\text{CNCC}}(16\%)+\Gamma_{\text{CNCC}}(11\%)$
780	781	6.099	$\Gamma_{\text{CCHN}}(10\%)+\Gamma_{\text{CCCC}}(12\%)+\Gamma_{\text{CCCH}}(35\%)+\Gamma_{\text{CNCC}}(14\%)+\Gamma_{\text{CCNH}}(10\%)$
792	795	1.980	$\Gamma_{\text{CCHC}}(54\%)+\Gamma_{\text{CCHN}}(27\%)$
820	823	23.26	$\Gamma_{\text{CCHC}}(30\%)+\Gamma_{\text{CCHN}}(23\%)+\Gamma_{\text{CCCC}}(11\%)+\Gamma_{\text{CNCC}}(11\%)$
875	882	4.065	$\nu_{\text{CC}}(14\%)+\beta_{\text{CCH}}(14\%)+\beta_{\text{CNC}}(9\%)+\Gamma_{\text{CCHC}}(14\%)+\Gamma_{\text{CCHH}}(9\%)$
947	936	1.232	$\Gamma_{\text{CCHC}}(19\%)+\Gamma_{\text{CCHN}}(19\%)+\Gamma_{\text{CCCC}}(13\%)+\Gamma_{\text{CCHH}}(18\%)+\Gamma_{\text{CCCH}}(10\%)$
970	982	2.644	$\Gamma_{\text{CCHH}}(15\%)+\Gamma_{\text{CCHC}}(23\%)+\Gamma_{\text{CCHN}}(16\%)+\Gamma_{\text{CCNH}}(16\%)$
990	996	1.946	$\nu_{\text{CC}}(14\%)+\nu_{\text{CN}}(10\%)+\beta_{\text{CCC}}(20\%)+\beta_{\text{CCH}}(20\%)+\beta_{\text{CNC}}(13\%)$
1044	1049	1.629	$\nu_{\text{CC}}(28\%)+\beta_{\text{CCH}}(38\%)$
1064	1065	7.829	$\nu_{\text{CN}}(10\%)+\beta_{\text{CNH}}(31\%)+\beta_{\text{HCH}}(10\%)+\Gamma_{\text{CCNH}}(37\%)$

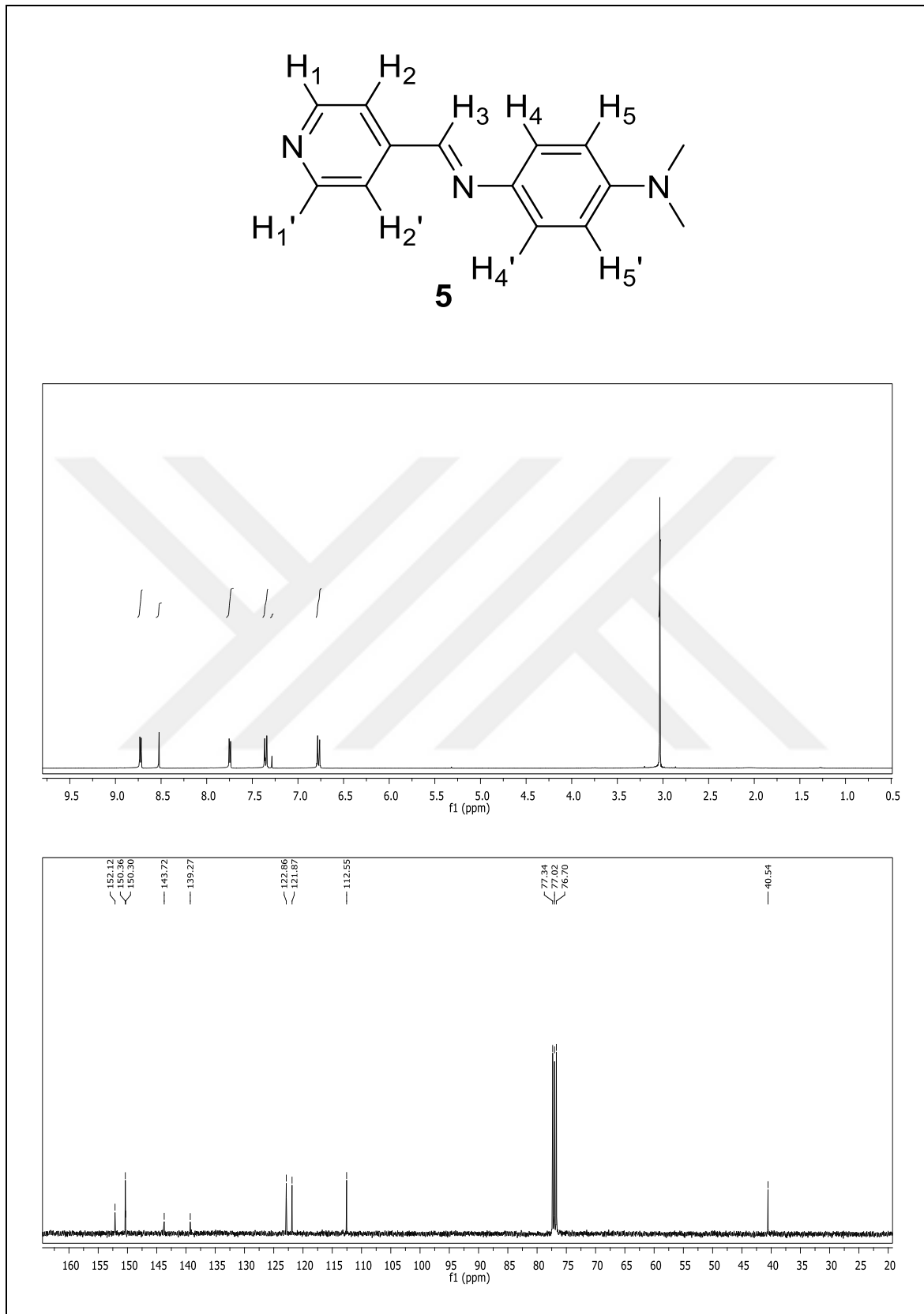
Çizelge 4.7. (devam) Molekül 7 için B3LYP/ 6-311++G(d,p) ile hesaplanmış deneysel ve teorik titreşim dalga numarası

1090	1097	0.572	$\nu_{CC}(17\%)+\beta_{CCH}(48\%)$
1124	1127	26.33	$\beta_{CNH}(27\%)+\Gamma_{CCNH}(36\%)$
1147	1135	0.859	$\nu_{CC}(14\%)+\beta_{CCH}(47\%)$
1168	1155	2.000	$\nu_{CC}(16\%)+\beta_{CCH}(71\%)$
1228	1244	12.85	$\nu_{CC}(17\%)+\nu_{CN}(12\%)+\beta_{CCH}(16\%)+\beta_{CNH}(14\%)+\Gamma_{CCNH}(20\%)$
1278	1286	0.632	$\nu_{CC}(16\%)+\nu_{CN}(12\%)+\beta_{CCH}(38\%)+\beta_{CNH}(15\%)$
1302	1292	1.320	$\nu_{CC}(23\%)+\nu_{CN}(11\%)+\beta_{CCH}(35\%)$
1365	1357	88.38	$\nu_{CN}(11\%)+\beta_{CCH}(19\%)+\beta_{CNH}(15\%)+\beta_{HCH}(12\%)+\Gamma_{CCNH}(20\%)$
1430	1428	0.217	$\beta_{CCH}(12\%)+\beta_{CNH}(27\%)+\beta_{HCH}(28\%)+\Gamma_{CCNH}(11\%)$
1466	1467	9.754	$\beta_{CCH}(16\%)+\beta_{CNH}(28\%)+\beta_{HCH}(29\%)+\Gamma_{CCNH}(11\%)$
1519	1511	12.24	$\beta_{CCH}(14\%)+\beta_{CNH}(11\%)+\beta_{HCH}(31\%)+\Gamma_{CCNH}(34\%)$
1571	1567	3.346	$\nu_{CC}(25\%)+\beta_{CCC}(12\%)+\beta_{CCH}(27\%)+\beta_{CNC}(11\%)$
1590	1584	7.771	$\nu_{CN}(11\%)+\nu_{CC}(24\%)+\beta_{CCC}(11\%)+\beta_{CCH}(36\%)$
1606	1593	100	$\nu_{CC}(24\%)+\nu_{CN}(10\%)+\beta_{CCC}(11\%)+\beta_{CCH}(36\%)$
1619	1619	37.89	$\nu_{CC}(25\%)+\beta_{CCH}(35\%)+\beta_{CCC}(10\%)$
2808	2849	26.59	$\nu_{CH}(82\%)$
2890	2856	47.08	$\nu_{CH}(78\%)$
2924	2926	11.99	$\nu_{CH}(75\%)$
3008	3001	15.38	$\nu_{CH}(75\%)$
3046	3048	1.486	$\nu_{CH}(76\%)$

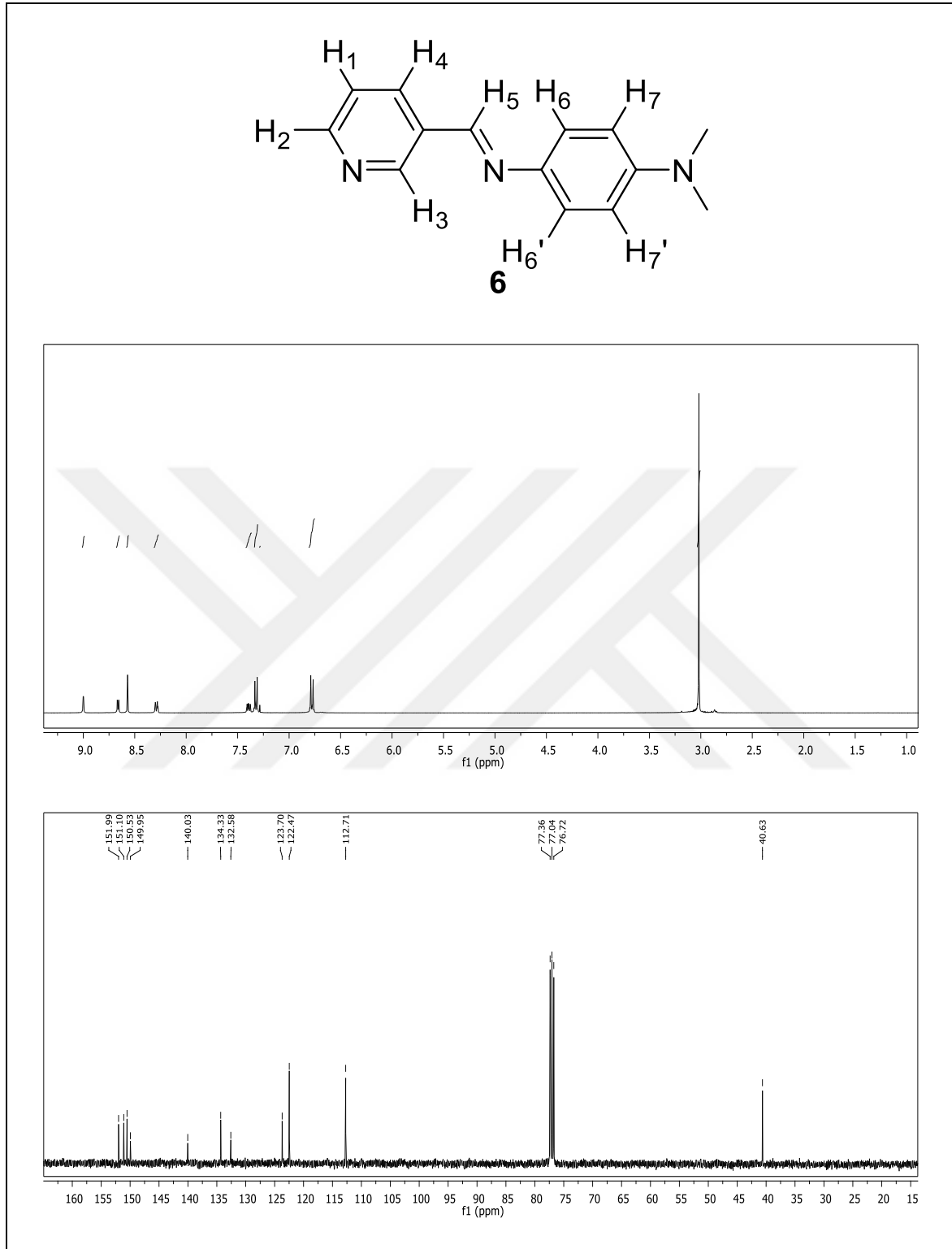
ν : Gerilme, δ : Bükülme ve τ : Torsiyon olmak üzere B3LYP/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak hesaplanmış dalga numaraları, yüksek ve düşük dalga numarası bölgelerinde sırasıyla 0.960 ve 0.988 ile ölçeklendirilmiştir (Konformer-1). Benzer şekilde, Konformer-2 için de yüksek ve düşük dalga numarası bölgelerinde sırasıyla 0.960 ve 0.988 ile ölçeklendirilmiş dalga numaraları elde edilmiştir. Göreli soğurma yoğunluğu 100'e eşit olan en yüksek tepe ile normalize edilmiştir. Toplam enerji dağılımı, B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi kullanılarak hesaplanmış ve %10'dan düşük olanlar tabloda gösterilmemiştir.

4.4. NMR Spektroskopisi

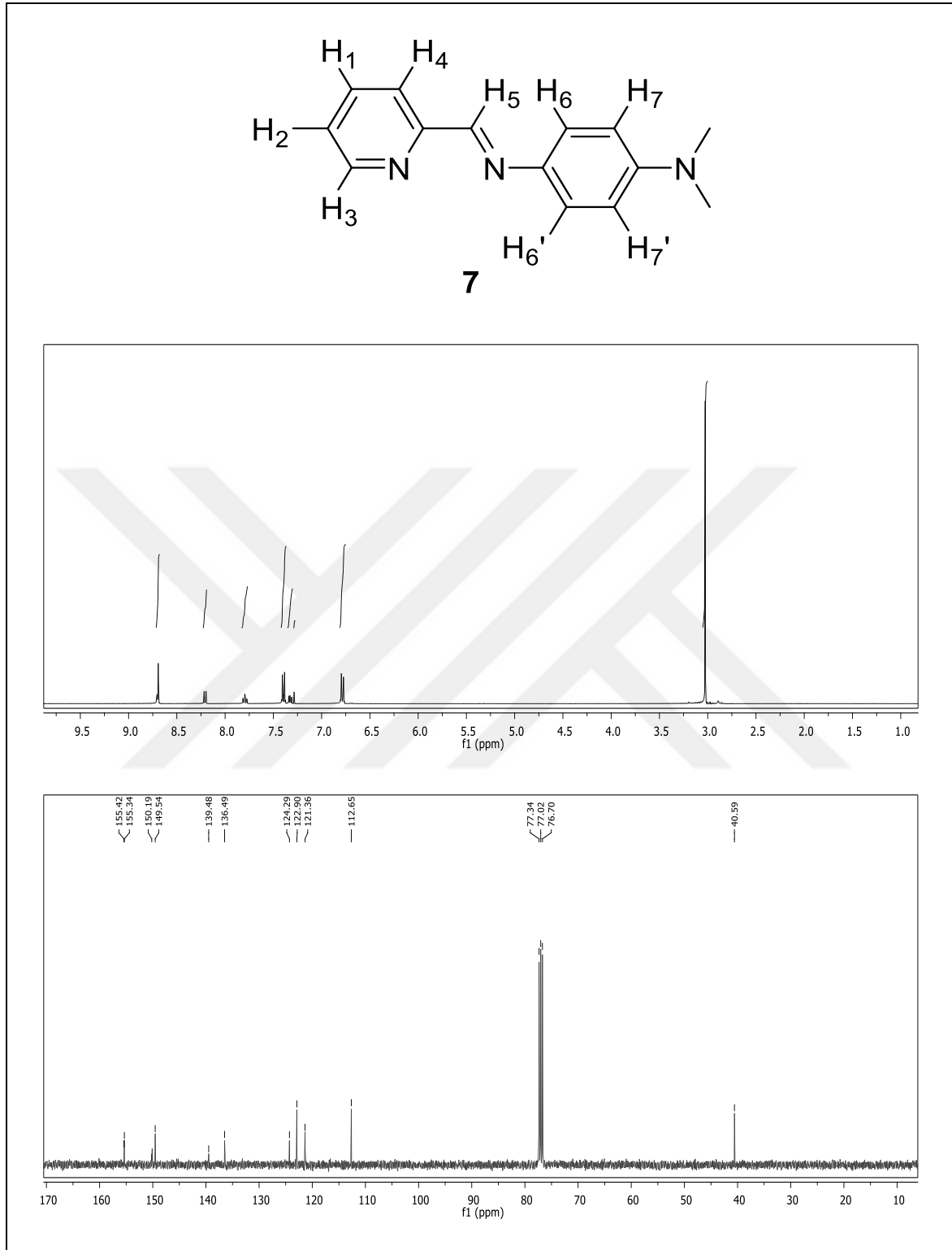
Molekül 5, 6 ve 7'nin teorik 1H ve ^{13}C NMR kimyasal kaymaları, GIAO yöntemiyle hesaplanmıştır. Aşağıda Çizelge 4.8'de 1H ve ^{13}C çekirdekleri için saptanan ve hesaplanan NMR verileri karşılaştırılmıştır. Molekül 5, 6 ve 7'nin deneysel 1H ve ^{13}C NMR spektrumları, Şekil 4.9–Şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.9. Molekül 5'nin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 4.10. Molekül 6'nın ^1H ve ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 4.11. Molekül 7'nin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumu

Çizelge 4.8. ^1H ve ^{13}C çekirdekleri için deneysel ve hesaplanan kimyasal kayma değerleri

5			6			7		
Atom	Teorik	Deneysel	Atom	Teorik	Deneysel	Atom	Teorik	Deneysel
C ₂₇	156.7	152.1	C ₂₅	158.5	151.9	C ₂₃	163.0	155.4
C ₂₈	155.9		C ₂₄	156.8		C ₂₁	159.2	
C ₇	155.8		C ₄	155.3		C ₄	155.6	
C ₂₁	154.9		C ₂₁	154.2		C ₂₈	155.4	
C ₂₃	150.0	150.3	C ₆	145.4	149.9	C ₆	144.6	149.5
C ₅	144.8	143.7	C ₂₃	139.1	140.0	C ₂₇	141.0	139.4
C ₂	135.9	139.2	C ₂₆	137.3	134.3	C ₃	135.4	136.4
C ₂₆	129.3	122.8	C ₅	134.6	132.5	C ₂₄	128.2	124.2
C ₂₅	122.8	121.8	C ₂₇	128.2	123.7	C ₂₆	125.0	122.9
C ₆	120.3		C ₃	120.4	122.4	C ₅	120.8	121.3
C ₃	115.1	112.5	C ₇	115.3	112.7	C ₂	115.4	112.6
C ₄	114.8		C ₂	114.5		C ₇	114.5	
C ₁₂	40.47	40.5	C ₁₂	40.52	40.6	C ₁₆	40.51	40.5
C ₁₆	40.43		C ₁₆	40.43		C ₁₂	40.45	
H ₃₁	8.85	8.73	H ₂₉	8.87	9.00	H ₃₁	8.82	8.70
H ₃₂	8.81		H ₃₂	8.75		H ₂₂	8.82	
H ₂₂	8.70	8.52	H ₃₀	8.83	8.66	H ₂₉	8.59	8.21
H ₂₉	8.36	7.75	H ₂₂	8.71	8.57	H ₃₀	7.90	7.79
H ₃₀	7.50		H ₈	7.52	7.39	H ₈	7.66	7.42-7.37
H ₁	7.59	7.40-7.32	H ₁₀	7.52		H ₁₀	7.55	7.28
H ₉	7.55		H ₃₁	7.50	7.32	H ₃₂	7.38	7.32
H ₈	6.83	6.82-6.74	H ₉	6.79	6.78	H ₁	6.81	6.81-6.76
H ₁₀	6.79		H ₁	6.77		H ₉	6.77	
H ₁₉	3.37	3.05	H ₁₉	3.39	3.02	H ₁₃	3.39	3.03
H ₁₄	3.34		H ₁₄	3.35		H ₁₇	3.36	
H ₁₃	2.94		H ₁₃	2.90		H ₁₉	2.90	
H ₁₇	2.92		H ₁₇	2.86		H ₁₄	2.88	
H ₁₈	2.76		H ₁₅	2.77		H ₁₈	2.77	
H ₁₅	2.76		H ₁₈	2.76		H ₁₅	2.77	

^1H NMR spektrumunda, Molekül 5 için 8,50 ppm, Molekül 6 için 8,57 ppm ve Molekül 7 için 8,70 ppm'de tespit edilen pik, H–C=N grubundaki protona aittir. H₂₂ atomlarının kimyasal kayması, DFT hesaplamaları ile 8.70 ppm (Molekül 5), 8.71 ppm (Molekül 6) ve 8.82 ppm (Molekül 7) olarak hesaplanmıştır. Her bileşiğin C₂₁ pikleri deneysel olarak ^{13}C NMR spektrumunda 152.1 ppm (Molekül 5), 150.5 ppm (Molekül 6) ve 155.4 ppm'de (Molekül 7) ölçülmüştür. Her bir bileşiğin C₂₁ NMR kimyasal kayması, DFT

hesaplamaları ile 154.9 ppm (Molekül 5), 154.2 ppm (Molekül 6) ve 159.2 ppm (Molekül 7) olarak hesaplanmıştır.

