

T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ  
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ  
(DFT) İLE BAZI FTALOSİYANİN  
TÜREVLERİNİN TİTREŞİM  
SPEKTRUMLARININ İNCELENMESİ VE  
UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERLE (UOB)  
ETKİLEŞİMİNİN AYDINLATILMASI**

Ömer Faruk EMİRİK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE

2011



T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ  
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ  
(DFT) İLE BAZI FTALOSİYANİN  
TÜREVLERİNİN TİTREŞİM  
SPEKTRUMLARININ İNCELENMESİ VE  
UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERLE (UOB)  
ETKİLEŞİMİNİN AYDINLATILMASI**

Ömer Faruk EMİRİK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI

Doç. Dr. Hatice CAN

GEBZE 2011

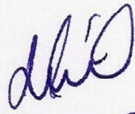


## YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve ..... sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 17.08.2011 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Ömer Faruk Emirik'in tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

### JÜRİ

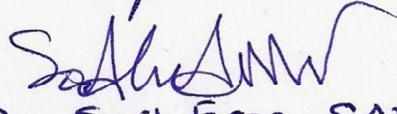
ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) :  Doç. Dr. Hatice CAN

ÜYE

 Prof. Dr. Ayşe Gül Gürek

ÜYE

 Prof. Dr. Sait Eren SAN

### ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ...../...../20... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

## ÖZET

**TEZ BAŞLIĞI:** YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ (DFT) İLE BAZI FTALOSİYANİN TÜREVLERİNİN TİTREŞİM SPEKTRUMLARININ İNCELENMESİ VE UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERLE (UOB) ETKİLEŞİMİNİN AYDINLATILMASI

**YAZAR ADI:** Ömer Faruk EMİRİK

Ftalosiyanın ve türevleri sahip oldukları aromatik ve yüksek simetrik yapılarından dolayı çok kararlı moleküllerdir. Bu kararlı yapılarından dolayı da ftalosiyaninler gaz sensörlerinde algılayıcı film olarak kullanılmaktadırlar. Bu moleküllerin aromatik halkalarındaki yoğun elektron bulutu, onların algılanacak olan moleküller ile kuvvetli bir dipolar çekim kuvvetleri ile etkileşmelerine yol açar. Analit molekülleri bu çekim kuvvetleri ile sensör tabakası yüzeyine adsorbe olurlar.

Ftalosiyanın molekülünün üç farklı kompleksi ile farklı fizikokimyasal özelliklere sahip altı uçucu organik bileşik (UOB) farklı bölgelerden etkileştirmiştir. Bu etkileşimler kuantum kimyasal hesaplama metotlarıyla incelenip adsorpsiyon mekanizmaları aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Bu amaç doğrultusunda önce ftalosiyanın moleküllerinin ve UOB'lerin geometrik optimizasyonu DFT metodu yapılmış ve en düşük enerjili halleri elde edilmiştir. Optimize olmuş yapıların bağ açıları ve bağ uzunlukları x-ray sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Daha sonra optimize olmuş ftalosiyanınların titreşim spektrumları hesaplanarak deneysel FT-IR verileri ile karşılaştırılmıştır. UOB'ler ftalosiyanınler üzerinden seçilen yedi farklı bölgeden aynı konumda ve mesafede etkileştirilerek, bağlanma enerjisi ve dipol moment değişimleri hesaplanmıştır.

Bu verileri desteklemek için hesaplanan etkileşimler laboratuvar ortamında gerçekleştirilerek etkileşim anında FT-IR spektrumları alınmıştır ve ftalosiyanın moleküllerinin karakteristik piklerindeki değişimler belirlenmiştir.

Bu hesaplamalardan elde edilen veriler ve spektral veriler karşılaştırılarak algılamının hangi bölgeden veya bölgelerden olduğu tespit edilmeye çalışılmıştır.

## SUMMARY

**THESIS TITLE:** RESEARCHING ON VIBRATION SPECTRUM OF SOME PHTHALOCYANINE AND ILLUMINATION OF THEIR INTERACTION WITH VOLATILE ORGANIC COMPOUND (VOC) WITH DENSITY FONCTIONAL THEORY (DFT)

**WRITER NAME:** Ömer Faruk EMİRİK

Phthalocyanines have aromatic and high symmetric structure, chemical inert and thermal stability. Because of these properties of phthalocyanines, they can be used as sensitive material on the gas sensors. There are powerful dipol-dipol interactions between Pc and VOCs because of intense electron cloud in the aromatic ring of Pc molecules. Thus VOC molecules can be adsorbed on the Pc film.

Six VOCs which owned different physical properties were interacted with three Pc complexes. These interactions were calculated with quantum chemical methods and endeavored to illuminate absorption mechanism.