Deneysel olarak 3.05 ppm (Molekül 5), 3.02 ppm (Molekül 6) ve 3.03 ppm (Molekül 7) olarak ölçülen pikler, metil gruplarının protonlarına aittir. Her bir bileşiğin hesaplanan ^1H NMR kimyasal kayması, DFT ile 3.39-2.76 ppm bölgesinde ortaya çıkmıştır. ^{13}C NMR pikleri 40.05 ppm (Molekül 5), 40.06 ppm (Molekül 6) ve 40.05 ppm'de (Molekül 7) saptanmıştır. En küçük ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri teorik olarak CH_3 grubu için hesaplanmıştır. Hem ^1H hem de ^{13}C NMR için teorik ve deneysel değerler iyi bir uyum içinde görünmektedir. Beklendiği gibi, metil grubu hariç teorik ve deneysel ^{13}C NMR değerleri 100 ppm'nin üzerinde belirlenmiştir. Azot atomuna daha fazla elektronegatiflik ile bağlanan karbon atomlarının kalkını daha fazla açılmıştır ve dolayısıyla manyetik olarak etkileşime açıktır (Yılmaz ve diğerleri, 2017; Sarıkaya, Bahçeli, Varkal ve Dereli, 2017; Erdogdu, Yurdakul, Badoglu ve Güllüoglu, 2019; Erdogdu, Saglam ve Gulluoglu, 2015). Bu nedenle, bu atomlar diğerlerinden daha yüksek ^{13}C NMR piklerine sahiptir.

4.5. Moleküler Orbital Analizi

Sınır moleküler orbitaller (FMO), HOMO ve LUMO orbitalleri için kullanılan diğer bir isimdir. LUMO orbitali (En Düşük Boş Moleküler Orbital) en düşük boş orbital olarak adlandırılırken, HOMO moleküler orbitali (En Yüksek Dolu Moleküler Orbital) elektronlarla dolu olan en yüksek dolu orbitaldir. HOMO-LUMO bant aralığı, HOMO ve LUMO arasındaki enerji farklılığına verilen isimdir. Kenichi Fukui 1950 yılında sınır moleküler orbital teorisini önermiştir. HOMO ve LUMO orbitalleri sırasıyla elektron verme ve alma yeteneğini temsil eder (Kavitha, Sundaraganesan ve Sebastian, 2010). Sınır moleküler orbitaller, molekülün genel ve yerel özelliklerini tanımlamaya yardımcı olan çok önemli unsurlardır. Moleküller ne kadar katı ve az esnek olursa, moleküler orbitaller aralarındaki mesafe de o kadar büyük olur. HOMO-LUMO orbitalleri arasındaki mesafe arttıkça molekül dahasert ve daha az reaktif olacaktır, çünkü yüksek enerji durumlarına daha az elektron taşınımı olacaktır. Bununla birlikte, HOMO-LUMO boşluğu küçüldükçe molekül daha yumuşak ve daha reaktiftir.

Molekül 5, 6 ve 7'nin en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO) grafikleri Şekil 4.12'de verilmiştir. Pozitif ve negatif bölgeler

sırasıyla kırmızı ve yeşil renklerle karakterize edilmiştir. HOMO ve LUMO tüm molekülere dağılmış ancak bu dağılım homojen değildir. LUMO'nun fenil ve N-CH₃ gruplarında, HOMO'nun ise piridin grubunda daha yoğun olduğu görülmektedir. HOMO, LUMO, bant aralığı enerjileri ve diğer moleküler parametreler B3LYP/6-311++G(d,p) teorisi ile hesaplanmıştır. İyonizasyon potansiyeli (I), elektron ilgisi (A), Mulliken mutlak elektronegatifliği (χ), kimyasal potansiyel (μ), küresel sertlik (η), küresel yumuşaklık (σ) ve küresel elektrofiliklik (ω) gibi moleküler parametreler aşağıda verilen denklemler yardımıyla belirlenmiştir (Çelik, Yurdakul ve Erdem,2021; Çelik, Alp ve Yurdakul, 2020; Çelik, ve Yurdakul, 2021). Bu özellikler Çizelge 4.9'da gösterilmiştir.

Elektronik kimyasal potansiyel μ , enerjinin elektron sayısına göre birinci türevi olarak verilir ve sonlu fark versiyonunda iyonlaşma potansiyeli (IP) ve elektron ilgisinin (EA) ortalaması olarak verilir. İşaret farkı dışında, bu aynı zamanda elektronegatifliğin Mulliken tanımıdır.

$$-\mu = \chi = \frac{\partial E}{\partial N_{elek}} \approx \frac{1}{2}(IP + EA) \quad (4.1)$$

Elektronegatifliğin, elementlerin düzenlenmesi konusunda birden fazla alternatif yorumu olduğunu kabul etmek gerekir. Enerjinin elektron miktarına göre ikinci türevi sertlik η olarak adlandırılır (η^{-1} olarak gösterilen η 'nin tersi ise yumuşaklık olarak adlandırılır) ve bu da iyonlaşma potansiyeli ve elektron ilgisi göz önünde bulundurularak hesaplanabilir.

$$\eta = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial N_{elek}^2} \approx \frac{1}{2}(IP - EA) \quad (4.2)$$

Elektrofiliklik olarak adlandırılan toplam elektron çekme kapasitesinin ölçüsü, eşitlik 2.45'de tam olarak belirtilmiştir.

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \approx \frac{(IP+EA)^2}{4(IP-EA)} \quad (4.3)$$

Elektrofilisitenin yerel bir versiyonu, ω ile ilgili Fukui fonksiyonunun çarpılmasıyla elde edilebilir. Bu kavramlar, sert asitlerin sert bazlarla tepkimeye girmeyi tercih ettiğini ve bunun tersinin de geçerli olduğunu belirten Sert ve Yumuşak Asit ve Baz (HSAB) ilkesinde önemli bir rol oynar. Koopmans teoremi aracılığıyla sertlik, HOMO-LUMO

enerji farkıyla ilişkilidir "Sert" bir molekül bu nedenle büyük bir HOMO-LUMO boşluğuna sahiptir ve kimyasal olarak reaktif olmaması beklenir, yani sertlik kimyasal kararlılıkla ilişkilidir. Aksine, küçük bir HOMO-LUMO boşluğu düşük elektronik sertliğe sahip bir molekül anlamına gelir ve ikinci dereceden pertürbasyon teorisine göre, dolu ve boş orbitaller arasındaki küçük bir fark polarize edilebilirliğe önemli bir katkı sağlayacaktır. Bu, yumuşaklığın elektron yoğunluğunun komşu moleküller tarafından indüklenenler gibi dış alanlar tarafından bozulmaya karşı duyarlılığını ölçtüğü anlamına gelir. Pertürbasyon denklemi açısından bakıldığında, sert-sert etkileşim ağırlıklı olarak yük tarafından yönetilirken, yumuşak-yumuşak etkileşim orbitallerin davranışından etkilenir. Hem FMO hem de HSAB teorileri, Fukui fonksiyonu tarafından açıklanan kimyasal reaktiviteyi tanımlayan limit durumlar olarak kabul edilebilir (Jensen, 2007). Çizelge 4.9'da gösterilen değerler aşağıdaki formüller kullanılarak hesaplanmıştır.

$$I = -E_{HOMO} \quad (4.4)$$

$$A = -E_{LUMO} \quad (4.5)$$

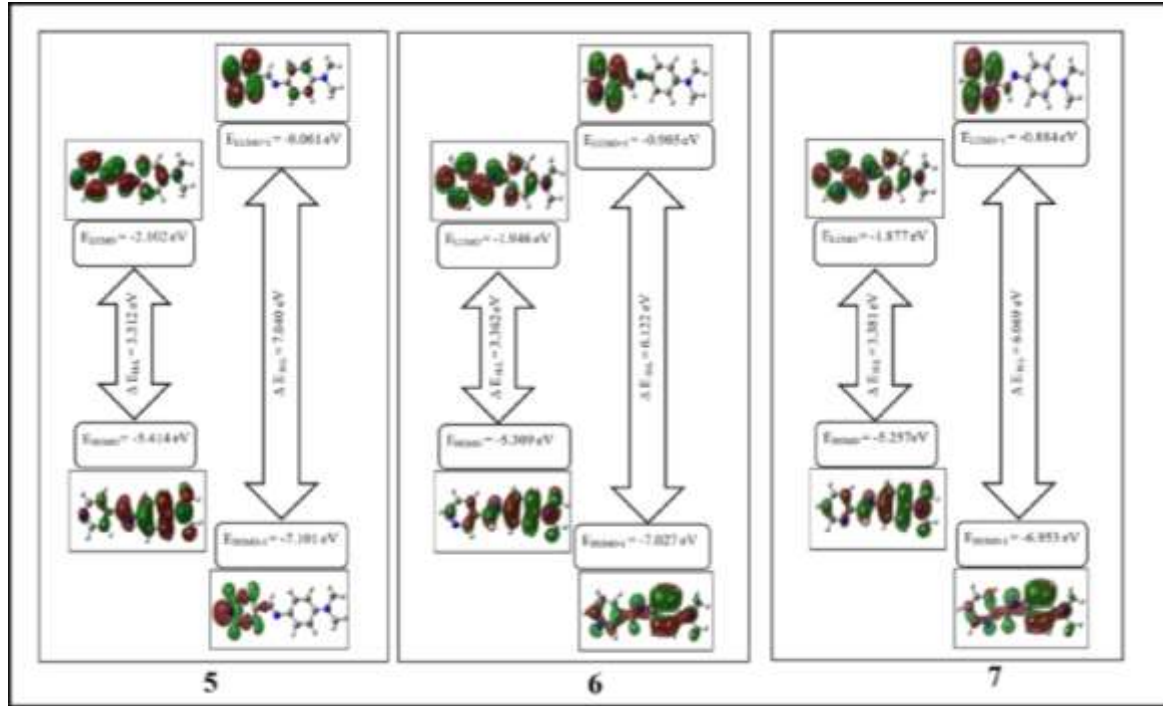
$$\eta = \frac{(I-A)}{2} \quad (4.6)$$

$$\chi = \frac{(I+A)}{2} \quad (4.7)$$

$$\mu = \frac{-(I+A)}{2} \quad (4.8)$$

$$\sigma = \frac{1}{2\eta} \quad (4.9)$$

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (4.10)$$



Şekil 4.12. Molekül 5,6 ve 7 için HOMO ve LUMO şeması

Çizelge 4.9. Molekül 5,6 ve 7 için HOMO, LUMO HOMO-LUMO enerji aralığı ve seçilmiş moleküler özellikler

		Enerji (eV)		Enerji aralığı (eV)	İyonizasyon Potansiyeli(I) (eV)	Elektron İlgisi (A) (eV)	Global Sertlik (η) (eV)	Elektronegativite (χ) (eV)	Kimyasal Potansiyel (μ) (eV)	Global Yumuşaklık (σ) (eV) ⁻¹	Global Elektrofilité (ω) (eV)
5	HOMO	-5.414	$\Delta E_{HOMO-LUMO}$	3.312	5.414	2.102	1.656	3.758	-3.758	0.302	4.265
	LUMO	-2.102									
	HOMO-1	-7.101	$\Delta E_{(H-1)(L+1)}$	7.040	7.101	0.061	3.520	3.581	-3.581	0.142	1.822
	LUMO+1	-0.061									
6	HOMO	-5.309	$\Delta E_{HOMO-LUMO}$	3.362	5.309	1.946	1.681	3.628	-3.628	0.297	3.914
	LUMO	-1.946									
	HOMO-1	-7.027	$\Delta E_{(H-1)(L+1)}$	6.122	7.027	0.905	3.061	3.966	-3.966	0.163	2.569
	LUMO+1	-0.905									
7	HOMO	-5.257	$\Delta E_{HOMO-LUMO}$	3.381	5.257	1.877	1.690	3.567	-3.567	0.296	3.763
	LUMO	-1.877									
	HOMO-1	-6.953	$\Delta E_{(H-1)(L+1)}$	6.069	6.953	0.884	3.034	3.919	-3.919	0.165	2.530
	LUMO+1	-0.884									

Literatür taraması yapıldığında, herhangi bir bileşiğin daha az reaktivitesi ve daha fazla kararlılığının daha büyük bir HOMO-LUMO enerji aralığı ile ilişkili olduğu ifade edilmektedir. Molekül 5, 6 ve 7 için hesaplanan HOMO-LUMO aralığı değeri sırasıyla 3,312 eV, 3,362 eV ve 3,381 eV olarak belirlenmiştir. Daha küçük HOMO-LUMO aralığı,

yüksek reaktivite olarak kabul edilir. Hesaplama sonucuna göre, Molekül 5'in reaktivitesinin diğerlerinden daha büyük olduğu not edilebilir. Molekül 5, 6 ve 7'nin HOMO ve LUMO grafiği, Şekil 4.12'de gösterilmektedir. HOMO daha çok imin grubu, $(N-CH_3)_2$ grubu ve fenil halkası üzerinde, LUMO daha çok piridin halkası, imin grubu üzerinde yer almıştır. Sonuç olarak, HOMO-LUMO geçişi, $(N-CH_3)_2$ grubu ve fenil halkasından piridin grubuna bir elektron yoğunluğu aktarımı anlamına gelir.

Molekül 5, 6 ve 7'nin η değeri 1.656 eV, 1.681 eV ve 1.690 eV olarak hesaplanmıştır. Molekül 5, 6 ve 7'nin σ değeri 0.302 eV, 0.297 eV ve 0.296 eV'de belirlenmiştir. Çizelge 4.9'da görüldüğü gibi moleküllerin genel sertliği (η), genel yumuşaklığından (σ) daha büyüktür. Bu sonuçlar bileşiklerin sert olduğunu göstermektedir. Bir molekülün sert veya yumuşak olması, molekülün çok farklı özelliklere sahip olduğu anlamına gelir. Örneğin, sert moleküller büyük bir enerji boşluğuna sahipken, yumuşak moleküller küçük bir enerji boşluğuna sahiptir. Sert moleküller, yumuşak olanların aksine kolayca polarize olmazlar. Bu nedenle yumuşak bileşiklerin biyolojik reaktivitesi, sert bileşiklerden daha yüksektir (Çelik ve diğerleri, 2021a;2020b;2021c).

4.6. Doğrusal Olmayan Optik Özellikler (NLO)

NLO olarak kısaltılan doğrusal olmayan optik, yoğun ışığın, özellikle de lazer ışığının etkisi altında bir malzemenin optik özelliklerinin değişmesinden kaynaklanan olayları araştırır. Doğrusal olmayan optiğin açıklayıcı bir örneği, optik veri kaydı amacıyla yakın kızılötesi lazer ışınlarının mavi ışığa dönüştürülmesinde uygulama alanı bulan ve ikinci harmonik üretimi olarak bilinen frekans ikiye katlama etkisidir.

Doğrusal olmayan optik olayların kullanımı, lazer ışını genliğini ve fazını yönetmek için ışık modülatörleri, optik anahtarlar, mantık devreleri, bilgi depolama sistemleri, sınırlayıcılar ve görüntü işleme araçları gibi çeşitli optik araçların geliştirilmesini sağlar. Bir malzemenin üçüncü dereceden doğrusal olmayan optik özelliği, ışık tarafından modülasyonunu güçlendirir. Üçüncü dereceden önemli bir duyarlılık sergileyen maddeler, gelen ışık yoğunluğuyla doğru orantılı kırılma indisi ve soğurma özellikleri sergiler. Bu tür malzemelerden üretilen cihazlar, optik işlemcilere, depolama sistemlerine ve optik iletişimde hızlı modülatörlere hizmet etmenin yanı sıra insan gözünü ve optoelektronik sensörleri tehlikeli radyasyona karşı korumak gibi çeşitli uygulamalarda kullanılır.

Bu doğrusal olmayan optik cihazlar, son derece yüksek hızlarda paralel işlemeyi kolaylaştırır. Cam, sıvılar ve katılar optik özelliklere sahip olsa da bu özelliklerin ortaya çıkarılması güçlü lazer ışınları gerektirdiğinden, optik sistemlerde yaygın uygulama için sağlam NLO özelliklerine sahip malzemeler gereklidir. Malzemelerin doğrusal olmayan optik özellikleri, malzemenin simetri ve geometrisinin yanı sıra atomik ve moleküler elektronik yapılarına da bağlıdır. Sonuç olarak, doğrusal olmayan optik malzemeler literatürde geniş bir uygulama alanı kapsamaktadır. Şu anda, 1-100 nm boyutlarını kapsayan ve mikroskobik ve moleküler yapılar arasında köprü kuran nanoyapılar tercih edilen malzemelerdir. Nano ölçekte madde, potansiyel olarak ışın dalga boyu ve nano yapı boyutları arasındaki yakın benzerlik nedeniyle makroskopik ölçeklerdekinden farklı optik özellikler sergiler.

Nanofotonik yapılar ve fotonik kristaller kullanılarak, madde ile elektromanyetik dalga etkileşiminin manipülasyonu sağlanabilir. Bu etkileşimin moleküler ölçeğe taşınması, nanofotonik teknolojilerin tek molekül düzeyinde ilerlemesini kolaylaştırma potansiyeline sahiptir. Bu etkileşim, özellikle moleküler biyoloji ve nanotıp disiplinlerinde tek molekül düzeyinde hassasiyet sergileyen sensörler üretme fırsatının önünü açmaktadır. Biyoteknolojik uygulamalarının yanı sıra, nanofotonik teknolojilerin kullanımı, moleküler bilgisayarların "girdi-çıkı" dinamikleriyle ilgili zorlukların üstesinden gelebilir.