For this purpose, there are performed geometric optimizations with DFT method for obtain the minimum-energy structures of Pc and VOC molecules. Bond lengths and bond angles which obtained from geometric optimization result were compared with experimental x-ray data in literature.

VOC molecules were interacted on seven different regions of Pc molecules. Single point energy, binding energy, dipole moment change values were calculated.

FT-IR spectra of the Pc-VOC interactions that performed under laboratory conditions were obtained on ATR crystal. Then, changing on the characteristic absorption frequencies of phthalocyanines were analyzed. Theoretical and experimental data were compared with each other for finding sensing area or areas.

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin tüm aşamalarında yardımcı olan, çalışmam süresince hiçbir fedakârlığı esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım değerli hocam Doç. Dr. Hatice CAN'a,

109M212 numaralı TÜBİTAK projesinin bir parçası olan bu tezde maddi ve akademik olarak desteğini aldığım TÜBİTAK'a, başta proje yürütücüsü Dr. Serpil HARBECK ve çalışma arkadaşlarım İsmail DÜLGER ve Erdem ŞENNİK olmak üzere maddi ve manevi emeği geçen tüm proje çalışanlarına,

Lisans ve yüksek lisans hayatım boyunca her zaman desteğini gördüğüm abim Mustafa EMİRİK'e ve arkadaşım Hamdi YILDIZ'a teşekkürü bir borç bilirim.

# İÇİNDEKİLER TABLOSU

<b>Başlık</b>	<b>Sayfa</b>
ÖZET	III
SUMMARY	IV
TEŞEKKÜR	V
İÇİNDEKİLER TABLOSU	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	IX
TABLolar DİZİNİ	XI
GRAFİKLER DİZİNİ	XII
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1 Ftalosiyanimler	1
1.1.1 Ftalosiyanimlerin Keşfi	1
1.1.2 Ftalosiyanimlerin Yapısı	2
1.1.3 Ftalosiyanimlerin Adlandırılması	3
1.1.4 Ftalosiyanimlerin Genel Özellikleri	4
1.1.5 Ftalosiyanimlerin Kullanım alanları	5
1.1.5.1. Boya Pigmenti Olarak Kullanımı	5
1.1.5.2 Katalizör Olarak Kullanımı	5
1.1.5.3 Fotodinamik Terapide kullanımı	6
1.1.5.4 Langmuir-Blodgett Filmlerinin Hazırlanmasında	6
1.1.5.5 Optik Veri Depolama	7
1.1.5.6 Alan Etkili Transistörler (FET) Olarak Kullanımını	7
1.1.5.7 Gaz Sensörü Olarak Kullanımını	8
1.2 Sensörler	8



1.2.1 Sensörlerin Sınıflandırılması	8
1.2.2 Gaz Sensörleri	9
1.2.2.1 Bir Gaz Sensörünün Sahip Olması Gereken Özellikler	9
1.2.2.2 Gaz Sensörü Çeşitleri	10
1.2.3 Ftalosiyanınların Gaz Sensörü Uygulamaları	10
1.2.3.1 Yarı İletken Gaz Sensörleri	11
1.2.3.2 Kimyasal Alan Etkili Transistörler (ChemFET)	12
1.2.3.3 Yüzey Akustik Dalga Sensörleri (SAW)	13
1.2.3.4 Kuvatz Kristal Mikrobalans Sensörler (QCM)	13
1.3 Hesapsal Kimya	14
1.3.1 Moleküler Mekanik Yöntemler (MM)	15
1.3.2 Kuantum Mekaniksel Yöntemler (QM)	16
1.3.3 Yarı Deneysel Yöntemler (Semi-Empirical)	17
1.3.4 Ab-initio Yöntemler	18
1.3.5 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)	19
1.4 Çalışmanın Literatürdeki Yeri	21
2. ÇALIŞMANIN AMACI	23
3. METOT	24
3.1 Hesapsal Metot	24
3.2 Deneysel Metot	25
3.2.1 Gaz Karıştırma Sistemi	26
3.2.2 Sensör ve FT-IR Hücresi	27
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	29
4.1. Molekülerin Geometrik Optimizasyonları	29
4.2 İnfrared Spektrumlarının Hesaplanması	36

4.3 Etkileşim Enerjileri	38
4.4 Dipol Moment Hesaplamaları	44
4.6. Deneysel FT-IR Spektrumları	47
4.6.1 Asetonitril Etkileşimi	49
4.6.2 Diklorometan(DCM) Etkileşimi	51
4.6.3 Metanol Etkileşimi	52
4.6.4 Oktan Etkileşimi	54
4.6.5 1,2,4-Triklorobenzen (TKB) Etkileşimi	55
4.6.6 Trikloroetilen (TKE) Etkileşimi	57
5. SONUÇ	59
KAYNAKLAR DİZİNİ	61
ÖZGEÇMİŞ	64

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 (a) ftalosiyanın halkası, (b) porfirin halkası	2
1.2 Ftalosiyanın moleküllerinin genel isimlendirme şeması	3
1.3 Sensörlerin genel işleyiş şeması	8
1.4 ChemFET sensörlerinin genel yapısı	12
1.5 Hesapsal kimyada kullanılan metotlar.	15
3.1: Kullanılan ftalosiyanın molekülünün açık yapısı	24
3.2: Gaz karıştırma sistemi genel görüntüsü.	26
3.3: Sensör hücresi genel görüntü.	27
3.4: FT-IR raman hücresine eklenen üst kısmının genel görünüşü.	28
4.1 H <sub>2</sub> Pc molekülünün optimize edilmiş yapısı.	30
4.2 NiPc molekülünün optimize edilmiş yapısı.	31
4.3 CoPc molekülünün optimize edilmiş yapısı.	32
4.4 Etkileşimleri incelenen UOB'lerin optimize yapıları.	33
4.5: Metalli ftalosiyanın atomlarının numaralandırılması.	34
4.6 Metal 1 etkileşimi; Metal bölgesi üzerinde dik konumdaki diklorometan (DCM) etkileşimi.	39
4.7 Metal 2 etkileşimi; Metal bölgesi üzerinde paralel konumdaki diklorometan (DCM) etkileşimi.	39
4.8 Pi etkileşimi; Konjuge $\pi$ elektronlara sahip izoindol halkasının merkezinde paralel konumdaki DCM etkileşimi	40

- 4.9** Yan grup 1 etkileşimi; Yan grubun ftalosiyanine bağlandığı ilk karbon üzerinde dik konumdaki diklorometan (DCM) etkileşimi. 40
- 4.10** Yan grup 2 etkileşimi; Yan grubun ftalosiyanine bağlanan ilk atomu olan oksijen üzerinde dik konumdaki diklorometan (DCM) etkileşimi. 41
- 4.11** Yan grup 3 etkileşimi; Yan grubun ftalosiyanine bağlanan ilk atomu olan oksijenin her iki yanındaki karbonlar üzerinde paralel konumdaki diklorometan (DCM) etkileşimi. 41
- 4.12** Yan grup 4 etkileşimi; Yan grubun son iki karbonuna bağlı flor atomları üzerinde paralel konumdaki diklorometan (DCM) etkileşimi. 42

## TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
<b>1.1:</b> DFT metodunda kullanılan fonksiyoneller.	20
<b>4.1:</b> H <sub>2</sub> Pc molekülünün LDA/DZ metodu ile yapılan hesaplamalarından ve deneysel x-ray verilerinden elde edilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları.	34
<b>4.2:</b> NiPc molekülünün LDA/DZ metodu ile yapılan hesaplamalarından ve deneysel x-ray verilerinden elde edilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları.	35
<b>4.3:</b> CoPc molekülünün LDA/DZ metodu ile yapılan hesaplamalarından ve deneysel x-ray verilerinden elde edilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları.	36
<b>4.4:</b> H <sub>2</sub> Pc ve NiPc bileşiklerinin LDA/DZ metodu kullanılarak hesaplanan ve FT-IR spektumundan elde edilen titreşim spektrumları.	37
<b>4.6:</b> NiPc bileşiğinin UOB'lere etkileşiminin Gaussian09 programı B3LYP/LANL2DZ metodu ile hesaplanmış enerji değerleri.	43
<b>4.7:</b> CoPc bileşiğinin UOB'lere etkileşiminin Gaussian09 programı B3LYP/LANL2DZ metodu ile hesaplanmış enerji değerleri.	43
<b>4.8:</b> Ftalosiyanınların ve UOB'lerin serbest haldeki dipol momentleri.	44
<b>4.9:</b> H <sub>2</sub> Pc bileşiğinin UOB'lere etkileşiminin Gaussian09 programı B3LYP/LANL2DZ metodu ile hesaplanmış dipol moment değişimleri.	45
<b>4.10:</b> NiPc bileşiğinin UOB'lere etkileşiminin Gaussian09 programı B3LYP/LANL2DZ metodu ile hesaplanmış dipol moment değişimleri.	45
<b>4.11:</b> CoPc bileşiğinin UOB'lere etkileşiminin Gaussian09 programı B3LYP/LANL2DZ metodu ile hesaplanmış dipol moment değişimleri.	46
<b>4.12:</b> ATR kristaline kaplanan ftalosiyanınların FT-IR spektrumlarının analizi.[38-40]	47