Organik malzemeler, hızlı bilgi alma ve optik depolama uygulamalarını kolaylaştırmada çok önemli bir rol oynamaktadır. Doğrusal olmayan organik malzemeler, ışık dalgaları ile etkileşime girme yetenekleri ile karakterize edilir. Organik malzemelerin optik özellikleri polarize edilebilirliklerinden etkilenir. Bir atom veya molekülün polarize edilebilirliği, çekirdek ve elektronların denge konumlarından sapma kolaylığını yansıtır. Çekirdekten en uzak konumda bulunan değerlik elektronları, bir atom veya molekül içindeki polarize edilebilirliğe önemli bir katkıda bulunur. Harici bir elektrik alanının (E) devreye girmesi, bir malzemedeki doğrusal olmayan optik özelliklerin ortaya çıkmasını tetikler. Uygulanan dış elektrik alanı altında molekülün polarizebilitesi aşağıdaki eşitlik ile verilir.

$$P_i = \mu_i + \varepsilon_0 \left(\alpha_{ij}^{(1)} E_j + \beta_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \gamma_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \right) \quad i, j, k, l = x, y, z \quad (4.11)$$

Bu bağlamda, bir molekülün temel durumundaki dipol momentini temsil eden polarize edilebilirlik tensörü, ikinci derece polarize edilebilirlik veya birinci derece hiperpolarize

edilebilirlik tensörü ve ikinci hiperpolarize edilebilirlik tensörü çok önemli roller oynar. Ayrıca, β ve γ bileşenleri, ikinci ve üçüncü dereceden doğrusal olmayan optik etkileşimlerin moleküler kaynağını belirlemede önemlidir.

Son yıllarda, optik iletişim, veri depolama ve optik anahtarlama gibi çeşitli alanlarda doğrusal olmayan optik (NLO) özelliklerinin incelenmesi, özellikle optoelektronik teknoloji alanında dikkate değer ilgi görmüştür. Sonuç olarak, çok sayıda deneysel ve teorik araştırma yapılmıştır. Bu araştırmalar, NLO maddelerinin optoelektronik teknolojisinde verimli malzemeler olarak hizmet edebileceğini göstermektedir. Organik bileşiklerin doğrusal olmayan optik davranışı, ya konjuge bağlantılar yoluyla ya da elektron donörleri ve alıcılarının birleşimi yoluyla çoğaltılabilir. π -sistem yapılarının uçlarına uygun fonksiyonel grupların eklenmesi, taban durum veya uyarılmış durum içindeki etkileşimlerde asimetrik elektronik dağılımını artırabilir. π -elektron sisteminde, fonksiyonel gruplar elektronik donör veya alıcı olarak işlev görme kapasitelerine göre sınıflandırılır. Yaygın donör grupların çoğunluğu, p elektronları içeren π orbitallerine sahip aminlerden oluşur. Buna karşılık, nitro (NO_2) ve nitril ($-\text{C}\equiv\text{N}$) gibi fonksiyonlar, s-karakterizasyonu ile daha fazla orbital bağa sahip çekici gruplara sahiptir (Bosshard ve diğerleri, 1995).

NLO fenomeni kullanılarak, lazer ışını genliğini ve fazını düzenlemek için ışık modülatörleri, optik anahtarlar, mantık devreleri, bilgi depolama ve görüntü işleme için optik cihazlar oluşturulabilir. Bir malzemenin üçüncü dereceden doğrusal olmayan optik özelliği, ışık yoluyla ışığın manipülasyonunu sağlar. Yüksek üçüncü dereceden doğrusal olmayan özelliklere sahip malzemeler, ışık yoğunluğuna bağlı kırılma indisi ve absorpsiyon sergiler.

Bu doğrusal olmayan optik cihazlar, yüksek hızlı paralel işlemleri kolaylaştırır. Bu tür amaçlar için uygun malzemeler geliştirme yeteneği, yeni malzemelerin üçüncü dereceden doğrusal olmayan optik özelliklerinin araştırılmasını geniş çapta araştırılan bir konu haline getirir. Cam, sıvı veya katı formdaki birçok malzeme optik özellikler sergiler ve bu özellikler zayıfsa optik etkileri gözlemlemek için güçlü lazer ışınları gerektirir. Yoğun lazer ışınları birçok optik kullanım için pratik olmadığından, sağlam doğrusal olmayan optik özelliklere sahip malzemeler gerekli hale gelir. Malzemelerin doğrusal olmayan optik özellikleri, atomik ve moleküler elektronik yapılarının yanı sıra maddedeki simetri ve

düzenlemeye bağlıdır ve literatürde geniş bir uygulama yelpazesine katkıda bulunur. 1-100 nm arasında değişen ve mikroskopik ve moleküler yapılar arasında konumlandırılan nanoyapılar, elektronikten fizik ve kimyaya disiplinler arası alanları kapsayan geleceğin teknolojisinin temel unsurlarını oluşturur. Nano ölçekli boyutlara geçiş yaparken, malzemeler muhtemelen ışın dalga boyu ve nanoyapı boyutları arasındaki yakınlıktan dolayı makroskopik boyutlardan farklı optik özellikler sergiler (Soyarslan, 2021).

Elektromanyetik dalgaların madde ile etkileşimini manipüle etmek, nanofotonik yapılar ve fotonik kristaller kullanılarak sağlanabilir. Bu etkileşimi moleküler seviyeye genişleterek, nanofotonik teknolojiler moleküler ölçekte geliştirilebilir ve potansiyel olarak yüksek hassasiyete sahip tek molekülü sensörleri mümkün kılar.

Malzemelerin doğrusal olmayan optik özelliklerini belirlemek bu açılarından önemlidir. Teorik olarak, (hiper) polarize edilebilirlik hesaplamaları yapmak, gelecekteki malzeme çalışmaları için veri sağlayabilir. Bir sistemin zayıf ve homojen elektrik alanındaki enerjisi şu şekilde tanımlanabilir:

$$E = E^0 - \mu_\alpha F_\alpha - \frac{1}{2} \alpha_{\alpha\beta} F_\alpha F_\beta - \frac{1}{6} \beta_{\alpha\beta\gamma} F_\alpha F_\beta F_\gamma - \dots \quad (4.12)$$

burada E^0 , bir elektrik alanının yokluğunda toplam moleküler enerjidir. F_α , α yönü boyunca elektrik alan bileşenidir. μ_α , $\alpha\alpha\beta$ ve $\beta\alpha\beta\gamma$ sırasıyla dipol momenti, polarizebilitiyi ve birinci dereceden hiperpolarizebilitiyi ifade eder (Khan ve diğerleri, 2011). Dipol momenti (μ), ortalama polarize edilebilirlik ($\bar{\alpha}$) ve birinci dereceden hiperpolarizebilitiyi (β_0) şu şekilde tanımlanır:

$$\mu^2 = \mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2 \quad (4.13)$$

$$\bar{\alpha} = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})/3 \quad (4.14)$$

$$\beta_0 = \left[(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{xxy} + \beta_{yzz})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{xxz} + \beta_{yyz})^2 \right]^{1/2} \quad (4.15)$$

Yeni sentezlenen üç farklı Molekül 5, 6 ve 7'nin kararlı konfigürasyonlarına dayanarak, İndüklenmiş dipol momentleri (μ , Debye), ortalama kutuplanabilirlik ($\langle \alpha \rangle$), yönelime

bağlı kutuplanabilirlik ($\Delta\alpha$) ve yüksek dereceden kutuplanabilirlik (β) değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 4.10. Molekül 5, 6 ve 7'nin teorik olarak hesaplanan lineer olmayan optik özellikleri

Moleküller	μ (Debye)	$\alpha(\times 10^{-24}$ esu)	$\beta_{\text{tot}}(\times 10^{-30}$ esu)
5	6.337	34.953	89.838
6	4.432	34.689	78.648
7	2.440	34.933	85.514

Çizelge 4.10'da görüldüğü gibi, Molekül 5, 6 ve 7 için dipol momentinin (μ) öngörülen değerleri B3LYP/6-311++ G(d,p) temel setine göre 6,337 D, 4,432 D ve 2,240 D olarak hesaplanmıştır. Ortalama polarizebilite değerleri Molekül 5, 6 ve 7 için sırasıyla, $34,95 \times 10^{-24}$ esu $34,68 \times 10^{-24}$ esu ve $34,93 \times 10^{-24}$ esu olarak belirlenmiştir. Molekül 5, 6 ve 7'nin hiperpolarizebilite değerleri sırasıyla $89,83 \times 10^{-30}$ esu, $78,64 \times 10^{-30}$ esu ve $85,51 \times 10^{-30}$ esu bulunmuştur.

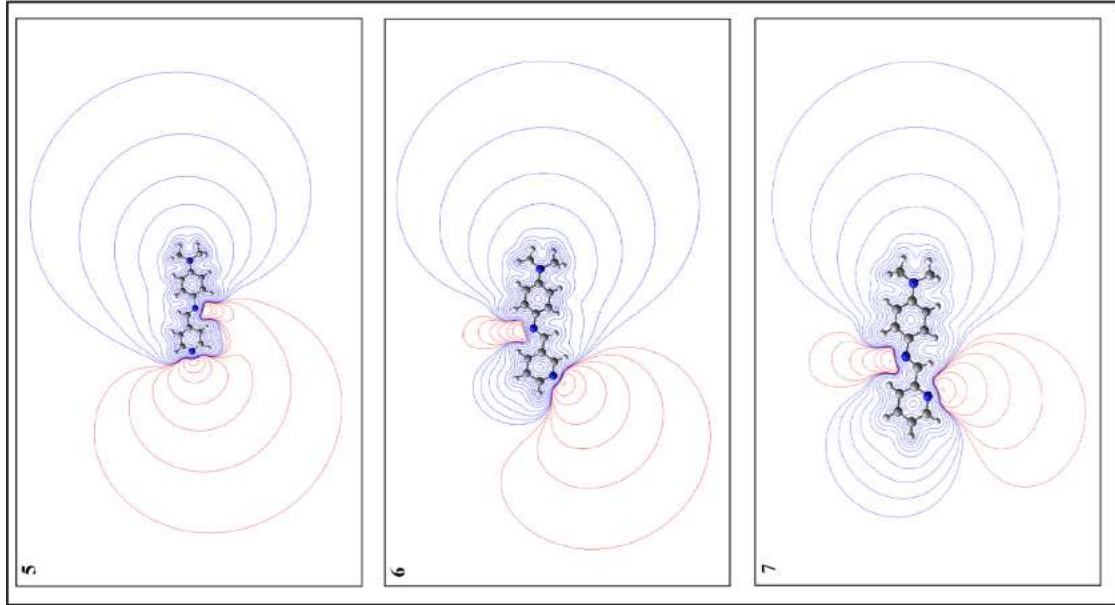
Literatürde üre, dipol moment ve hiperpolarizebilite değerlerini karşılaştırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle Molekül 5, 6 ve 7'nin dipol moment ve hiperpolarizebilite değerleri üre ile karşılaştırılmıştır. Dipol moment 1.373 D olan üre ile kıyaslandığında Molekül 5, 6 ve 7'nin dipol momentleri 4.61, 3.22 ve 1.77 kat daha fazla bulunmuştur. Ürenin ilk hiperpolarizebilite değeri (üre için 0.3728×10^{-30} esu) ile karşılaştırıldığında, Molekül 5, 6 ve 7'nin hiperpolarizebilite değerinin üreninkinden sırasıyla 240, 210 ve 229 kat daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Molekül 5, 6 ve 7 çok yüksek bir ilk hiperpolarizebilite değerinesahiptir. Dipol momentinin sıfırdan farklı olması ve yüksek hiperpolarizebilite değeri Molekül 5, 6 ve 7'nin NLO malzemesi olarak iyi bir aday olabileceğini göstermiştir.

4.7. Moleküler Elektrostatik Potansiyel Haritaları

Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) haritalarının birincil amacı incelenen sistem içindeki yük dağılımını aydınlatmaktır. Bu haritaların oluşturulması, atom çekirdeğinin özelliklerine ve elektrostatik potansiyel enerjiye dayanmaktadır. Bu görseller, polarite ve elektronegatiflik dahil olmak üzere çeşitli teorik yapıların araştırılmasını sağlar. MEP haritaları, analiz edilen yapının tüm yüzey alanını kapsar. Üç boyutlu MEP izo yüzeyleri,

elektrostatik potansiyellerin elektron yoğunluğu yüzeyleri üzerine bindirilmesini gösterir. Negatif elektrostatik potansiyel bölgeleri kırmızı renkle gösterilirken, pozitif elektrostatik potansiyel bölgeleri mavi renkle gösterilir (Atılğan, Yurdakul, Erdoğan ve Güllüoğlu, 2018).

Boya molekülleri 5, 6 ve 7'nin moleküler elektrostatik potansiyelinin (MEP) bir 2D çizimi Şekil 4.13'de verilmiştir. Bileşiklerin reaktif bölgeleri, MEP diyagramı aracılığıyla kolayca tanımlanabilir. Kırmızı bölgeler elektron bakımından zengin bölgeleri, mavi bölgeler ise elektron bakımından fakir bölgeleri gösterir. Piridin halkasının azot atomu ve imin grubunun etrafındaki bölgenin elektronca zengin olduğu bulunmuştur (Dereli ve diğerleri, 2012; Joseph ve diğerleri, 2012).

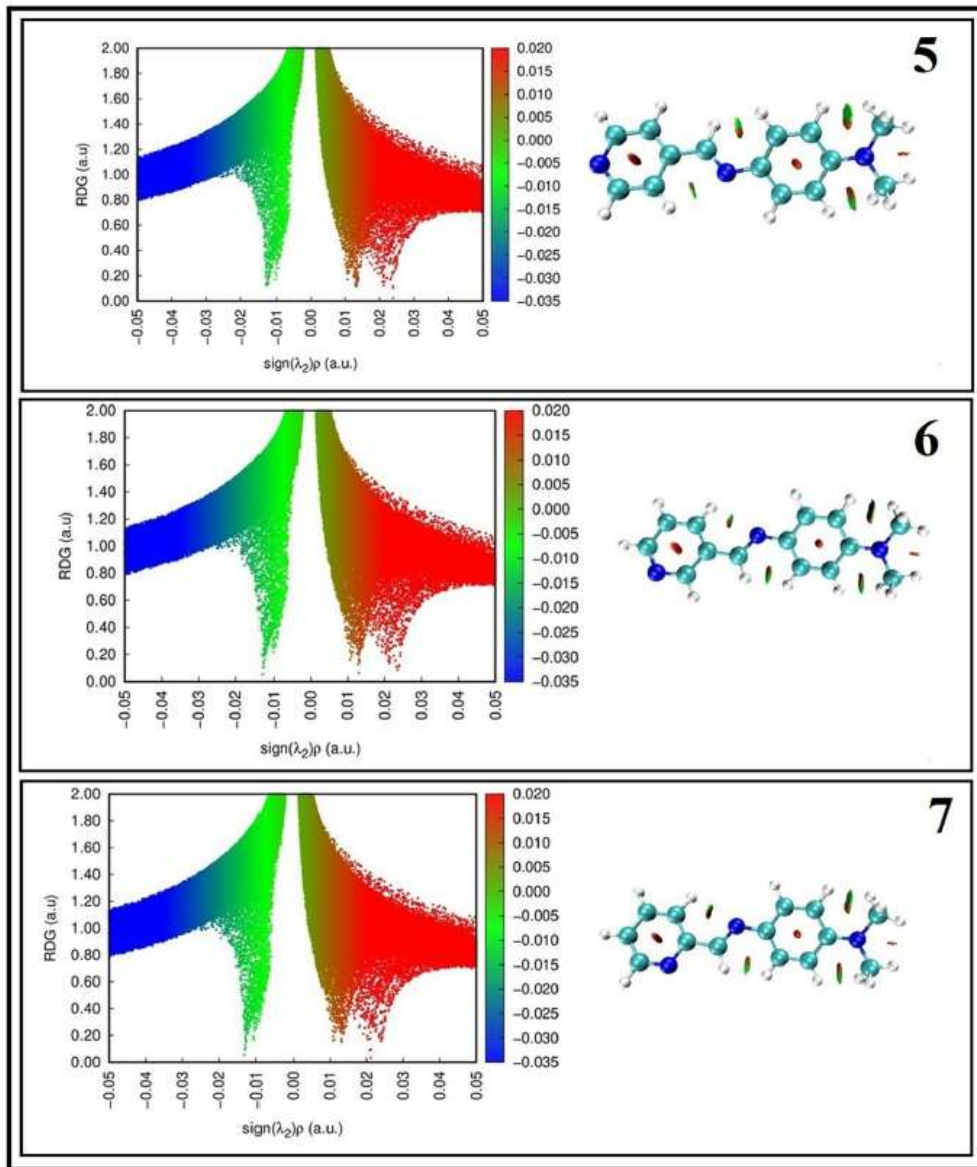


Şekil 4.13. Molekül 5,6 ve 7 için moleküler elektrostatik potansiyel haritaları

4.8. İndirgenmiş Yoğunluk Gradyanı

İndirgenmiş Yoğunluk Gradyanı (RDG), bir molekül içinde ve moleküller arası kovalent olmayan etkileşimlerin meydana geldiği bölgeleri görselleştiren bir analiz sağlar. İndirgenmiş Yoğunluk Gradyanı (RGD) analizi Multiwfn programı (Lu ve Chen, 2012) kullanılarak tamamlanmış 5, 6 ve 7'nin gradyan izoyüzeyleri ve dağılım grafikleri, Şekil 4.14'de gösterilmiştir. RDG dağılım grafiği, RDG ile $(\lambda_2)\rho$ işareti arasında oluşturulmuştur. $(\lambda_2)\rho$ işareti, elektron yoğunluğunun ikinci özdeğerini göstermektedir. $(\lambda_2)\rho$ işareti ve değeri etkileşimlerin doğasını açıklamak için kullanılmıştır. $(\lambda_2)\rho$ değeri sıfırdan büyükse

itici etkileşim, $(\lambda_2)\rho$ değeri sıfırdan küçükse çekici etkileşim, $(\lambda_2)\rho$ değeri sıfır ise zayıf Van der Waals etkileşimi oluşur. $\lambda_2(r)$ 'nin RDG saçılma spektrumundaki fonksiyonu kırmızı, yeşil ve mavi olmak üzere üç renge ayrılan -0,035 ile 0,020 a.u arasında bulunmuştur. RDG yüzeyinin 3D uzamsal görselleştirmesi için renk kodlama şeması, çekici için maviyi, itici için kırmızıyı ve ara etkileşimler için yeşili göstermektedir (Priscilla, Dhas, Joe ve Balachandran, 2021; Dexlin ve diğerleri, 2021)



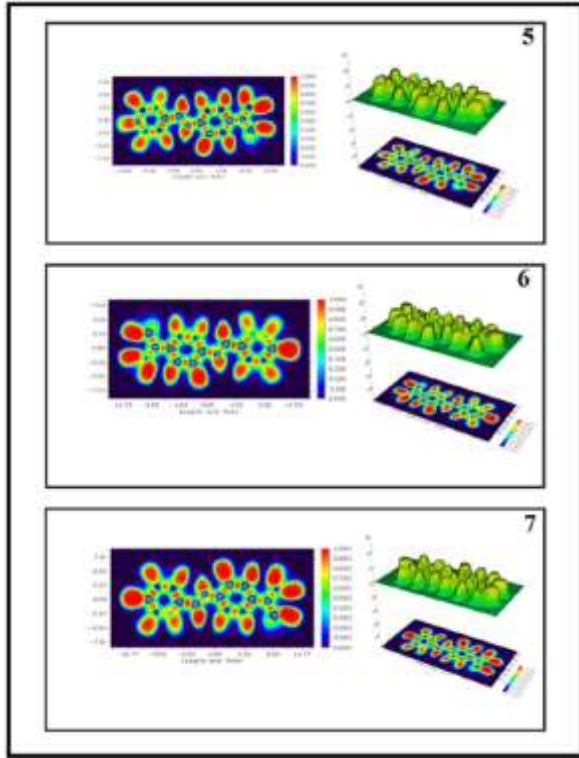
Şekil 4.14. 5, 6 ve 7'nin RDG dağılım grafikleri (solda) ve karşılık gelen kovalent olmayan etkileşim (NCI) grafikleri (sağda). İzo yüzeyler işaret $(\lambda_2)\rho$ (a.u.) değerlerine göre renklendirilmiştir (sağda)

RDG izoyüzeylerinde, kırmızı sivri uç, fenil ve piridin halkalarının merkezlerinde sterik itmeyi göstermiştir. RDG dağılım grafiği, 0,02 ile 0,05 au arasında kırmızı bir kontur

gösterir ve daha yüksek itici değişim katkısını netleştirir. N-CH₃ ve imin gruplarının yakınında kırmızı-yeşil karışık sivri uçlar gözlenmiştir. RDG dağılım grafiği, 0,00 ve 0,015 au arasındaki kırmızı-yeşil karışık artışları göstermektedir. RDG grafiği sonuçları, 5, 6 ve 7'nin moleküler yapısında etkileşimli bölgeleri doğrulamıştır.