## GRAFİKLER DİZİNİ

### Grafik

### Sayfa

**4.1** Kuru azot atmosferinde alınmış ATR FT-IR spektrumu (üst). Kuru azot atmosferinde alınan ve kuru azot ile beraber 9480 ppm asetonytril geçerken alınan ATR FT-IR spektrumlarının farkı (alt). 50

**4.2** Kuru azot atmosferinde alınmış ATR FT-IR spektrumu (üst). Kuru azot atmosferinde alınan ve kuru azot ile beraber 56500 ppm DCM geçerken alınan ATR FT-IR spektrumlarının farkı (alt). 51

**4.3** Kuru azot atmosferinde alınmış ATR FT-IR spektrumu (üst). Kuru azot atmosferinde alınan ve kuru azot ile beraber 10000 ppm metanol geçerken alınan ATR FT-IR spektrumlarının farkı (alt). 53

**4.4** Kuru azot atmosferinde alınmış ATR FT-IR spektrumu (üst). Kuru azot atmosferinde alınan ve kuru azot ile beraber 4054 ppm oktan geçerken alınan ATR FT-IR spektrumlarının farkı (alt). 54

**4.5** Kuru azot atmosferinde alınmış ATR FT-IR spektrumu (üst). Kuru azot atmosferinde alınan ve kuru azot ile beraber 200 ppm TKB geçerken alınan ATR FT-IR spektrumlarının farkı (alt). 56

**4.6** Kuru azot atmosferinde alınmış ATR FT-IR spektrumu (üst). Kuru azot atmosferinde alınan ve kuru azot ile beraber 7878 ppm TKE geçerken alınan ATR FT-IR spektrumlarının farkı (alt) 57

# 1. GENEL BİLGİLER

## 1.1 Ftalosiyeninler

### 1.1.1 Ftalosiyeninlerin Keşfi

Ftalosiyenin ilk kez 1907 yılında Londra'daki South Metropolitan Gas Company şirketinde çalışan Braun ve Tcherniac tarafından ftalimid ve asetik anhidritten yüksek sıcaklıkta o-siyanobenzamid üretimi sırasında mavi renkli bir yan ürün olarak ortaya çıkması sonucu tesadüfen bulunmuştur[1]. 1927 yılında Fribourg Üniversitesinden Van der Weid ve Diesbach, bakır siyanür ile orto-brom benzeni piridin içerisinde ısıtırlarken %23 verimle mavi renkli bir madde olarak elde etmişlerdir. Bu yan ürünlerden 1907 yılında elde edilenin metallsiz, 1927 yılında elde edilenin ise Bakır (II) ftalosiyenin olduğu daha sonraları anlaşılmıştır.

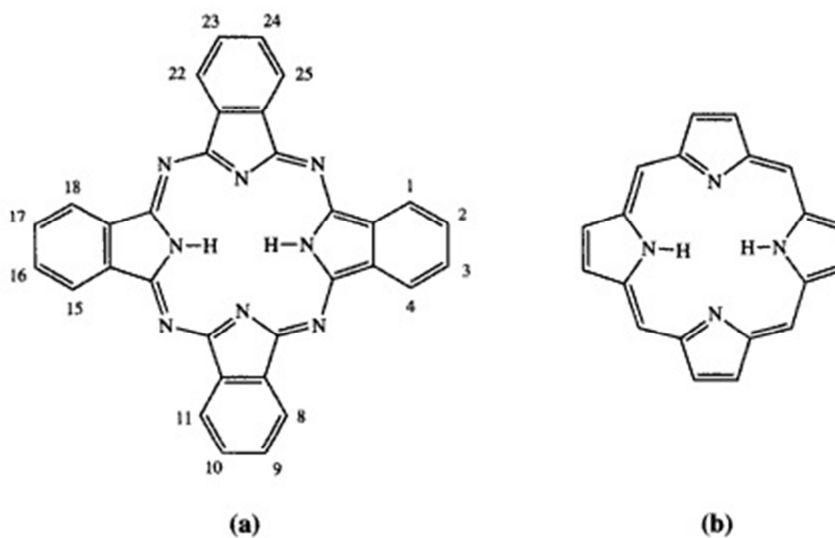
1928 yılında Scottish Dyes Ltd. şirketi Grangemounth tesislerinde içi cam kaplamamalı bir reaktörde, ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimid sentezi yaparken mavi renkli bir çökelti oluştuğu görülmüştür. Bunun sebebini araştıran Dunsworth ve Drescher reaktördeki bir çatlaktan sızan reaktiflerin reaktör çeperindeki demir metali ile renkli bir kompleks oluşturduğunu bulmuşlardır. Çalışmalar sonucunda ftalosiyenin bileşiklerine ilk patent Dandridge, Drescher ve Thomas tarafından alınmıştır ve yapılan çalışmalar 1929 yılında yayınlanmış ve yine bu kişiler tarafından patenti alınmıştır[2].