4.9. Elektron Lokalizasyon Fonksiyonu

Elektron Lokalizasyon Fonksiyonu (ELF) analizi Multiwfn programı (Lu ve Chen, 2012) kullanılarak tamamlandı. Belirli bir noktada bulunan bir elektronun (referans elektronu) çevresinde aynı dönüşe sahip bir elektron bulma olasılığı ELF kullanılarak ölçülebilir. Molekül 5, 6 ve 7 için ELF'nin iki boyutlu grafikleri Şekil 4.15'de gösterilmektedir. Ölçekte kırmızı renk (0,8–1,0) yüksek ELF değerlerini temsil etmektedir; düşük ELF bölgeleri mavi ile gösterilmiştir ve orta bölge yeşil ile temsil edilmiştir. Hidrojen atomlarını maksimum değerle çevreleyen kırmızı renk, bağ yapan ve yapmayan elektronların varlığını gösterir. Karbon ve azot atomlarının etrafındaki mavi renkli bulut, Şekil 4.15'de gösterildiği gibi düşük bir elektron lokalizasyon değerini göstermiştir. Molekül 5, 6 ve 7 için, kırmızı ile gösterildiği gibi, maksimum Pauli itmesi hidrojen atomları etrafında bulundu ve minimum Pauli itmesi, mavi bölge ile gösterildiği gibi karbon ve azot atomları için bulunmuştur (Biovia, 2016).



Şekil 4.15. 5, 6 ve 7'nin Elektron lokalizasyon fonksiyonunun (ELF) renkli dolgulu haritası

4.10. Sentezlenen Bileşiklerin Antimikrobiyal Değerlendirmesi

Sentezlenen moleküller 5, 6 ve 7, *L. monocytogenes* ATCC 7644, *S. aureus* ATCC 25923, *B. subtilis* ATCC 6633, *E. faecalis* ATCC 29212, *K. pneumonia* ATCC 21541, *P. aeruginosa* ATCC 27853, *S. dysenteriae* ATCC 11835, *S. typhimurium* ATCC 14028, *E. coli* ATCC 25922 gibi seçilen bakterilere ve *C. Albicans* ATCC 10231 gibi mantarlara karşı hem mikrodilüsyon hem de disk difüzyon yöntemleriyle antimikrobiyal taramaları açısından değerlendirilmiştir. Tamamı Minimal İnhibitör Konsantrasyona (MIC) ve inhibisyon zon çapına (mm) sahip bileşiklerin antimikrobiyal aktivitesinin sonuçları Çizelge 4.11'de gösterilmiştir. Mevcut çalışmanın bulgularına dayanarak, moleküllerin MIC değerleri *S. aureus*, *B.subtilis*, *E. faecalis*, *K. pneumoniae*, *P. aeruginosa* ve *S.dysenteriae*'ye karşı antimikrobiyal aktiviteleri 1.95 ile 250 µg/ml arasında değişmektedir. Molekül 7'nin bakteri ve mayaya karşı en aktif bileşik olduğu bulunurken, Molekül 5'in orta derecede aktif olduğu bulunmuştur. Molekül 6'nın, *S. aureus* ve *C. albicans*'a karşı ve Molekül 7'nin *P. aeruginosa* ve *E. coli*'ye karşı 1.95 ile 7.81 µg/mL arasında değişen çok yüksek bir minimum inhibe edici konsantrasyona sahip olduğu bulunmuştur. Moleküller 6 ve 7 *L. monocytogenes* ve *S. typhimurium* hariç diğer bakterilere karşı 10-20 mm aralığında inhibisyon zonu değerleri göstermiştir. *C. albicans*,

1.95–250 µg/ml MIC değeri ile tüm moleküllere (5, 6 ve 7) karşı iyi bir aktivite göstermiştir. Ek olarak, *C. albicans*'a karşı test edilen tüm moleküller (5, 6 ve 7), yüksek seviyelerde antifungal aktivite göstermiştir (Çizelge 4.11).

Çizelge 4.11. Molekül 5, 6 ve 7'nin antimikrobiyal ve antifungal değerlendirmesi. MIC (µg/ml) değerleri ve inhibisyon bölgesi çapı (mm)

Mikroorganizmalar	MIC (µg/ml)			İnhibisyon Bölgesi Çapı (mm)				
	Moleküller(1000 µg/mL)			Moleküller (1000 µg/mL)				
	5	6	7	5	6	7	AMP(10 µg)	Cycloheximi de
<i>L. monocytogenes</i> ATCC 7644	-	-	-	-	-	-	10	-
<i>S. aureus</i> ATCC 25923	-	1.95	1.95	-	20	20	18	-
<i>B. subtilis</i> ATCC 6633	-	62.5	62.5	-	12	12	24	-
<i>E. faecalis</i> ATCC 29212	-	-	250	-	-	10	-	-
<i>K. pneumoniae</i> ATCC 21541	-	-	250	-	-	10	-	-
<i>P. aeruginosa</i> ATCC 27853	250	-	7.81	10	-	15	18	-
<i>S. dysenteriae</i> ATCC 11835	-	250	250	-	10	10	20	-
<i>S. typhimurium</i> ATCC 14028	-	-	-	-	-	-	18	-
<i>E. coli</i> ATCC 25922	-	-	7.81	-	-	15	-	-
<i>C. albicans</i> ATCC 10231	250	7.81	62.5	10	15	12	-	18

- : MIC >250

Amp :Ampisilin

4.11. Moleküler Yerleştirme

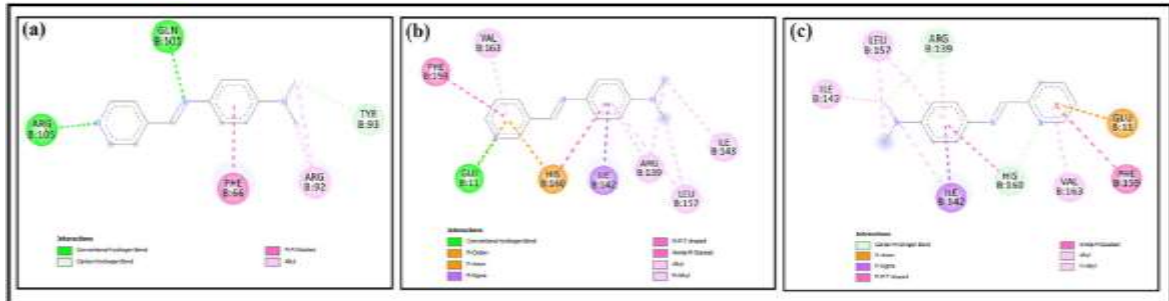
İki molekülün en iyi hizalanmasını belirlemek, genellikle küçük bir molekülün büyük bir protein yapısına uyum sağlamasıyla ilgili olarak bir küresel optimizasyon problemi örneğidir, bu sürece docking denir. Bir enzimin X ışınları yapısı, tercihen aktif bölgeyi tanımlamak için bağlı bir ligand ile verildiğinde, ligand çıkarılabilir ve diğer (sanal) bileşikler aktif bölgeye yerleştirilerek, daha güçlü bağlanma özelliğine sahip yeni moleküller belirlenebilir. Birçok ilaç belirli enzimleri inhibe ederek etki gösterdiğinden, docking ilaç tasarımı ve öncü optimizasyonunda önemli bir unsurdur.

Kimyasal bileşikler-protein bağlanma bölgesinin moleküler kenetlenmesi, Autodock 2.2.6 yazılımı (Morris ve diğerleri, 1998) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yerleştirilen moleküller, Chimera (Erdogdu, Güllüoğlu, Yurdakul ve Dereli, 2012), ve Discover studio yazılımı (Lu ve Chen, 2011) kullanılarak görselleştirilmiştir. Hedef proteinlerin kristal yapıları RCSB veri tabanından (www.pdb.org) alınmıştır.

Çizelge 4.12. 4QGG protein ile yerleştirme yapılmış moleküllerin docking parametreleri

Moleküller	Bağlı kısım	H bağ sayısı	Bağ aralık (Å)	Bağlanma enerjisi (kcal/mol)	İnhibisyon sabiti K_i (μ m)	Referans RMSD (Å)
	GLN 101	3	2.03	-6.44	19.10	34.81
5	ARG 105		2.48			
	ARG 105		1.70			
	GLU 11	2	1.94	-5.89	48.49	45.62
6	TRY 100		2.47			
7	GLU 11	1	2.73	-5.47	97.20	46.52

Çizelge 4.12'de gösterildiği gibi, hesaplanan inhibisyon sabiti, bağlanma enerjisi ve hidrojen bağı mesafesinin kenetlenme parametrelerinin tümü, molekül tipinin belirlenmesinde rol oynar. Moleküllerin protein ile bağlanma etkileşimleri Şekil 4.16'da gösterilmektedir. Çizelge 4.12 ve Şekil 4.16'daki kenetlenme sonuçlarından, moleküller 5, 6, 7 ve 4QGG (reseptör) bağlanma enerjisi değerleri sırasıyla -6.44, -5.89, -5.47 kcal/mol'dür. Bu sonuçlar, söz konusu protein hedeflerinin, Molekül 5'in 4QGG'ye karşı en iyi farmakolojik aktiviteye sahip olduğunu göstermektedir. Tüm proteinler, hidrojen bağı amino asitlerin bağ uzunluğu $< 3\text{Å}$ değerindedir, bu da hepsinin güçlü hidrojen bağı etkileşimine sahip olduğunu gösterir. Çizelge 4.12'deki sonuçlardan görülebileceği gibi, moleküller, reseptörün amino asitleri ile hidrojen bağı yoluyla etkileşime girmiştir. Şekil 4.16'da, Molekül 5'in piridin halkası, ARG'105 ve GLN'101 ile hidrojen bağı yoluyla protein kalıntılarıyla etkileşime girmiştir. Benzer şekilde, H-bağı etkileşimleri, 6 ve 7 molekülleri ile GLU'11, TYR'100 kalıntılarını içerir.



Şekil 4.16. Moleküller 5(a), 6(b) ve 7(c)'nin 4QGG ile etkileşim modunun 2D gösterimi

4.12. Fotovoltaik Parametreler

Sonuçlar ilgili denklemler kullanılarak elde edilmiş ve Çizelge 4.13'de özetlenmiştir. Güneş pilinin Güç Dönüşüm Verimliliğini (PCE) artırmak veya duyarlaştırıcının performansını iyileştirmek için, negatif bir elektron enjeksiyon değeri ΔG^{inject} ve pozitif bir elektron rejenerasyon ΔG_{reg} değeri olması beklenmektedir. Çizelge 4.13'deki tüm boya molekülleri negatif elektron enjeksiyon serbest enerjilerine (ΔG^{inject}) ve pozitif ΔG_{reg} değerlerine sahiptir. Boya rejenerasyonu, bir redoks çiftinden bir elektron çıkararak oksitlenmiş boya molekülünün indirgenme işlemidir (Boschloo ve Hagfeldt, 2009). Boya rejenerasyonu itici gücü (ΔG_{reg}), 5, 6 ve 7 molekülleri için sırasıyla 0,618 eV > 0,512 eV > 0,461 eV olarak hesaplanmıştır. DSSC'lerin yüksek verimlilikte çalışması için düşük bir rejeneratif itici güç gereklidir çünkü yüksek itici güçler fotovoltaj kaybıyla bağlantılıdır (Wenger ve diğerleri, 2010)

Bu çalışmada sentezlenen moleküllerin, enjeksiyon itici gücü değerleri hesaplanmış ve negatif bir ΔG^{inject} değerine sahip olduğu gösterilmiştir; -1.377 eV (5) > -1.545 eV (6) > -1.629 eV (7) Bu, uyarılmış durum enerji seviyelerinin yarı iletkenin iletim bandından (CB) daha yüksek bir enerji seviyesinde bulunduğunu gösterir. Sonuç olarak, uyarılmış boyadan TiO_2 'nin iletkenlik bandına bir elektron akışını gösterir. Yüksek kısa devre akım yoğunluğu J_{sc} , boyanın yenilenmesine ve hızlı elektron enjeksiyonu süreçlerine atfedilebilir. Moleküller 6 ve 7, daha yüksek LUMO seviyeleri ve daha negatif hesaplanmış ΔG^{inject} değerlerine sahip olmaları nedeniyle, yük enjeksiyonu için önemli bir kapasiteye sahip olacakları hesaplanmıştır.

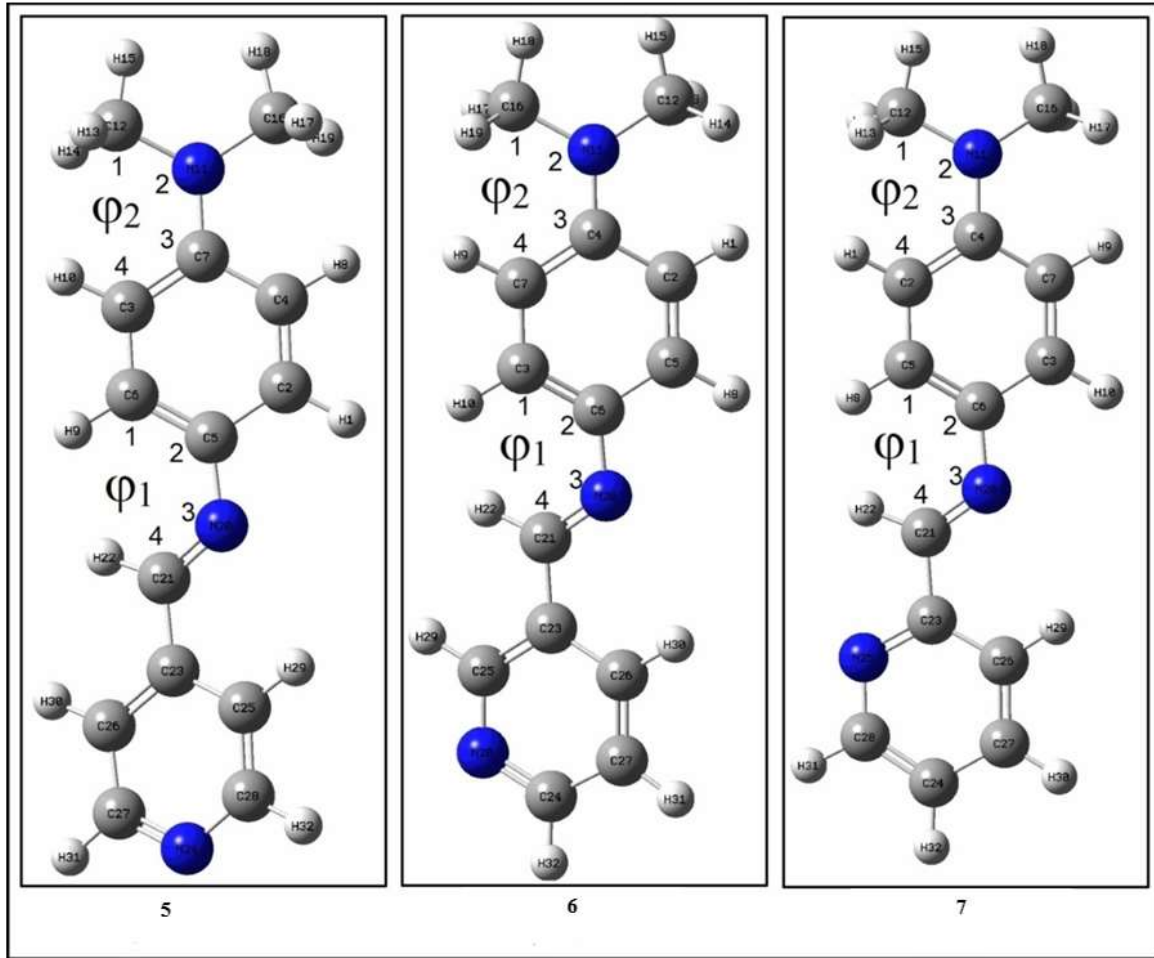
Çizelge 4.13. İncelenen moleküllerin elektron enjeksiyon serbest enerjisi ΔG^{inject} ve reorganizasyon enerjisi ΔG_{reg}

	5	6	7
E^{dye} (eV)	5.418	5.312	5.261
E^{dye*} (eV)	2.623	2.455	2.371
ΔG^{inject} (eV)	-1.377	-1.545	-1.629
ΔG^{reg} (eV)	0.618	0.512	0.461
τ (ns)	4.12	4.23	3.65
LHE	80.8	78.5	82.5

Her bir boya molekülünün maksimum absorpsiyon dalga boyundaki ışık hasadı verimliliği(LHE), boyanın osilatör gücünü (f) içeren bir formül kullanılarak belirlenebilir. Boya moleküllerinin 80.8 ile 82.5 arasında yüksek ve benzer değerler gösteren LHE değerlerine göre, tüm boya molekülleri fotoakım tepkisini optimize etme kapasitesine sahiptir. Yüksek bir J_{SC} elde etmek için, boyanın LHE'si mümkün olan en üst düzeye çıkarılmalıdır. Çizelge 4.13, moleküllerin hesaplanan uyarılmış hal sürelerinin bir listesini içermektedir. Molekül 6 için en uzun süre 4,23 nanosaniye olup bu da yük transferi için avantajlıdır.

4.12.1. Moleküler yapı ve dipol moment

İncelenen boya moleküllerinin atom numaralandırması ve moleküler geometrisi Şekil 4.17'de gösterilmiştir. Çizelge 4.14, incelenen moleküllerin moleküler yapı parametrelerini göstermektedir. Yarı iletken bir yüzeyin iletim bandına (CB) foto uyarılmış elektron enjeksiyonu miktarı, boya molekülünün düzlemselliği ile artar. Düzlemsel boya molekülleri boyunca yük türlerinin delokalizasyonu nedeniyle, düzlemsellik aynı zamanda boyanın yük ayrılma ömrünü de uzatır. Çizelge 4.14'de düzlemselliği gösteren dihedral açılar listelenmiştir. Tüm moleküllerin neredeyse aynı düzlemselliğe sahip olduğu gösterilmiştir. Çizelge 4.14'de incelenen moleküllerin uyarılmış durum dipol moment (μ_e) ve taban durum dipol moment (μ_g) de belirlenmiştir. Çizelge 4.14'de görüldüğü gibi Molekül 5'in dipol moment değeri diğer moleküllerden daha yüksektir ve yüksek dipol moment verileri boya molekülünün polar olduğunu göstermektedir. Uyarılmış durumdaki dipol moment değerleri de taban durumdakinden daha yüksektir. Bu değerlere göre, uyarılmış durumlar taban durumundan daha polardır.



Şekil 4.17. İncelenen moleküllerin atom numaralandırması ve moleküler geometrisi

Çizelge 4.14. İncelenen moleküllerin bazı dihedral açıları ve taban durum ve uyarılmış durum dipol momentleri

Moleküller	ϕ_1 (Å)	ϕ_2 (Å)	μ_g (Debye)*	μ_e (Debye)**
5	26.13	9.18	6.337	25.92
6	27.55	12.31	4.432	24.72
7	24.63	12.25	2.440	21.80

*Taban durum.

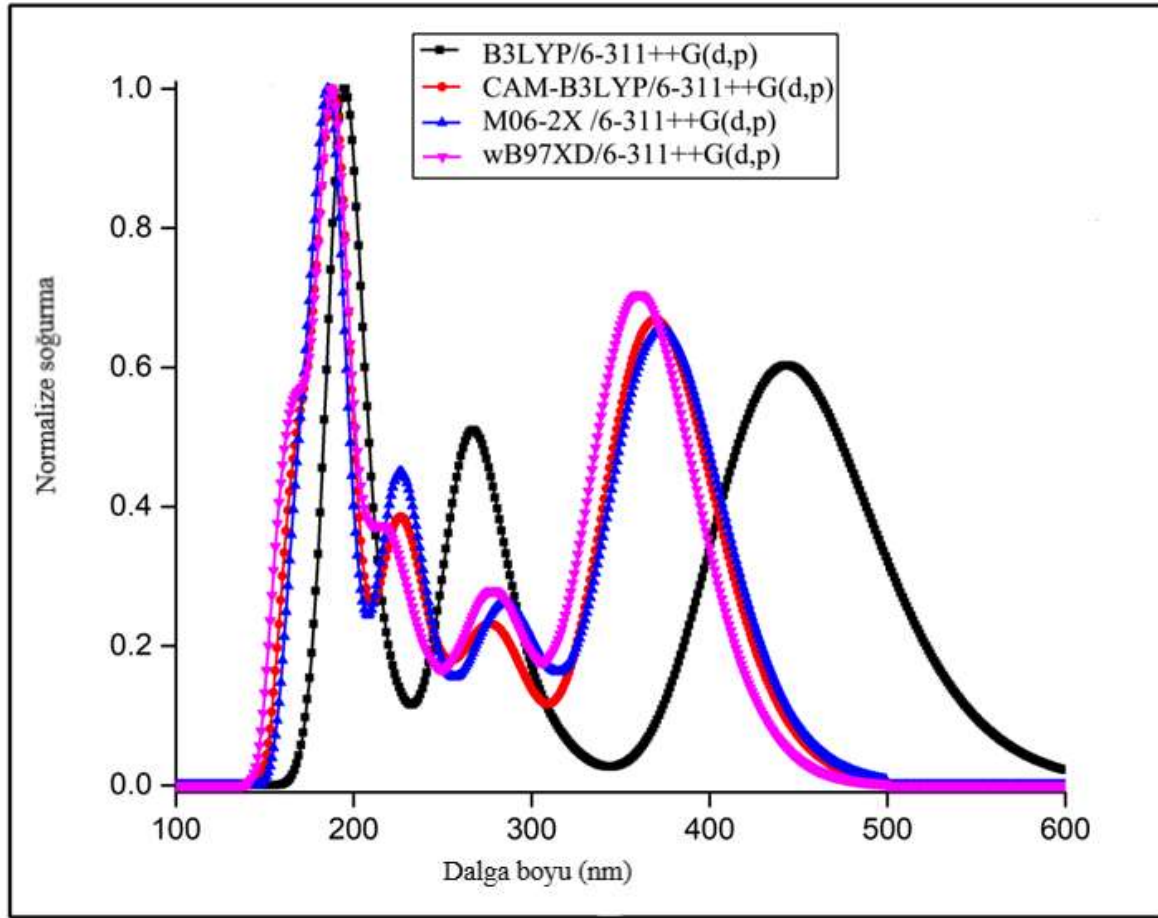
**Uyarılmış durum.

4.12.2. UV-Vis spektrumları

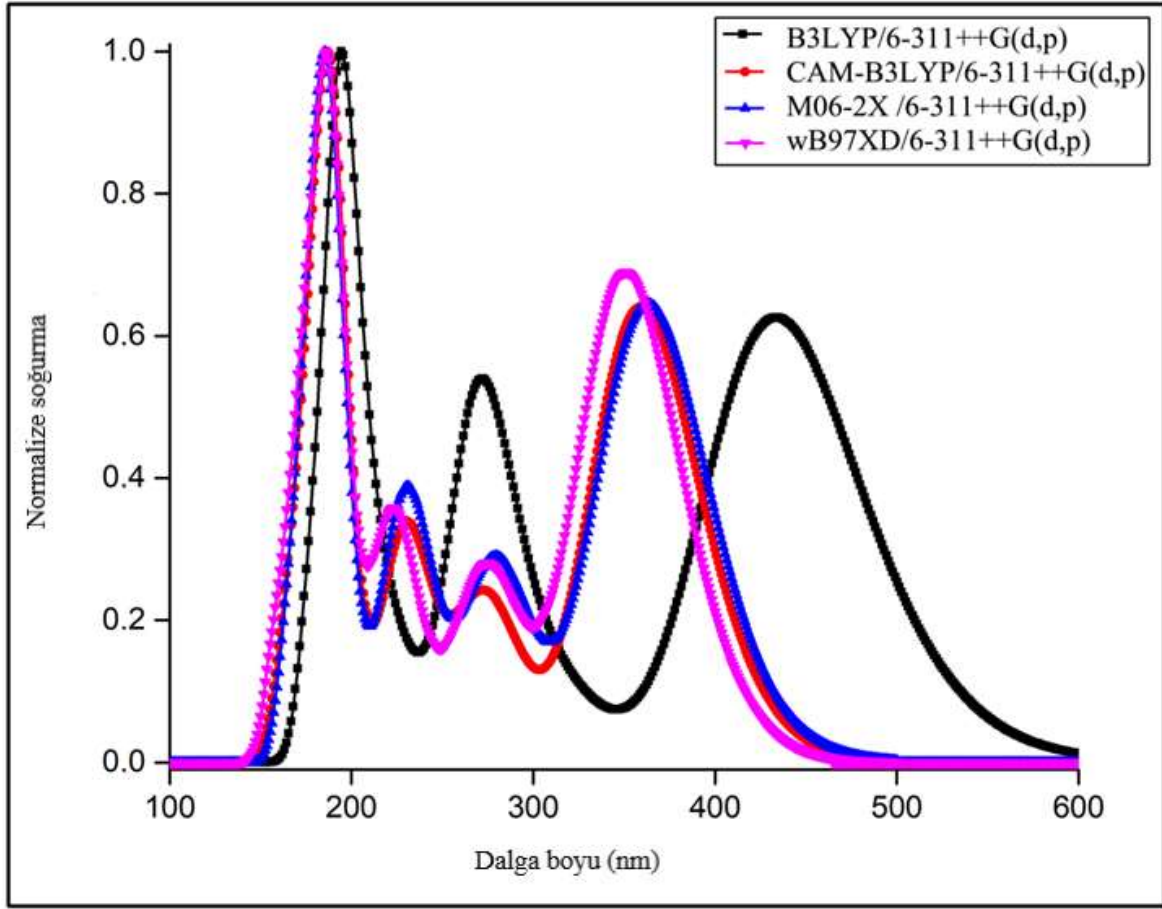
Boya moleküllerinin fotofiziksel özelliklerini değerlendirmek için, boyaların elektronik absorpsiyon spektrumları elde edilmiştir. İlgili özellikler Çizelge 4.15'de listelenmiştir. Molekül 5, 6 ve 7'nin görünür bölgede kloroform çözücüsünde nasıl soğurulduğu sırasıyla Şekil 4.18, Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de gösterilmektedir. UV-Vis spektrumları analiz

edildiğinde boya moleküllerinin DSSC için bir fotoduyarlastırıcı olarak kullanılabileceği sonucuna varılabilir. Akdoğan ve arkadaşları yaptıkları çalışmada sentezledikleri boyanın UV-Vis spektrumunda maksimum dalga boyu değerinin 388 nm olduğu bulunmuştur. Boya molekülleri 5, 6 ve 7'nin bu değerden çok daha yüksek maksimum dalga boyu değerleri vardır. Molekül 5, 6 ve 7 için en büyük absorpsiyon pikleri ($\lambda_{\max}$) sırasıyla 443.52 nm, 433.84 nm ve 429.01 nm'de yer almaktadır. HOMO'dan LUMO'ya %70 konfigürasyon ile gerçekleşen elektron transferi, S_0 'dan S_1 'e geçişi işaret eden uyarılmış durumu oluşturur. Boya moleküllerinin osilatör şiddeti (f) değeri $0.6666 (6) < 0.7164 (5) < 0.75590 (7)$ sırasına göre artmaktadır.

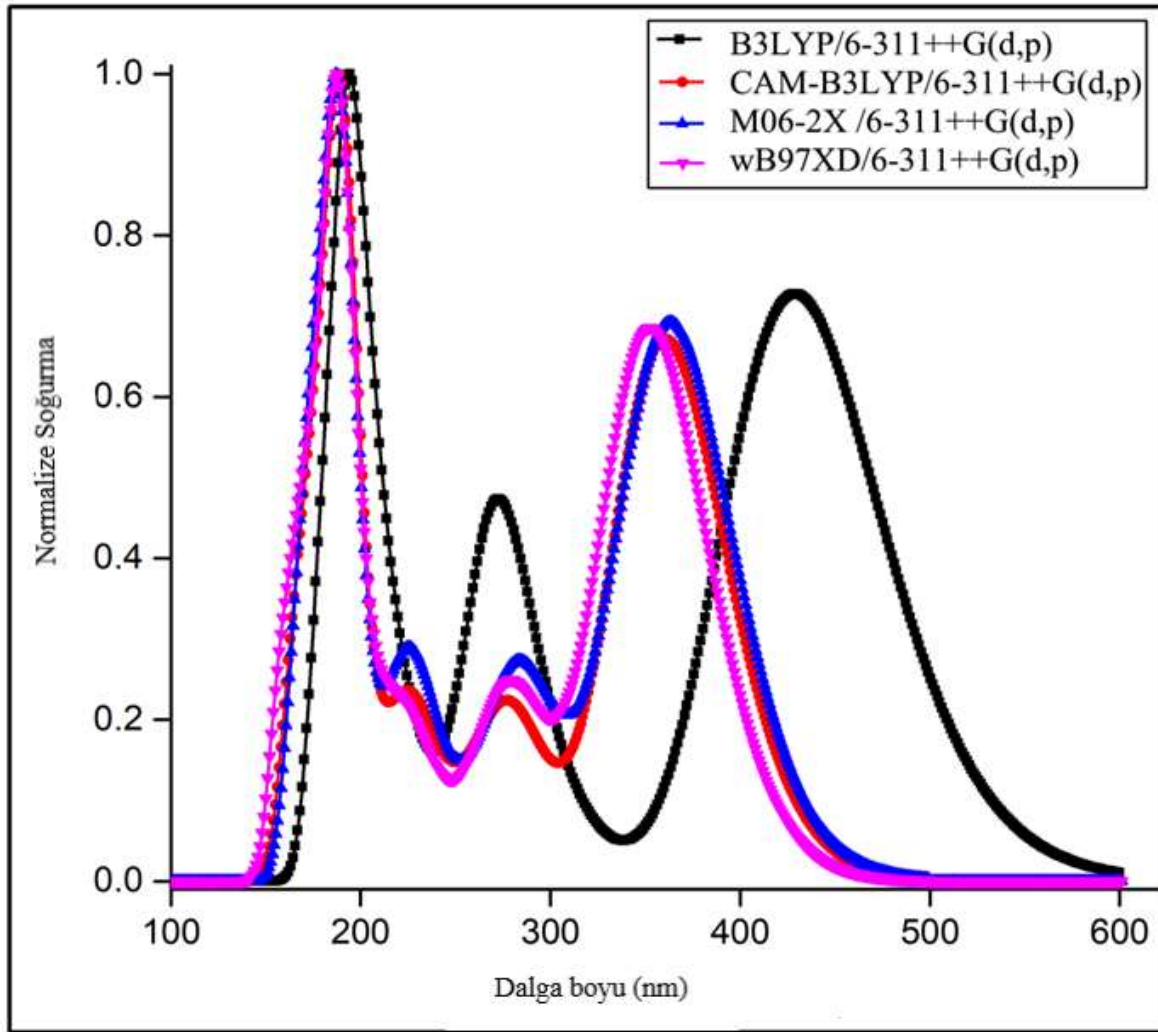
Molekül 5 için beklenen en yüksek absorpsiyon bandı B3LYP fonksiyoneli ile 430.4 nm, CAM-B3LYP ile 423.3 nm, M06-2X ile 427.4 nm ve wB97XD ile 422.1 nm olarak hesaplanmıştır. Fonksiyonel HF değişim miktarının yüzde katkısı arttığında, maksimum absorpsiyonun maviye kayması beklenir. Burada, UV-Vis ultraviyole-görünür spektrum absorpsiyonunda bir azalma gözlenmektedir. Maksimum soğurma değeri B3LYP fonksiyoneli en büyük olarak gerçekleşmiştir çünkü fonksiyoneldeki HF değişim miktarına en düşük yüzde katkısına sahiptir. B3LYP fonksiyonu, uzun menzilli düzeltilmiş yoğunluk fonksiyonel teorisi (LC-DFT) fonksiyoneliinden daha makul bant aralığı enerjisi verirken, fotoeksitasyonların absorbansı için LC-DFT fonksiyonu B3LYP fonksiyoneliinden daha kesindir (Foster ve Wong, 2012; Mouhi ve diğerleri, 2023; Gündüz ve Kurban, 2018).



Şekil 4.18. Molekül-5'in teorik UV-Vis spektrumu



Şekil 4.19. Molekül-6'nın teorik UV-Vis spektrumu



Şekil 4.20. Molekül-7'nin teorik UV-Vis spektrumu

Çizelge 4.15. Moleküllerin UV-Vis spektral verileri

	5	6	7
Dalgaboyu λ (nm)	443.52	433.84	429.01
Uyarılma enerjileri (eV)	2.7954	2.8579	2.8900
Osilatör şiddeti (f)	0.7164	0.6666	0.7559
Uyarılmış hal	HOMO LUMO (70%)	HOMO LUMO (70%)	HOMO LUMO (70%)
ϵ ($\times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	2.9	2.7	3.06

4.12.3. Enerji seviyeleri ve enerji boşlukları

Boya moleküllerinin sınır moleküler orbital enerji değerleri hesaplanmıştır. Çizelge 4.16, HOMO, LUMO ve HOMO-LUMO boşlukları E_{gap} için B3LYP/6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanan sonuçları göstermektedir. Moleküller 5, 6 ve 7'nin HOMO enerji

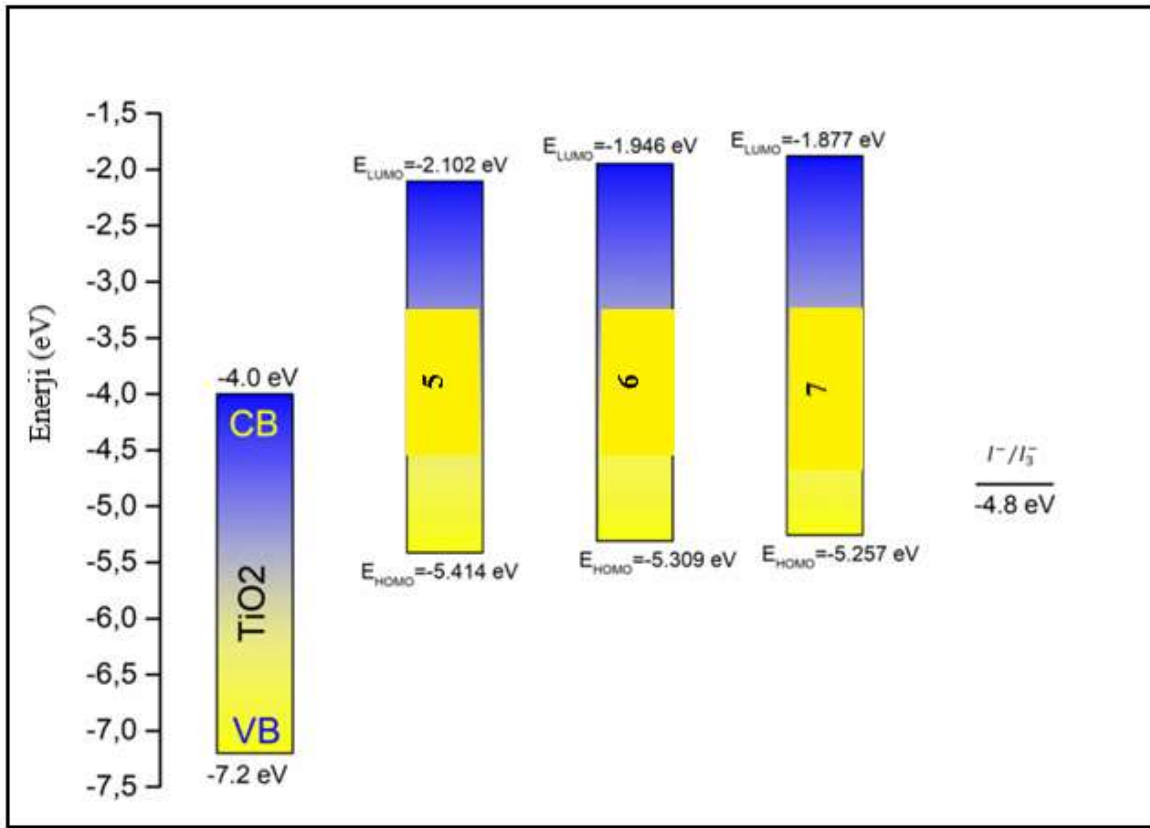
seviyeleri sırasıyla $-5.418 < -5.312 < -5.261$ eV sırasına göre artmaktadır ve bu değerler redoks potansiyelinden I^-/I_3^- (-4.8 eV) daha düşüktür, bu da Şekil 4.21’de gösterildiği gibi önerilen moleküllerin elektron alabildiğini ve verimli bir şekilde indirgenip etkili bir rejenasyon sürecine sahip olduğunu göstermektedir. Moleküllerin LUMO enerji seviyeleri, TiO_2 iletim bandının ölçülen değeri olan -4.0 eV’den daha düşük bir negatif değere sahiptir, bu da uyarılmış boyadan TiO_2 ’ye yük enjeksiyonunun etkili olduğunu ve uygun termodinamik sergilediğini göstermektedir.