Ftalosiyenin molekülünün merkezindeki hidrojenler yerine o boşluğa sığabilecek büyüklükte metaller koordine kovalent bağlarla yerleştirilebilmektedir. Bu metalli ftalosiyenin moleküllerinin pigment olarak değerlendirilmeleri yanında gaz sensör, sıvı kristal, enerji dönüşümü, elektrofotografi, optik veri toplanması, lazer teknolojisi gibi pek çok uygulama alanları bulunmaktadır. Ayrıca gösterdikleri

yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonu nedeniyle ftalosiyaninler teorik kimyacılar için önemli bir ilgi alanı oluşturmaktadır[3].

### 1.1.2 Ftalosiyaninlerin Yapısı

Ftalosiyanin (Pc) olarak adlandırılan makrosiklik bileşiğin yapısı ilk defa Linstead ve arkadaşları tarafından 1929 yılında aydınlatılmış ve ismi Yunanca kaya yağı anlamına gelen “naphtha” ve mavi anlamına gelen “cyanine” sözcüklerinin birleşimiyle “Phthalocyanine” olarak türetilmiştir. Linstead ve arkadaşları yaptıkları çalışmalar neticesinde ftalosiyaninlerin  $D_{2h}$  simetrisinde düzlemsel makrosiklik yapılar olduğu tespit edilmiştir[4].



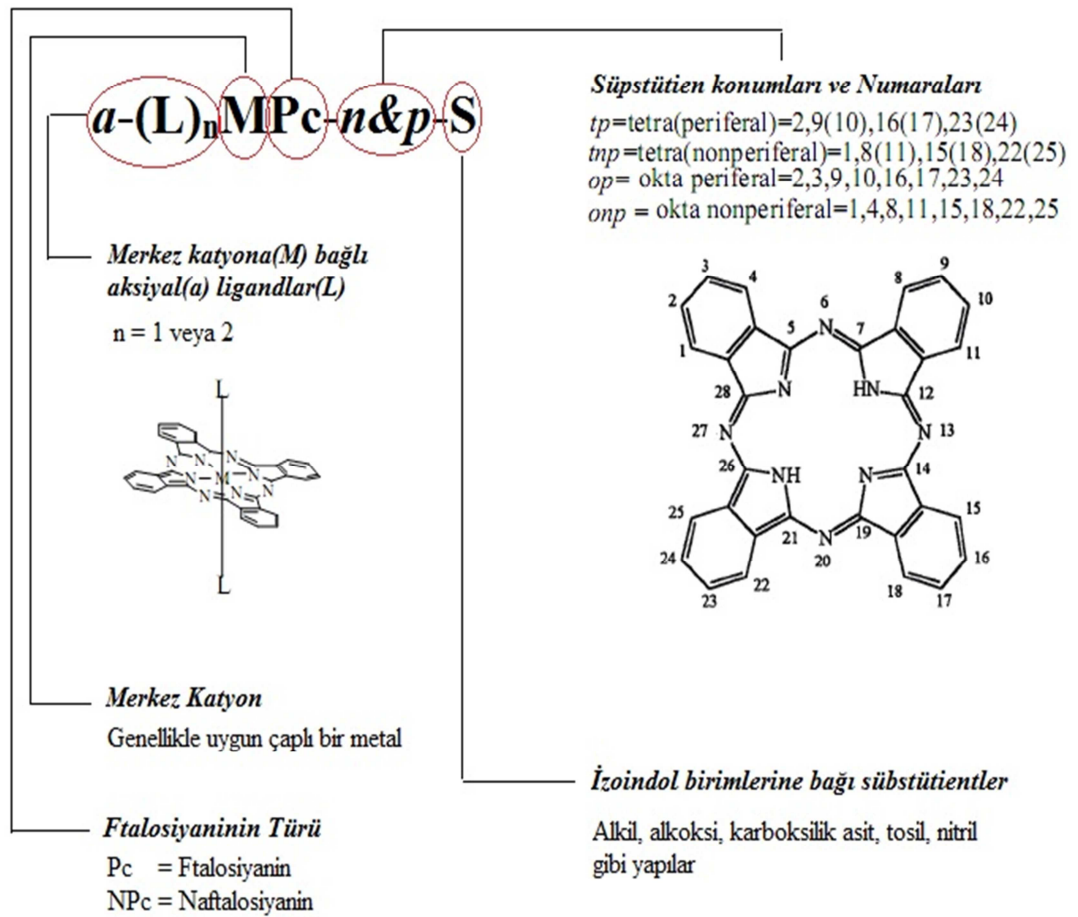
**Şekil 1.1** (a) ftalosiyanin halkası, (b) porfirin halkası

Ftalosiyaninler yapısal olarak porfirine benzemektedirler. Bu iki makrosiklik yapı arasındaki fark dördü çemberi tamamlayan halkalı yapıların arasındaki köprüde ortaya çıkar. Porfirin dört pirol biriminin birbirlerine metil köprüsü üzerinden bağlanması ile oluşur, ftalosiyanin de ise izoindol birimlerinin azo azotları üzerinden bir bağlanma söz konusudur[5].