Çizelge 4.16. İncelenen moleküllerin HOMO (E_{HOMO}) ve LUMO (E_{LUMO}) enerjileri

	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{H-L} (eV)
5	-5.418	-2.104	3.315
6	-5.312	-1.948	3.365
7	-5.261	-1.878	3.383

Işık hasat kapasitesini (LHE) artırmak ve $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçiş enerjisini gösteren görünür spektrumdaki kırmızıya kayan ışığın soğurmasını kolaylaştırmak için moleküllerin sınır moleküler orbital enerji boşluğunun (E_{gap}) azaltılması gereklidir. Çizelge 4.16’da görüldüğü gibi, boya moleküllerinin LUMO (E_{LUMO}) enerjileri -2.104 eV (5), -1.948 eV (6) ve -1.878 eV (7) olarak hesaplanmıştır. E_{HOMO} değeri genellikle elektron vermek için moleküler kapasitenin bir ölçüsü olarak kullanılırken, E_{LUMO} elektron alma kapasitesini ölçmek için kullanılan bir değerdir. Sınır orbital boşlukları boya moleküllerinin kinetik kararlılığını ve kimyasal reaktivitesini belirler. Düşük kinetik kararlılık ve güçlü kimyasal reaktivite tipik olarak nispeten küçük sınır orbital boşluklarına sahip moleküllerle ilişkilidir. Yapılan analize göre, birbirlerine göre en yumuşak molekülün 5, en sert molekülün ise 7 olduğu sonucuna varılmıştır. Molekül 5 diğer moleküllere kıyasla yüksek kimyasal reaktiviteye sahiptir.

Akdoğan ve arkadaşları sentezledikleri boyanın enerji seviyelerini HOMO için -6.188 eV ve LUMO için -2.611 eV olarak tahmin etmiştir (Akdoğan ve diğerleri, 2023). Tarafımızca sentezlenen moleküller 5, 6 ve 7 yaklaşık 0,7-0,9 eV daha düşük bir HOMO enerjisi göstermektedir bununla birlikte yaklaşık 0,5-0,7 eV daha düşük bir LUMO enerjisine sahiptir. Sentezlenen molekülün deneysel olarak ölçülen PCE değeri 0,47’dir.



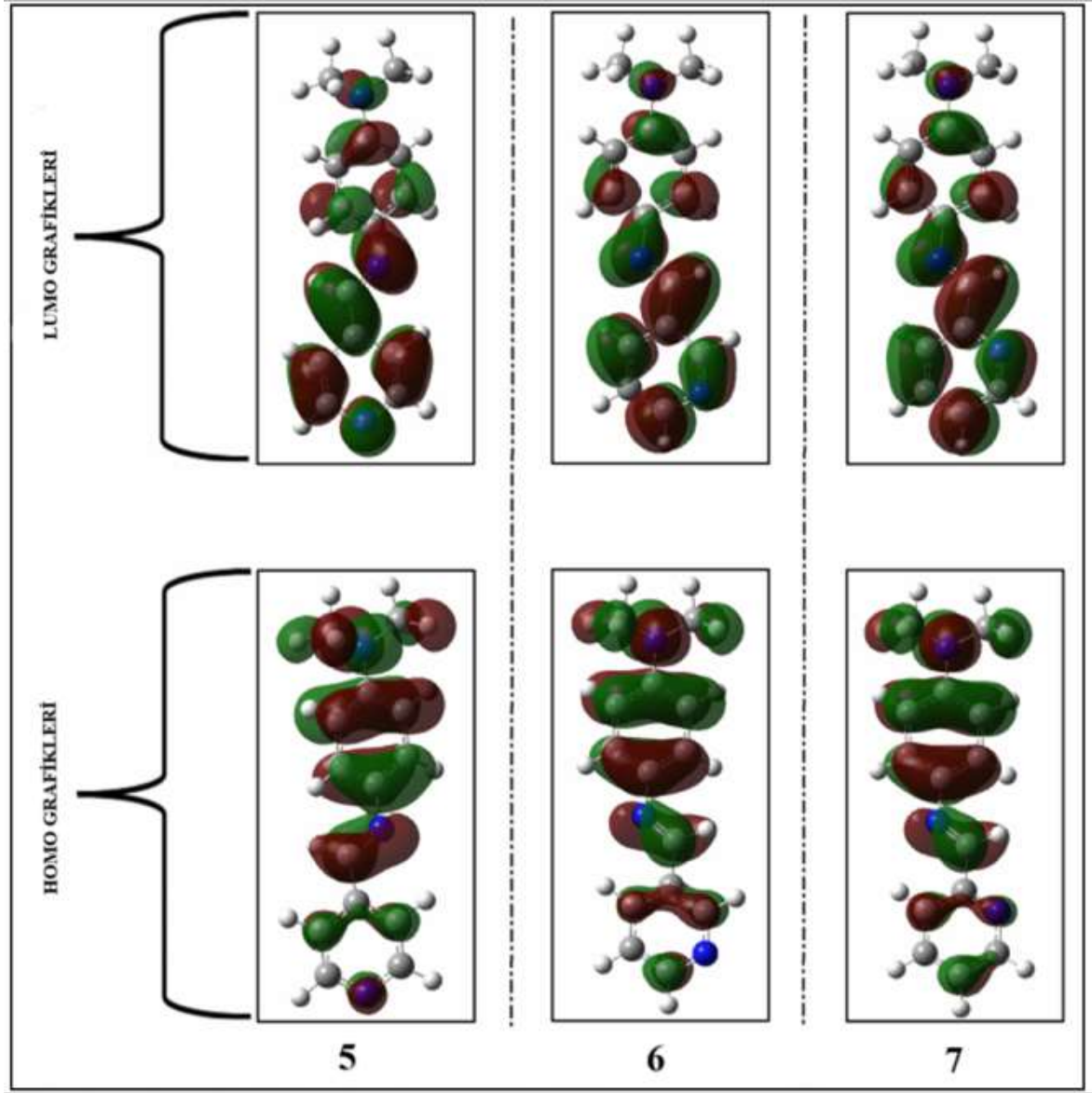
Şekil 4.21. Moleküller ve TiO₂ için HOMO ve LUMO enerji seviyeleri

4.12.4. Moleküler orbitaller

Sınır moleküler orbitaller, elektron taşıma yeteneklerinin yanı sıra uyarma özelliklerinin uygun maliyetli niteliksel bir tahminini sunar. Daha yüksek enerjiye sahip en dıştaki orbital, en yüksek moleküler orbitaldeki (HOMO) elektronları kapsar ve böylece bir elektron katkısı olarak hizmet eder. Buna karşılık, en düşük işgal edilmemiş moleküler orbital (LUMO), elektronları kabul etmekten sorumlu olan en az enerjili orbitali temsil eder ve böylece bir elektron alıcısı olarak işlev görür. HOMO ve LUMO, moleküler reaktiviteyi doğrulayan kuantum kimyasal parametrelerdir. HOMO ve LUMO'nun negatif enerji değerleri, çalışılan bileşiğin kararlı olduğunu gösterir. Moleküler orbital enerji seviyesi geçişleri Şekil 4.22'de gösterilmiştir (yeşil renk HOMO'yu ve kırmızı renk LUMO'yu gösterir).

İncelenen boya molekülleri 5, 6 ve 7 için sınır moleküler orbital kontur haritaları Şekil 4.22'de gösterilmektedir. HOMO elektronları, şekilde görülebileceği gibi, çoğunluğu fenil, N-CH₃ ve π -bağlayıcılarında olmak üzere, molekül boyunca neredeyse eşit olarak

dağılmıştır. Ayrıca, LUMO'nun elektronlarını, çoğunluğu piridin grubu ve π -bağlayıcılarında olmak üzere, neredeyse tüm molekül boyunca benzer şekilde dağıttığı açıktır.



Şekil 4.22. Boya moleküllerinin HOMO ve LUMO grafikleri

4.12.5. İyonlaşma potansiyeli, elektron ilgisi ve elektrofiliklik

Elektron taşınımı ve boyadan elektron enjeksiyonunun etkinliğini değerlendirmek için iyonizasyon potansiyeli (IP) ve elektron ilgisi (EA) etkili olabilir. Bir elektronun sistemin nükleer çekici alanına ne kadar sıkı bağlandığı iyonlaşma potansiyeline bakılarak görülebilir. IP düşük olduğunda boyanın elektron verme olasılığı daha yüksektir, elektron

enjeksiyonu için daha yüksek bir EA faydalıdır. Global sertlik (η), moleküllerin molekül içi yük transferine karşı direncini ölçer. Bu parametre, sistemin toplam kararlılığının bir endeksi olarak kullanılmıştır.

Çizelge 4.17. Bu çalışmada incelenen moleküllerin IP, EA ve η değerleri

	5	6	7
IP(eV)	6.710	6.604	6.548
EA (eV)	0.935	0.774	0,737
η (eV)	2.887	2.915	2.906
ω (eV)	2.530	2.335	2.283
ω^+ (eV)	0.980	0.854	0.825
ω^- (eV)	4.802	4.544	4.468
E_b	0.519	0.507	0.493

Moleküllerin moleküler özelliklerinin daha kapsamlı bir açıklaması için, bir kimyasal sistemin yükün küçük bir kısmını kabul etme kapasitesi anlamına gelen elektron kabul gücü (ω^+) ve bir kimyasal sistemin yükün küçük bir kısmını serbest bırakma kapasitesi anlamına gelen elektron donasyon gücü (ω^-) incelenmiştir (Gázquez, Cedillo ve Vela, 2007). Çizelge 4.17 bu parametrelerin bir listesini içermektedir. Değer, boyar maddelerin stabilizasyon enerjisini temsil eder. Bu boya moleküllerinin seviyeleri aşağıdaki sırayla azalmıştır: 2.530 (5), 2.335 (6) ve 2.283 (7). Çevreden elektron çektiği için Molekül 5'in ω değeri diğer moleküllerden daha büyüktür ve bu da daha yüksek enerji kararlılığına sahip olduğunu göstermektedir. ω^+ olarak sembolize edilebilen değer, bir nesnenin bir donörden elektron kabul etme yeteneğini ölçer. Yüksek bir kısa devre akım yoğunluğu J_{sc} elde etmek için, daha büyük bir ω^+ değerine sahip olmak tercih edilir. Moleküller 5, 6 ve 7'nin ω^+ değerleri 0,825 (7), 0,854 (6) ve 0,980 (5) aralığında artmıştır, bu da Molekül 5'in en büyük elektron çekme kabiliyetine sahip olduğunu ve sonuç olarak molekülün alıcı kısmından elektron çekme kabiliyetinin daha güçlü olduğunu göstermektedir.

Hesaplamalara göre, moleküller 5, 6 ve 7 için bağlanma enerjisi (E_b) değerleri aşağıdaki sırayla azalmaktadır: 0,519 eV (5) > 0,507 eV (6) > 0,493 eV (7). Molekül 7 tüm moleküller arasında en düşük E_b 'ye sahiptir. Düşük E_b , boşluk ve elektron arasındaki kulombik kuvvetleri parçalayarak eksiton ayrışmasına yardımcı olduğundan, yük aktarım hızı ne kadar yüksek olursa bağlanma enerjisi de o kadar düşük olur. Bu nedenle, güneş

pilllerinde kullanılması önerilen bileşikler arasında Molekül 7 en iyi alıcı molekül olarak hizmet edebilecek moleküldür.

4.12.6. Reorganizasyon enerjisi

Boşlukların reorganizasyon enerjisini (Λ_h) ve elektronların reorganizasyon enerjisini (Λ_e) içeren molekül içi toplam reorganizasyon enerjisi (Λ_{toplam}), elektron ve boşluk taşınımının dengesini gösterebilir.

Çizelge 4.18. Boşlukların reorganizasyon enerjisi Λ_h , elektronların reorganizasyon enerjisi Λ_e ve incelenen moleküllerin toplam reorganizasyon enerjileri Λ_{toplam}

Moleküller	Λ_e (eV)	Λ_h (eV)	Λ_{toplam} (eV)
5	0.619	0.514	1.133
6	0.583	0.427	1.011
7	0.641	0.455	1.096

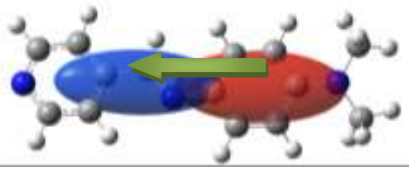
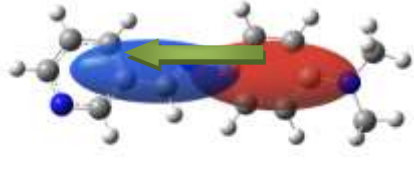
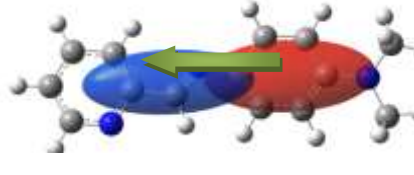
Boşlukların reorganizasyon enerjisi (Λ_h) ve elektronların reorganizasyon enerjisi (Λ_e), boşluk taşıma malzemelerinin yük enjeksiyon ve transfer yeteneklerini değerlendirmek için kullanılmıştır. Toplam reorganizasyon enerjisi, bir molekülün donör ve alıcı bölgeleri arasındaki toplam yük transferini hesaplamak için kullanılır. Reorganizasyon enerjisi, bir elektron kazanımı veya kaybını takiben yapısal gevşemeden kaynaklanan sistem enerjisindeki değişim için kullanılan bir terimdir. Yük aktarımı düşük reorganizasyon enerjisinden faydalanır. Çizelge 4.18'de Λ_{toplam} değeri aşağıdaki sıradadır: 1.133 (5) > 1.096 (7) > 1.011 (6), bu da Molekül 6'nın tasarımda yüklerin taşınması için avantajlı olduğunu göstermektedir.

4.12.7. Molekül içi yük transferi

İdeal durum tipik olarak, uyarma üzerine elektronun donör birimden alıcı birime taşındığı durumdur. Etkin yük ayırma durumu, avantajlı foto-indüklenmiş molekül içi yük transferi (ICT) sayesinde daha hızlı bir şekilde oluşturulabilir. ICT'nin kapsamını değerlendirmek için aktarılan yük (q_{CT}), aktarılan yük mesafesi (d_{CT}), H ve t dahil olmak üzere birkaç önemli ölçüm hesaplanır (Lee ve diğerleri, 2011).

- Yük aktarım uzunluğunun nicel bir değerlendirmesi, uyarımı takiben yoğunluk azalması ($\rho_{-}(r)=\Delta\rho(r)$, $\Delta\rho<0$ ise) ve yoğunluk artışı ($\rho_{+}(r)=\Delta\rho(r)$, $\Delta\rho>0$ ise) dağılımlarının iki sınır merkezi arasındaki uzamsal ayrımı belirten d_{CT} tanımı kullanılarak yapılabilir.
- Aktarılan yük, q_{CT} olarak kısaltılır, ya $\rho_{+}(r)$ ya da $\rho_{-}(r)$ ile uzayın tamamına entegre edilerek bulunabilir. Tek bir elektron uyarımı için q_{CT} 'nin 0 ile 1 arasında bir sabit olduğunu varsayabiliriz.
- H , yük aktarım yönü boyunca merkez ekseninin yarı toplamıdır.
- t , d_{CT} ve H arasındaki farkı temsil eder: $H: t = d_{CT} - H$, H için $H \geq d_{CT}$, hesaplanan bir CT uyarımına bağlı uzay-içi doğayı ölçmek için de kullanılabilir, yoğunluk azalması ve artışı bölgeleri arasındaki yörünge örtüşmesinin kapsamını karakterize etmek için kullanılabilir.

Çizelge 4.19. Araştırılan moleküllerin B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle hesaplanan ICT parametreleri

Moleküller	^a q_{CT}	^b d_{CT}	^c t	^d H	
5	0.702	4.150	0.587	3.563	
6	0.731	4.203	0.627	3.576	
7	0.696	4.085	0.548	3.537	

- ^a q_{CT} (e^{-}): Aktarılan elektron miktarı.
- ^b d_{CT} (Å): Aktarılan yük mesafesi.
- ^c t (Å): Yük ayrılmasının derecesi.
- ^d H (Å): D-A yönünde merkez eksen uzunluğunun yarı toplamı.

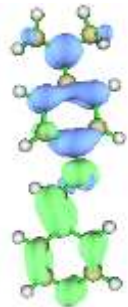
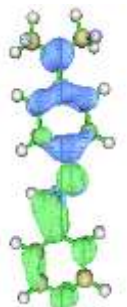
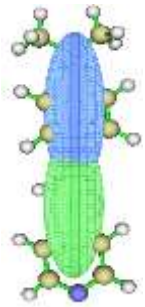
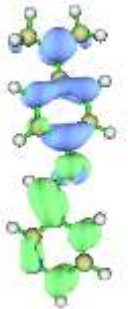
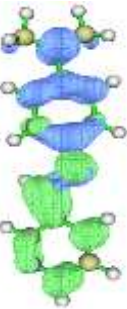
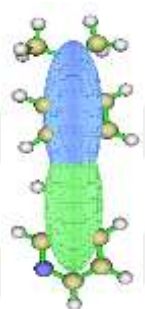
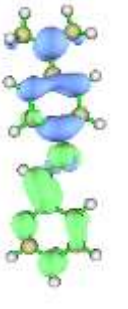
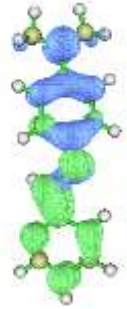
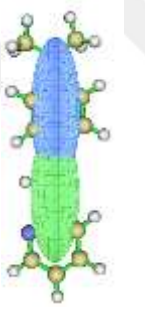
Daha fazla araştırma yapmak için moleküller arası yük transferi (ICT) özelliklerini inceledik. Çizelge 4.19'da gösterildiği gibi, piridin grubu ve imin grubunun değişen bağları ile H indeksi (D-A yönü boyunca merkez eksen uzunluğunun yarı toplamı) çok az değişmektedir. Bir yandan, piridin grubu ve imin grubunun değişen bağlanması

Molekül 6'nın H indeksini artırarak boşluk ve elektron transferini güçlendirebilir. H indeksi değerlerinde çok büyük bir fark olmamasına rağmen en yüksek H indeksi değeri Molekül 6'dan elde edilmiştir. Piridin grubunun Molekül 7'deki imin grubu ile bağlantıları, Çizelge 4.19'da görüldüğü gibi boyanın yük transferi d_{CT} 'sinin biraz kısılmasına neden olmaktadır. E_{gap} 'in azalmasının d_{CT} 'de bir düşüşe neden olması beklenir. Molekül 5 ile karşılaştırıldığında, Molekül 7'nin enerji boşluk değeri 0,068 eV artmış, ancak d_{CT} değeri 0,07 Å azalmıştır. Uyarılmış yüklerin D'den A'ya (HOMO'dan LUMO'ya) aktarımı sırasında t için pozitif bir değer, büyük bir yük ayrılmasını gösterir ve mantıklı bir tanısal göstergedir. Bulunan tüm t değerleri beklediğimiz gibi pozitifdir, q_{CT} 'deki bir düşüşün getirdiği daha düşük bir molar soğurma katsayısı cihaz performansını etkileyebilir.