### 1.1.3 Ftalosiyeninlerin Adlandırılması

Ftalosiyenler merkezlerinde bulunan katyona, yan grupların izoindol üzerinden bağlanma türüne ve bağlı olan yan grup türüne ve sayısına göre farklı şekillerde isimlendirilebilir. Bu durumda karışıklığı önlemek için aşağıdaki isimlendirme şeması bilim çevrelerince kabul edilip uygulanmıştır.[2]



Şekil 1.2 Ftalosiyenin moleküllerinin genel isimlendirme şeması

### 1.1.4 Ftalosiyeninlerin Genel Özellikleri

- Ftalosiyeninler kimyasal ve termik açıdan oldukça yüksek kararlılığa sahiptir. Açık havada 500 °C'ye kadar bozulmaya uğramazlar. Vakum ortamında ise metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900 °C'ye kadar dayanabilir.
- Kuvvetli asitlere ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Sadece kuvvetli oksidantları etkisiyle makrosiklik yapı açılarak ftalik asit veya ftalimide dönüşür.
- Ftalosiyenin molekülünün periferik konumlarına çeşitli süstitüentlerin ve makrohalkanın koordinasyon boşluğuna değişik metallerin eklenmesiyle fiziksel özelliklerinin ve çözünürlüklerinin değiştirilmesi mümkündür.
- Neredeyse bilinen bütün metallerle karalı metal kompleksler oluşturulabilir. Merkezdeki metal atomunun ftalosiyeninlerin fizikokimyasal özellikleri üzerinde önemli bir etkisi vardır. Aynı etki farklı konumlarda bağlanabilecek yan gruplarda da gözlenir.
- Kristallendirme ve süblimleştirme özellikleri iyidir. Böylece, yüksek saflıkta ürünler elde edilebilir.
- Makrosiklik halkadaki  $(4n+2)$  kuralına uyan 18  $\pi$  elektron sistemi sayesinde morötesi (UV) spektrumunda 400–700 nm arasında şiddetli bir absorpsiyon gözlenir.
- Suda çözünürlüğünün az olması, yüksek kararlılığa sahip olması ve eklenen metale göre mavi ve yeşil arasında değişik tonlarda görünmesi ftalosiyeninleri iyi bir boya pigmenti yapar.

## **1.1.5 Ftalosiyeninlerin Kullanım alanları**

### **1.1.5.1. Boya Pigmenti Olarak Kullanımı**

Ftalosiyeninlerin keşfedildiği yıllarında Imperial Chemical Industries çalışanları, bu maddelerin pigment özelliklerinin son derece iyi olduğunu görmüşlerdir ve Monastral Blue (Manastır Mavisı) ticari adıyla bakır ftalosiyenin ilk kez 1935 yılında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır. Sülfürik asitten yeniden çöktürmeyle küçük  $\alpha$ -tipi tanecikler üretilerek CuPc pigmentinin parlaklığı arttırılmıştır. Bu taneciklerin daha büyük ve daha mat  $\beta$ -tipi taneciklere dönüşmesini önlemek üzere kararlılık sağlayıcı halojenlenmiş ftalosiyeninler kullanılmıştır. Daha sonraları sülfolanmış ftalosiyeninler sentezlenerek suda çözünen, tekstil sektöründe kullanılabilir dayanıklı boyalar bulunmuştur.[2]

İlk elde edildikleri dönemde önemli bir pigment maddesi olan ftalosiyeninler bu günde aynı amaç için kullanılabilir. Merkezlerindeki metale göre mavi ve yeşil arasındaki farklı tonlarda renklere sahip olmaları, tekstil, mürekkep endüstrileri için önemli bir pigment kaynağı olmasını sağlamıştır.[6]

### **1.1.5.2 Katalizör Olarak Kullanımı**

Ftalosiyeninler merkezlerinde kare düzlem yapıdaki redoks aktif metal iyonları bulundurmaları sebebiyle pek çok reaksiyonda katalizör olarak kullanılmaktadırlar. Özellikle metali ftalosiyeninlerin katalizör olarak kullanımlarında, reaksiyonlarda katı halde kullanılıyor ise kullanılan bu ftalosiyenin katalizörün geri kazanımı ve geri dönüşümünün kolay olması nedeniyle tercih edilirler.[7]

### **1.1.5.3 Fotodinamik Terapide kullanımı**

Fotodinamik tedavi, tümör kontrolü ve iyileştirilmesinde çok yeni ve umut verici bir yöntemdir. Bu yöntemde ftalosiyanın kompleksleri fotosensör olarak kullanılabilir[8, 9]. En kullanışlı ftalosiyonin kompleksleri ise merkez atom olarak çinko, silikon veya alüminyum içeren yapılardır[10]. Fotosensör maddenin tümörlü doku üzerine yerleşmesi ve oksijenli ortamda lazer ışınıyla aktif hale getirilmesi sonucu oluşan singlet oksijen tümörlü dokuyu yok eder. Temel halde oksijen spinleri aynı yönde iki elektron taşımaktayken uyarıldığında oluşan singlet oksijen farklı yönlerde iki elektron bulundurur ve temel haldekenden daha yüksek enerjili ve daha kısa ömürlü olur.[11]

### **1.1.5.4 Langmuir-Blodgett Filmlerinin Hazırlanmasında**

Langmuir-Blodgett tipi filmler, yağın suda miseller halinde yani hidrofobik uçları içe dönük küresel moleküller topluluğu şeklinde bulunmasından hareket edilerek yapılmış ince filmlerdir. Bu tür filmler hem ince ve homojen olması bakımından hem de moleküler boyutta bir düzenleme yapılabilmesinden dolayı diğer ince film kaplama yöntemlerine göre çok daha avantajlıdır. Langmuir-Blodgett tipi film kaplamalarında en çok kullanılan maddelerden biride ftalosiyaninlerdir. Okta ve tetra süstitüe çeşitlerinin çok fazla olması, düzlemsel yapılarından dolayı yönlendirme ve istiflenmeye daha yatkın olmaları bu tür kaplama yöntemi için ftalosiyaninleri cazip hale getirmektedir.

### **1.1.5.5 Optik Veri Depolama**

Son dönemde, kompakt diskler (CD) üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması bilgisayar ve müzik endüstrilerinde yeni bir kilometre taşı olmuştur. Bu alandaki araştırmalar, ucuz yarı iletken diod lazerlerinde kullanılmak üzere uygun IR absorplayan boyalar geliştirmeye odaklanmıştır[12]. Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunluklarıyla ftalosiyanimler, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. İnce bir film haline getirilen ftalosiyanim malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma malzemeyi noktasal olarak süblimleştirir. Bu şekilde ortaya çıkan delik de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işi gerçekleştirilir.[13]

### **1.1.5.6 Alan Etkili Transistörler (FET) Olarak Kullanımını**

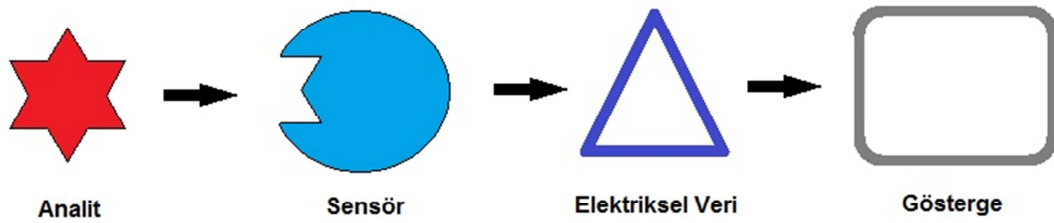
Organik alan etkili transistörler (OFET) 1986 da ilk defa Tsumura ve arkadaşları tarafından bilim dünyasına sunulduğundan beri geniş uygulama alanı ile araştırmacıların ilgisini çekmiştir. Organik yarı iletkenin iyi bir OFET olabilmesi için geniş konjuge  $\pi$  sistemine, yeterli kimyasal saflığa ve iyi bir moleküller arası elektron örtüşmesine sahip olması gerekir. Bunların yanında homojen ince filmler oluşturulabilecek fiziksel özelliklere sahip olmalıdır. Ftalosiyanim ve porfirin türevi maddelerin bütün bu özelliklerin yanı sıra bilinen metal atomlarının birçoğu ile kararlı kompleksler oluşturması ve yüksek kimyasal, termal ve optik kararlılığı sahip olması onların iyi birer OFET olmasını sağlar[14].

### 1.1.5.7 Gaz Sensörü Olarak Kullanımını

Ftalosiyanimler düzlemsel yapıları farklı elektriksel özellikleri sebebiyle pek çok gaz ile fiziksel etkileşime girebilmektedir. Bu özellikleri sayesinde ftalosiyanimler gaz sensörlerinde algılayıcı olarak kullanılmaktadır[15]. Özellikle ince film yarı iletken gaz sensörü olarak kullanıldığında klor ( $Cl_2$ ) ve azot dioksit ( $NO_2$ ) gibi organik gazların algılanmasında yüksek performans göstermektedir[16].