Multiwfn yazılımı (Lu ve Chen, 2011), uyarılmış ve taban durumlar arasındaki yük yoğunluğu fark haritalarını (CDDM), boşluk ve elektron dağılım haritalarını, C_{hole}/C_{ele} fonksiyon haritalarını ve ayrıca boşluk ve elektronik örtüşme derecesi indeksi (Sr) ve kütle merkezi mesafe indeksi (D) gibi bazı önemli parametreleri çizmek için kullanılmıştır (Çizelge 4.20).

CDDM'deki uyarılmış durum yoğunluğu, taban durum yoğunluğuna kıyasla mavi renkli bölgede artar ve yeşil renkli bölgede azalır. Diyagram ayrıca yükün elektron veren gruptan elektron çeken gruba π -bağlayıcılar kullanılarak nasıl aktarıldığını da göstermektedir. C_{hole}/C_{ele} fonksiyonu haritalarında mavi boşluk dağılımını gösterirken yeşil elektron dağılımını gösterir. Sr indeksi düştükçe boşluk ve elektron ayrımı parametre analizi açısından daha belirgindir. Molekül 5 için 0,584, 6 için 0,580 ve için 0,595 Sr indeks değerleri öngörülmüştür. Molekül 6 nispeten daha küçük bulunmasına rağmen, Sr indeks değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür. Molekül 6'nın boşluk ve elektron ayrımları, Çizelge 4.20'nin daha küçük Sr indeksinden de görülebileceği gibi, diğer iki molekülden daha yeterlidir.

Çizelge 4.20. ^aCDDM, ^bBoşluk ve elektron dağılım haritaları, C_{hole}/C_{ele} , cD , dS_r fonksiyon haritaları

	^a CDDM	^b Boşluk ve Elektron	^b $C_{boşluk}$ ve C_{elekt}	^c $D(\text{\AA})$	^d S_r
5				4.189	0.584
6				4.306	0.580
7				4.107	0.595

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Mevcut çalışma, bir çözücü kullanılmadan bir dizi Schiff bazının mikrodalga destekli hazırlanmasının mümkün olduğunu göstermiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR ve NMR spektroskopisi ile doğrulanmıştır. PES tarama sonuçlarına göre Molekül 5'in iki konformeri, Molekül 6'nın iki konformeri ve Molekül 7'nin dört konformeri belirlenmiştir. Moleküllerin en kararlı konformerleri belirlenmiş ve daha sonraki hesaplamalar için 6-311 ++ G(d,p) temel seti kullanılarak yeniden optimize edilmiştir. Deneysel FT-IR, ^1H ve ^{13}C NMR verileri ile en kararlı izomerin teorik verileri arasında mükemmel bir uyum olduğu görülmüştür.

Moleküller 5, 6 ve 7 çok yüksek bir birinci hiperpolarize edilebilirlik değerine sahiptir. Dipol momentinin yüksek hiperpolarize edilebilirlik değeri ve sıfır olmayan değeri, bu moleküllerin NLO malzemeler için iyi adaylar olabileceğini göstermektedir. Antimikrobiyal tarama sonuçlarına göre, Moleküller 6 ve 7 *L.monocytogenes* ATCC 7644, *S.typhimurium* ATCC 14028 hariç hemen hemen tüm bakterilere ve maya türlerine karşı maksimum inhibisyon bölgesi göstermiştir. Özellikle *S.aureus* ATCC 25923'e karşı Moleküller 6 ve 7, maksimum bir inhibisyon bölgesi (20 mm) göstermiştir. Sentezlenen moleküllerin antibakteriyel aktivitesinin sırası $5 < 6 < 7$ olarak bulunmuştur, bu durumun yeni sentezlenen moleküllerin yapısal kararlılığına bağlı olduğu düşünülmektedir.

Sentezlenen moleküller önemli antimikrobiyal aktivite sergilemiş ve docking hesaplamaları, Molekül 5'in ARG'105 ve GLN'101'in enerjik bölgesine yakın bir konumda bağlandığını göstermiştir. Benzer şekilde, Moleküller 6 ve 7'nin GLU'11'in enerjik bölgesi olan TYR'100'e yakın bir konumda yer aldığı belirlenmiştir. Bu bulgular, moleküllerin hedef proteinlerle potansiyel etkileşimlerini ve bağlanma afinitelerini ortaya koymaktadır.

Bu çalışmada ayrıca, piridin biriminin molekül yapısına farklı bölgelerde bağlanmasının DSSC'lerin özellikleri üzerindeki etkisi karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Molekül 5, 443.52 nm'de en güçlü absorpsiyon pikine sahip olup bu absorpsiyon piki incelenen boya molekülleri arasında en yüksek değeri göstermektedir. S_0 'dan S_1 'e geçişi ifade eden uyarılmış durum, tüm moleküller için %70 konfigürasyon ile HOMO'dan LUMO'ya elektron transferi şeklinde gerçekleşmiştir.

Sınır moleküler orbital boşlukları nispeten küçük olan boya molekülleri genellikle düşük kinetik kararlılık ve yüksek kimyasal reaktivite ile ilişkilendirilir. Bu bağlamda, Molekül 5'in en yumuşak molekül olduğu bulunmuştur. Diğer moleküllerle karşılaştırıldığında, Molekül 5 güçlü bir kimyasal reaktiviteye sahiptir. Molekül 5'ten kaynaklanan daha güçlü bir itici güç ve daha negatif hesaplanan ΔG^{inject} değerleri nedeniyle yük enjeksiyonu için önemli bir kapasiteye sahip olacağı tahmin edilmektedir. Dolayısıyla, daha güçlü bir itici güç nedeniyle önemli bir yük enjeksiyon kapasitesi gösterebileceği öngörülmüştür. Ancak, Molekül 5'in fotoelektrik dönüşüm verimliliğinin artacağına dair kesin bir güvence yoktur.

Moleküllerin yapısı ve ICT süreci ve uyarılmış elektronların ömrü de dahil olmak üzere cihazın işlevselliği üzerine kapsamlı araştırmalar yapılmıştır. Piridin türevli Schiff bazı moleküllerini yüksek etkili DSSC'lere dönüştürmek amacıyla yapılan bu araştırmalar, sonraki deneysel çalışmalar için önemli referanslar sunmaktadır.

Çalışmamızda ayrıca, DSSC'lerin özellikleri üzerinde farklı konumlarda piridin birimi bağlamanın etkisini incelemek için karşılaştırmalı bir analiz yapılmıştır.

- Molekül 5'in en yoğun soğurma piki, tüm diğer molekülleri aşarak 443,52 nm'de gözlemlenmiştir. Bu durum, elektron transferinin HOMO'dan LUMO'ya yüzde 70 konfigürasyon ile S_0 'ten S_1 'e geçişi işaret ettiğini göstermektedir.
- Nispeten küçük sınır moleküler orbital enerji boşluklarına sahip moleküller genellikle düşük kinetik stabilite ve yüksek kimyasal reaktivite ile ilişkilendirilir. Diğer moleküllere kıyasla Molekül 5, dikkate değer bir kimyasal reaktiviteye sahip yumuşak bir molekül olarak tanımlanabilir.
- Molekül 5'in stabilizasyon enerjisi 2,530 olarak hesaplanmıştır, bu da daha yüksek enerji stabilitesini işaret etmektedir. Ayrıca, Molekül 5'in ω değeri 0,980 olduğundan, moleküller arasında en fazla elektron çekme kapasitesine sahip olduğu ve dolayısıyla molekülün alıcı özünün elektronlarını çekme konusunda daha güçlü bir eğilime sahip olduğu belirlenmiştir.

- LHE değerleri, 80,8 ila 82,5 arasında değişmektedir ve bu, tüm moleküllerin, maksimum soğurma dalga boyunda her bir boya molekülünün f_{si} ile ilişkilendirilen fotoakım yanıtını artırma potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir.
- Moleküller 5, 6 ve 7 için hesaplanan ΔG_{reg} değerleri sırasıyla 0,618 eV, 0,512 eV ve 0,461 eV bulunmuştur. DSSC'lerde yüksek verimlilik elde etmek için düşük bir reorganizasyon itici gücün korunması önemlidir, çünkü yüksek ΔG_{reg} değeri fotovoltaiik kayıplara neden olabilir. Bu verilere dayanarak, Molekül 7 daha olumlu ΔG_{reg} değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir.
- Molekül 5'in daha güçlü bir elektron enjeksiyon itici gücü nedeniyle dikkate değer bir yük enjeksiyon potansiyeline sahip olacağı öngörülmektedir. Bu nedenle, dikkate alınan ΔG^{inject} değerlerine dayanarak böyle bir varsayım yapılmıştır. Bununla birlikte, Molekül 5'in PCE'sinin artacağına dair kesin bir garanti yoktur.
- Boya moleküllerinin yapıları ve cihaz işlevleri üzerine detaylı incelemeler yapılmıştır. Bu incelemeler, moleküllerin ICT süreçlerini ve uyarılmış elektronların ömrünü kapsamaktadır. Bu çalışmalar, piridin türevli Schiff bazı moleküllerini stratejik olarak tasarlamayı amaçlayan gelecekteki deneysel girişimler için çok önemli referanslar sağlamıştır.



KAYNAKLAR

- Akdogan, N., Alp, M., Atilgan, A., Disli, A., Erdogan, Y., and Yildiz, A. (2023a). An AZO dye with nitril anchoring to dye-sensitized solar cell performance: A theoretical and experimental investigation. *Materials Letters*, 351, 135075.
- Akdogan, N., Ortatepe, B., Atli, A., Disli, A., Erdogan, Y., and Yildiz, A. (2023b). A Joint theoretical and experimental study on a tetrazole-anchored BODIPY-Based dye at the surface of TiO₂ for dye-sensitized solar cell applications. *Physica Status Solidi (a)*, 2300513.
- Alnomsy, A. K. (2016). *Synthesis and properties of pyridine containing drugs and heterocycles*. Doctor of Philosophy Thesis, School of Life Sciences, University of Sussex, Brighton, 2-3.
- Altaf, A.A., Shahzad, A., Gul, Z., Rasool, N., Badshah, A., Lal, B., and Khan, E. (2015). A review on the medicinal importance of pyridine derivatives. *Journal of Drug Design and Medicinal Chemistry*, 1, 1-11.
- Anderson, T. (1849). *Transactions of royal society of Edinburg*. Natural History Museum Library, London.16, 123.
- Arunkumar, A., Shanavas, S., and Anbarasan, P. M. (2018). First-principles study of efficient phenothiazine-based D- π -A organic sensitizers with various spacers for DSSCs. *Journal of Computational Electronics*, 17(4), 1410–1420.
- Atilgan, A., Yurdakul, Ş., Erdogan, Y., and Güllüoğlu, M. T. (2018). DFT simulation, quantum chemical electronic structure, spectroscopic and structure-activity investigations of 4-acetylpyridine. *Journal of Molecular Structure*, 1161, 55-65.
- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (1992). *Toxicological Profile for pyridine*. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 36-37.
- Ayaz, M., Gündoğdu, Ö. Aytaç, S., Erdem, B., Çiftçi, H., and Erdogan, Y. (2022). Microwave-assisted synthesis, characterizations, antimicrobial activities, and DFT studies on some pyridine derived Schiff bases. *Journal of Molecular Structure*, 1269, 133791.
- Ayaz, M., & Erdoğan, Y. (2024). A DFT/TD-DFT Study on Pyridine-Anchored Schiff Base Molecules for DSSC Applications. *Gazi University Journal of Science*, 37(3), 1480-1496.
- Baumann, M., and Baxendale, I. R. (2013). An overview of the synthetic routes to the best selling drugs containing 6-membered heterocycles. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 9, 2265–2319.
- Bayrakdar, A. (2015). *Yeni floresan esaslı azokaliks[4]arenlerin sentezi ve Ab-initio yöntemi ile özelliklerinin incelenmesi*. Doktora Tezi. Pamukkale Üniversitesi, Denizli.

- Becerra, D., Portilla, J., Cobo, J., Castillo, J.-C., & Macías, M. A. (2022). The effect of molecular planarity and resonant effects on supramolecular structures of N-(5-pyrazolyl)imines by X-ray crystallographic analysis. *Journal of Molecular Structure*, 1252, 132098.
- Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38, 3098–3100.
- Becke, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7), 5648–5652.
- Behja, W., and Jemal, M. (2019). Anti-HIV drug discovery, development and synthesis of delavirdine: Review article. *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry*, 20, 1-16.
- Bekdemir, Y., and Efil, K. (2014). Microwave assisted solvent-free synthesis of some imine derivatives. *Organic Chemistry International*, 2014(2), 816487.
- Berlin, Y. A., Hutchison, G. R., Rempala, P., Ratner, M. A., and Michl, J. (2003). Charge hopping in molecular wires as a sequence of electron-transfer reactions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(19), 3970–3980.
- Biovia, D. S. (2016). Discovery Studio Visualizer (v17.2.0.16349). San Diego: Dassault Systèmes.
- Borba, A., Albrecht, M., Zavaglia, A. G., Lapinski, L., Nowak, M. J., Suhmb, M. A., and Fausto, R. (2008). Dimer formation in nicotinamide and picolinamide in the gas and condensed phases probed by infrared spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10, 7010–7021.
- Boschloo, G., and Hagfeldt, A. (2009). *Characteristics of the Iodide/Triiodide redox mediator in dye-sensitized solar cells*. Accounts of chemical research. 42. 1819-26. 10.1021/ar900138m.
- Bosshard, C., Sutter, K., Prêtre, Ph., Hulliger, J., Florsheimer, M., Kaatz, P., and Gunter, P. (1995). *Organic nonlinear optical materials*. Gordon and Breach Science Publishers SA: Switzerland, 17-25.
- Casanova, D., Rotzinger, F. P., and Grätzel, M. (2010). Computational study of promising organic dyes for high-performance sensitized solar cells. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 6(4), 1219–1227.
- Chai, J. D., and Head-Gordon, M. (2008). Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(44), 6615.
- Chang, R. (1971). *Basic Principles of Spectroscopy*. New York: Mc Graw Hill, 10-100.
- Chapaneri, K. (2008). *One-pot methodology for the synthesis of polysubstituted pyridines and terpyridines*. Cardiff University Thesis of Doctor of Philosophy, U.K., 1-3.

- Chiu, P. G., Hsu, D. T., Kim, H. K., Shi, F. G., Nalwa, H. S., & Zhao, B. (2000). *Low-k materials for microelectronics interconnects*. Handbook of advanced electronic and photonic materials and devices. Academy Press, 203-234.
- Çelik, H., and Babagil, A. (2019). Microwave-assisted synthesis of N-benzylidene-4-fluoroaniline and N-benzylidene-4-Nitroaniline and their inhibitory activities on hCA isoenzymes. *International Journal of Secondary Metabolite*, 6, 38-48.
- Çelik, S., and Yurdakul, S. (2021). Investigations on spectroscopic characterizations, molecular docking, NBO, drug-Likeness, and ADME properties of 4H-1,2,4-triazol-4-amine by combined computational approach. *European Journal of Chemistry*, 12, 401-411.
- Çelik, S., Alp, M., and Yurdakul, S. (2020). A combined experimental and theoretical study on vibrational spectra of 3-pyridyl methyl ketone. *Spectroscopy Letters*, 53, 234-248.
- Çelik, S., Yurdakul, S., and Erdem, B. (2021). Synthesis, spectroscopic characterization (FTIR, PL), DFT calculations and antibacterial activity of silver(I) nitrate complex with nicotinaldehyde. *Inorganic Chemistry Communications*, 131, 108760.
- Dai, J. (2006). Microwave-assisted extraction and synthesis studies and the scale-up study with the aid of FDTD simulation (Published PhD thesis). McGill University, Department of Bioresource Engineering.
- Dereli, Ö., Erdogdu, Y., Gulluoglu, M. T., Türkkan, E., Özmen, A., and Sundaraganesan, N. (2012). Vibrational spectral and quantum chemical investigations of tert-butyl-hydroquinone. *Journal of Molecular Structure*, 1012, 168–176.
- Dexlin, X. D. D., Tarika, J. D. D., Kumar, S. M., Mariappan, A., and Beaula, T. J. (2021). Synthesis and DFT computations on structural, electronic and vibrational spectra, RDG analysis and molecular docking of novel anti covid-19 molecule 3, 5 dimethyl pyrazolium 3, 5 dichloro salicylate. *Journal of Molecular Structure*, 1246, 131165.
- Domingo, L., Ríos-Gutiérrez, M., and Pérez, P. (2016). Applications of the Conceptual Density Functional Theory Indices to Organic Chemistry Reactivity. *Molecules*, 21(6), 748.
- El Mouhi, R., Daoui, O., Fitri, A., Benjelloun, A. T., El Khattabi, S., Benzakour, M., and Kurban, M. (2023). A strategy to enhance VOC of π -conjugated molecules based on thieno [2, 3-b] indole for applications in bulk heterojunction organic solar cells using DFT, TD-DFT, and 3D-QSPR modeling studies. *New Journal of Chemistry*, 47(2), 812-827.
- Erdal, M. O., Kocyigit, A., and Yildirim, M. (2019). Temperature dependent current-voltage characteristics of Al/TiO₂/n-Si and Al/Cu: TiO₂/n-Si devices. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 103, 104620.
- Erdogdu, M., Atilgan, A., and Erdogdu, Y. (2024). Flavonoid from Hedera helix fruits: A promising new natural sensitizer for DSSCs. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 448, 115288.

- Erdogdu, Y., and Erkoç, S. (2012). Structural and electronic properties of Ti doped aluminum clusters: density functional theory calculations. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 9(6), 837-850.
- Erdoğan, Y., Güllüoğlu, M. T., Yurdakul, Ş., and Dereli, Ö. (2012). DFT simulations, FT-IR, FT-Raman, and FT-NMR spectra of 4-(4-chlorophenyl)-1H-imidazole molecules. *Optics and Spectroscopy*, 113, 23-32.
- Erdogdu, Y., Sağlam, S., and Gulluoglu, M. T. (2015). An investigation on the molecular structure, FT-IR, FT-Raman and NMR spectra of 1-(p-tolylsulfonyl) pyrrole by theoretical and experimental approach. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 146, 88-96.
- Erdogdu, Y., Yurdakul, Ş., Badoglu, S., and Güllüoğlu, M. T. (2019). Electronic [UV–Visible] and vibrational [FT-IR] investigation and NMR spectroscopic analysis of some halogen substituted chromone (6-Fluorochromone, 6-Chlorochromone, 6-Bromochromone). *Journal of Molecular Structure*, 1184, 364-374.
- Erdoğan, M., Atilgan, A., Erdogdu, Y., and Yildiz, A. (2024). Natural dyes extracted from *Ligustrum vulgare*, *Juniperus sabina*, and *Papaver rhoeas* for novel DSSC applications. *Materials Letters*, 358.
- Fessenden, R. J., Fessenden, J. S., and Logue, M. W. (2001). *Organik kimya* (Çev. P. D. Uyar), Ankara. Güneş Kitabevi, 3-4.
- Fleischmann, M., Hendra, P. J., and McQuillan, A. J. (1974). Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chemical Physics Letters*, 26(2), 163–166.
- Foresman, J. B., and Frisch, A. E. (1996). Exploring chemistry with electronic structure methods. Pittsburgh: Gaussian, 115.
- Foster, M. E., and Wong, B. M. (2012). Nonempirically tuned range-separated DFT accurately predicts both fundamental and excitation gaps in DNA and RNA nucleobases. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 8(8), 2682-2687.
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery Jr., J. A., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, O., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., and Fox, D. J. (2016). *Gaussian 16, revision B.01*. Wallingford CT: Gaussian, Inc.

- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery Jr., J. A., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, O., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., and Fox, D. J. (2009). *Gaussian 09. revision C.01*. Wallingford: Gaussian, Inc.
- Gázquez, J. L., Cedillo, A., and Vela, A. (2007). Electrodonating and electroaccepting powers. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(10), 1966–1970.
- Guan, A. Y., Liu, C. L., Sun, X. F., Xie, Y., and Wang, M. A. (2016). Discovery of pyridine-based agrochemicals by using intermediate derivatization methods. *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 24, 342–353.
- Gündüz, B., and Kurban, M. (2018). Photonic, spectroscopic properties and electronic structure of PTCDI-C8 organic nanostructure. *Vibrational Spectroscopy*, 96, 46-51.
- Grewal, A. S., Kumar, K., Redhu, S., & Bhardwaj, S. (2013). Microwave assisted synthesis: A green chemistry approach. *International Research Journal of Pharmaceutical and Applied Sciences*, 3(5), 278-285.
- Haken, H., and Wolf, H. C. (2013). *Molecular physics and elements of quantum chemistry: Introduction to experiments and theory*. Berlin, Heidelberg: Springer Science and Business Media, 27-40.
- Halgren, T. A. (1996). Merck molecular force field. I. Basis, form, scope, parameterization, and performance of MMFF94. *Journal of Computational Chemistry*, 17(5/6), 490.
- Halme, J. (2002). *Dye-sensitized nanostructured and organic photovoltaic cells: technical review and preliminary tests*. M.Sc. Thesis, Helsinki University of Technology, Espoo.
- Hamana, M., Umezawa, B., and Nakasima, S. (1962). Studies on tertiary amine oxides. XIII. reactions of N-(p-dimethylaminophenyl)nitrones having pyridine NOxide, quinoline or its N-Oxide as α -substituent. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 10, 961-968.
- Handayani, S., Budimarwanti, C., & Haryadi, W. (2017). Microwave-assisted organic reactions: eco-friendly synthesis of dibenzylidenecyclohexanone derivatives via crossed aldol condensation. *Indonesian Journal of Chemistry*, 17(2), 336-341.
- Higashino, T., and Imahori, H. (2015). Porphyrins as excellent dyes for dye-sensitized solar cells: recent developments and insights. *Dalton Transactions*, 44(2), 448–463.

- Hilt, G., Janikowski, J., Schwarzer, M., Burghaus, O., Sakow, D., Bröring, M., Drüschler, M., Huber, B., Roling, B., & Harms, K. (2014). Studies of electronic effects of modified pyridine-imine ligands utilized in cobalt-catalyzed meta-selective Diels-Alder reactions. *Journal of Organometallic Chemistry*, 749, 219-223.
- Jensen, F. (2007). *Introduction to computational chemistry*. New York: John Wiley and Sons, 22-93, 192-198, 380-386.
- Joseph, L., Sajan, D., Reshmy, R., Sasi, B. S. A., Erdogan, Y., and Thomas, K. K. (2012). Vibrational spectra, structural conformations, scaled quantum chemical calculations and NBO analysis of 3-acetyl-7-methoxycoumarin. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 99, 234-247. doi:10.1016/j.saa.2012.07.084
- Kalem, E., ve Ağar, E. (2021). Schiff bazlarının biyolojik aktivitesi. *21. Yüzyılda Fen ve Teknik*, 8(16), 57-76.
- Kamil, F., Hubeatir, K. A., Shamel, M., and Al-Amiery, A. A. (2015). Microwave-assisted solvent-free synthesis of new polyimine. *Cogent Chemistry*, 1(1), 1075853.
- Katoh, R., Furube, A., Yoshihara, T., Hara, K., Fujihashi, G., Takano, S., Murata, S., Arakawa, H., and Tachiya, M. (2004). Efficiencies of electron injection from excited N3 dye into nanocrystalline semiconductor (ZrO₂, TiO₂, ZnO, Nb₂O₅, SnO₂, In₂O₃) films. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(15), 4818-4822.
- Kavitha, E., Sundaraganesan, N., and Sebastian, S. (2010). Molecular structure, vibrational spectroscopic and HOMO-LUMO studies of 4-nitroaniline by density functional method. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 48, 20-30.
- Kaya, C. (2008). *İnorganik kimya*. Palme Yayıncılık. Ankara.
- Khan, K. M., Jamil, W., Ambreen, N., Taha, M., Perveen, S., Guillermo, A., and Morales, G. A. (2011). An expeditious synthetic approach towards the synthesis of Bis-Schiff bases (aldazines) using ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21, 1200-1205.
- Khan, E. (2021). Pyridine derivatives as biologically active precursors; organics and selected coordination complexes. *ChemistrySelect*, 6(13), 3041-3064.
- King, G. W. (1964). *Spectroscopy and molecular structure*. New York: Holt Rinehart and Winston Inc., 18-34.
- Kline, C. H., and Turkevich, J. (1944). Catalytic synthesis of pyridine. *Journal of the American Chemical Society*, 66, 1710-1714.
- Koumura, N., Wang, Z. S., Mori, S., Miyashita, M., Suzuki, E., & Hara, K. (2006). Alkyl-functionalized organic dyes for efficient molecular photovoltaics. *Journal of the American Chemical Society*, 128(44), 14256-14257.
- Kulshrestha, A., and Baluja, S. (2010). Microwave promoted synthesis of some schiff bases. *Archives of Applied Science Research*, 2, 221-224.
- Layer, R. W. (1963). The chemistry of imines. *Chemical Reviews*, 63, 489-510.

- Lee, C., Yang, W., and Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review*, 37, 785–789.
- Lee, M. J., Seo, K. D., Song, H. M., Kang, M. S., Eom, Y. K., Kang, H. S., and Kim, H. K. (2011). Novel D- π -A system based on zinc-porphyrin derivatives for highly efficient dye-sensitized solar cells. *Tetrahedron Letters*, 52(30), 3879–3882.
- Li, S., He, J., Jiang, H., Mei, S., Hu, Z., Kong, X., Yang, M., Wu, Y., Zhang, S., and Tan, H. (2021). Comparative studies on the structure–performance relationships of phenothiazine-based organic dyes for dye-sensitized solar cells. *American Chemical Society Omega*, 6(10), 6817–6823.
- Liang, M., and Chen, J. (2013). Arylamine organic dyes for dye-sensitized solar cells. *Chemical Society Reviews*, 42(8), 3453.
- Lu, T., and Chen, F. (2011). Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of Computational Chemistry*, 33(5), 580–592.
- Luo, J., Xu, M., Li, R., Huang, K. W., Jiang, C., Qi, Q., Zeng, W., Zhang, J., Chi, C., Wang, P., and Wu, J. (2013). N-annulated perylene as an efficient electron donor for porphyrin-based dyes: enhanced light-harvesting ability and high-efficiency co(II/III)-based dye-sensitized solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 136(1), 265–272.
- Marinado, T., Nonomura, K., Nissfolk, J., Karlsson, M. K., Hagberg, D. P., Sun, L., Mori, S., & Hagfeldt, A. (2009). How the nature of triphenylamine-polyene dyes in dye-sensitized solar cells affects the open-circuit voltage and electron lifetimes. *Langmuir*, 26(4), 2592-2598.
- Masolo, E., (2014). *Design, synthesis and investigation of the photosensitive properties of mesoporous titania powders and donor-acceptor chromophores*. PhD Thesis, University of Sassari, Department of Chemistry and Pharmacy, Italy. 7-12.
- Meng, S., Kaxiras, E., Nazeeruddin, M. K., and Grätzel, M. (2011). Design of dye acceptors for photovoltaics from first-principles calculations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(18), 9276–9282.
- Morris, G. M., Goodwill, D. S., Halliday, R. S., Huey, R., Hart, W., Belew, R. K., & Olson, A. J. (1998). Automated docking using a Lamarckian genetic algorithm and an empirical binding free energy function. *Journal of Computational Chemistry*, 19(14), 1639–1662.
- Nalwa, H. S. (2001). *Handbook of advanced electronic and photonic materials and devices: Semiconductor devices*. Academic Press.
- Nazeeruddin, M. K., Péchy, P., Renouard, T., Zakeeruddin, S. M., Humphry-Baker, R., Comte, P., Liska, P., Cevey, L., Costa, E., Shklover, V., Spiccia, L., Deacon, G. B., and Grätzel, M. (2001). Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline tio₂-based solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 123(8), 1613–1624.

- NCCLS (2000). *Performance standards for antimicrobial susceptibility testing: 10th Informational supplement* (Aerobic Dilution, MIC Testing Supplemental Tables. NCCLS document M100-S10(M7), supplement to NCCLS document M7-A5 (MIC testing).
- NCCLS (2003). *Performance Standards for Antimicrobial Susceptibility Testing:13th Informational Supplement* (Disk Diffusion Supplemental Tables). NCCLS document M100-S13 (M2), supplement to NCCLS document M2-A8 (disk diffusion).
- Nicksonsebastin, D., Pounraj, P., and Prasath, M. (2022). Donor functionalized perylene and different π -spacer based sensitizers for dye-sensitized solar cell applications — a theoretical approach. *Journal of Molecular Modeling*, 28(4), 102.
- O'Regan, B., and Grätzel, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 353, 737–740.
- Ooyama, Y., Inoue, S., Asada, R., Ito, G., Kushimoto, K., Komaguchi, K., Imae, I., and Harima, Y. (2009). Dye-sensitized solar cells based on a novel fluorescent dye with a pyridine ring and a pyridinium dye with the pyridinium ring forming strong interactions with nanocrystalline TiO₂ films. *European Journal of Organic Chemistry*, 1, 92–100.
- Ooyama, Y., Sato, T., Harima, Y., & Ohshita, J. (2014). Development of a D- π -A dye with benzothienopyridine as the electron-withdrawing anchoring group for dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014,2, 3293-3296
- Ölmez, H., & Yılmaz, V. T. (2008). *Anorganik kimya: Temel kavramlar*. Marmara Kitap Merkezi Yayın ve Dağıtım Limited Şirketi.213-230.
- Özkar, S., Tunalı, N. K., & Gürkan, P. (1999). *Anorganik kimya*. Gazi Kitabevi.
- Parashar, P. P. (2018). Introductory chapter. In *Pyridine*.
- Pearson, R. G. (1988). Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry. *Inorganic Chemistry*, 27(4), 734–740.
- Pfeiffer, P., Breith, E., Lubbe, E., & Tsumaki, T. (1933). Tricyclische Orthokondensierte Nebenvalenzringe. *Annalen der Chemie*, 503, 84-127.
- Pir, H. (2013). *Bazı piridin ve pirimidin bileşiklerinin geometrik, elektronik ve spektroskopik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi*. Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 1-5.
- Priscilla, J., Dhas, D. A., Joe, I. H., and Balachandran, S. (2021). Spectroscopic, quantum chemical, hydrogen bonding, reduced density gradient analysis and antiinflammatory activity study on piper amide alkaloid piperine and wisanine. *Journal of Molecular Structure*, 1225, 129146.
- Razavi, R., Kaya, S., Zahedifar, M., and Ahmadi, S. A. (2021). Simulation and surface topology of activity of pyrazoloquinoline derivatives as corrosion inhibitor on the copper surfaces. *Scientific Reports*, 11(1), 12223.

- Ren, Y., Zhang, D., Suo, J., Cao, Y., Eickemeyer, F. T., Vlachopoulos, N., Zakeeruddin, S. M., Hagfeldt, A., and Grätzel, M. (2022). Hydroxamic acid pre-adsorption raises the efficiency of cosensitized solar cells. *Nature*, 613(7942), 60–65.
- Saltan, G. M. (2018). *Karışım heteroeklem güneş pilleri için modifiye edilmiş bazı doğal-küçük moleküllü boyaların sentezi ve optiksel özelliklerinin incelenmesi*. Doktora Tezi, Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa, 33-40.
- Sarıkaya, E. K., Bahçeli, S., Varkal, D., and Dereli, O. (2017). FT-IR, micro-Raman and UV–vis spectroscopic and quantum chemical calculation studies on the 6-chloro-4-hydroxy-3-phenyl pyridazine compound. *Journal of Molecular Structure*, 1141, 44-52.
- Schiff, H. (1864). Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Pisa: Eine neue Reihe organischer Basen. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 131(1), 118-119.
- Seçkin, T., Köytepe, S., Demir, S., Özdemir, İ., & Çetinkaya, B. (2003). Novel type of metal-containing polyimides for the Heck and Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions as highly active catalysts. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 13(4), 223-235.
- Shamim, S., Murtaza, S., and Nazar, M. F. (2016). Synthesis of schiff bases of pyridine-4-carbaldehyde and their antioxidant and DNA binding studies. *Journal of Chemical Society of Pakistan*, 38, 494-503.
- Shntaif, A. H., and Rashid, Z. M. (2016). The synthesis of schiff bases under microwave irradiation: review. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Science*, 9, 1066-1068.
- Silva, C. M. D., Silva, D. L. D., Modolo, L. V., Alves, B. B., Resende, M. A. D., Martins, C. V. B., and Fatima, A. D. (2011). Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities. *Journal of Advanced Research*, 2, 1-8.
- Skoog, D.A., Holler, F.J. and Crouch, S.R. (2017). *Principal of instrumental analysis* (7th ed.). New York: Sunder College Publisher, 21-25.
- Soyarslan, K. (2021). CN (N=20, 24, 26, 28, 30, 32, 34, 36 ve 38) fullerlerinin yapısal ve bazı elektronik özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi. Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Ana Bilim Dalı.
- Spartan 08. (2008). Wavefunction Inc., Irvine, CA 92612. https://downloads.wavefun.com/Spartan08Manual_New.pdf
- Sridhar, S. K., Saravanan, M., & Ramesh, A. (2001). Synthesis and antibacterial screening of hydrazones, Schiff and Mannich bases of isatin derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 36(8), 615-625.
- Şamlı, S., Dişli, A., Erdogdu, Y., Marchewka, M. K., and Kanagathara, N. (2015). Synthesis, characterization and theoretical studies of 5-(benzylthio)-1-cylopentyl-1H-tetrazole. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 135, 1011-1018.

Internet: The Columbia Encyclopedia, sixth ed. (2006). C2006, Columbia University res.
Web: <http://www.encyclopedia.com/html/p/pyridine.asp>, 10.05.2024.

Turnell, G. (1972). *Infrared and raman spectra of crystals*. New York: Academic Press, 23-35.

Valcárcel Cases, M., López-Lorente, Á. I., and López-Jiménez, M. Á. (2018). *Foundations of analytical chemistry: A teaching-learning approach* (First Edition). Berlin: Springer International Publishing, 67-75.

Venkatesan, K., Satyanarayana, V. S. V., and Sivakumar, A. (2011). Ultrasonic assisted synthesis of naphthalene substituted schiff base derivatives and their antioxidant activity studies. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 58, 583-589.

Wang, Z., Cui, Y., Hara, K., Dan-oh, Y., Kasada, C., and Shinpo, A. (2007). A high-light-harvesting-efficiency coumarin dye for stable dye-sensitized solar cells. *Advanced Materials*, 19(8), 1138-1141.

Wei, L., Tan, W., Zhang, J., Mi, Y., Dong, F., Li, Q., & Guo, Z. (2019). Synthesis, characterization, and antifungal activity of Schiff bases of inulin bearing pyridine ring. *Polymers*, 11(2), 371.

Wenger, S., Bouit, P. A., Chen, Q., Teuscher, J., Censo, D. D., Humphry-Baker, R., Moser, J. E., Delgado, J. L., Martin, N., Zakeeruddin, S. M., and Grätzel, M. (2010). Efficient electron transfer and sensitizer regeneration in stable π -extended tetrathiafulvalene-sensitized solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 132(14), 5164-5169.

Whiffen, D. H. (1971). *Spectroscopy* (Second edition). London: Longman, 138-140.

Woodward, L. A. (1972). *Introduction to the theory of molecular vibrations and vibrational spectroscopy*. New York: Clarendon Press, 150-155.

Xia, L., Zhang, Y., Zhang, J., Lin, S., Zhang, K., Tian, H., Dong, Y., & Xu, H. (2020). Identification of novel thiazolo[5,4-b]pyridine derivatives as potent phosphoinositide 3-kinase inhibitors. *Molecules*, 25(20), 4630.

Xie, Y., Tang, Y., Wu, W., Wang, Y., Liu, J., Li, X., Tian, H., and Zhu, W. H. (2015). Porphyrin cosensitization for a photovoltaic efficiency of 11.5%: A record for non-ruthenium solar cells based on iodine electrolyte. *Journal of the American Chemical Society*, 137(44), 14055-14058.

Yanai, T., Tew, D. P., and Handy, N. C. (2004). A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chemical Physics Letters*, 393(1-3), 51-57.

Yang, Z., & Sun, P. (2006). Compare of three ways of synthesis of simple Schiff base. *Molbank*, M514.

Yilmaz, M., Aydin, B., Dogan, O., and Dereli, O. (2017). Molecular structure and spectral investigations of 3,5-Di-tert-butyl-o-benzoquinone. *Journal of Molecular Structure*, 1128, 345-354.

- Yılmaz, Ö. (2015). *1,3-Dialkil-2-Arilbenzimidazolyum tuzlarının mikrodalga ve klasik ısıtma yöntemleri kullanılarak sentezi ve özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek lisans tezi. Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- Yurdakul, Ş. (2010). *Spektroskopi ve grup teorisinin temelleri: Ders notları*. Ankara: Gazi Kitabevi, 21-28.
- Zangade, S., & Patil, P. (2019). A review on solvent-free methods in organic synthesis. *Current Organic Chemistry*, 23, 2295-2318.
- Zeng, W., Cao, Y., Bai, Y., Wang, Y., Shi, Y., Zhang, M., Wang, F., Pan, C., Wang, P. (2010). Efficient dye-sensitized solar cells with an organic photosensitizer featuring orderly conjugated ethylenedioxythiophene and dithienosilole blocks. *Chemistry of Materials*, 22(5), 1915–1925.
- Zhang, S., Yang, X., Numata, Y., Han, L. (2013). Highly efficient dye-sensitized solar cells: progress and future challenges. *Energy Environmental Science*, 6(5), 1443.
- Zhao, Y., Truhlar, D. G. (2007). 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 functionals. *Theoretical Chemistry Accounts*, 120(1–3), 215–241.
- Zheng, J. W., & Ma, L. (2015). Silver(I) complexes of 2,4-dihydroxybenzaldehyde-amino acid Schiff bases: Novel noncompetitive alpha-glucosidase inhibitors. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 25(10), 2156-2161.
- Zheng, L., Cao, Q., Wang, J., Chai, Z., Cai, G., Ma, Z., Han, H., Li, Q., Li, Z., Chen, H. (2017). Novel D–A– π –A-Type organic dyes containing a ladderlike dithienocyclopentacarbazole donor for effective dye-sensitized solar cells. *American Chemical Society Omega*, 2(10), 7048–7056.
- Zhou, G., Pschirer, N., Schöneboom, J. C., Eickemeyer, F., Baumgarten, M., Müllen, K. (2008). Ladder-type pentaphenylene dyes for dye-sensitized solar cells. *Chemistry of Materials*, 20(5), 1808–1815.





Gazili olmak ayrıcalıktır