## 1.2 Sensörler

En genel tabiriyle sensörler bir uyarıyı veya sinyali algılayan ve buna uygun bir cevap veren cihazlardır. Bu tanımın içerisine insan gözünden tabanca tetiğine kadar her şeyi sığdırabiliriz. Sadece fiziksel ve kimyasal değişimleri algılayan ve insan yapımı olan bu günkü bilinen anlamıyla sensör şöyle tanımlanabilir; “Sensörler bir uyarıyı algılayan ve buna karşılık bir elektrik sinyali üreten cihazlardır.”[17]



Şekil 1.3 Sensörlerin genel işleyiş şeması

### 1.2.1 Sensörlerin Sınıflandırılması

Sınıflandırma amacına ve ölçütüne göre sensörler pek çok şekilde sınıflandırılabilir. Ancak pratik olarak iki tür sensörden bahsedebiliriz. Bunlardan ilki dışarıdan herhangi bir elektriksel güçle desteklenmeden doğrudan sinyali ölçen aktif sensörler, diğeri ise bu ölçümü doğrudan yapamayıp bir elektriksel güç kaynağına

ihtiyaç duyan pasif sensörlerdir. Bu kaba sınıflandırmanın haricinde sensör yapımında kullanılan malzemeye, ölçülen analitin çeşidine ve kaynağına, kullanım alanına ve sensörde kullanılan fiziksel prensibe göre farklı sınıflandırmalar yapılabilir[17].

## **1.2.2 Gaz Sensörleri**

Gaz sensörleri içinde bulundu ortamdaki mevcut gazların hepsini, bazılarını veya sadece birini algılayarak analitik bir sinyal üreten kimyasal sensörlerdir.

Gaz sensörlerinde algılama elektriksel, optik ve kimyasal olmak üzere üç farklı mekanizma ile gerçekleşir. Elektriksel özelliklere dayalı gaz sensörlerinde iletkenlik, direnç, frekans ve potansiyel değişimi göz önüne alınarak algılama yapılır. Yarı iletken gaz sensörleri bu tür sensörlerin en iyi örneklerindedir. Optik tabanlı gaz sensörlerinde ise gaz moleküllerinin spektroskopik özelliklerinden yararlanarak kendilerine özgü piklerin değişimlerinden yararlanılarak algılama yapılır. En çok kullanılan spektroskopik yöntemler UV ve IR spektroskopisidir. Ancak yüksek maliyetleri ve minyatürize edilmelerinde ki güçlükler nedeniyle pek tercih edilmezler. Kimyasal tabanlı gaz sensörlerinde ise algılayıcı kimyasal maddenin gaz ile etkileşmesi sonucu yapısında meydana gelen değişiklikler göz önüne alınarak ölçüm yapılır.

### **1.2.2.1 Bir Gaz Sensörünün Sahip Olması Gereken Özellikler**

Gaz sensörleri genellikle ortamda bulunma olasılığı olan sağlığa zararlı toksik gazların algılanmasında veya sanayide kullanılan patlayıcı, aşındırıcı, yakıcı özellikteki tehlikeli gazların sızıntılarının algılanmasında kullanılır. Bu sebeple gaz algılamada kullanılacak gaz sensörünün bazı özellikleri mutlaka taşıması gerekmektedir. Bu özelliklerden bazıları şunlardır.

- ❖ Kimyasal seçicilik
- ❖ Yüksek hassasiyet
- ❖ Tekrarlanabilir ölçümlerin alabilmek
- ❖ Tersinir ve hızlı tepki
- ❖ Düşük sensör gürültüsü
- ❖ Dayanıklılık
- ❖ Düşük maliyet
- ❖ Minyatürize edilebilirlik
- ❖ Çevreye ve sağlığa zarar vermemek
- ❖ Çevresel faktörlerden çok az etkilenmek

### **1.2.2.2 Gaz Sensörü Çeşitleri**

- ❖ Kimyasal alan etkili transistörler (ChemFET).
- ❖ Kütle değişim sensörleri
- ❖ Metal oksit gaz sensörleri.
- ❖ Elektrokimyasal gaz sensörleri.
- ❖ Optik sensörler.

### **1.2.3 Ftalosiyanınların Gaz Sensörü Uygulamaları**



Gaz sensörü uygulamalarında ftalosiyaninler daha çok ince film halinde bir yüzeye kaplanarak kullanılmıştır. İnce film kaplama metotları içinde en çok tercih edilen metot Langmuir–Blodgett (LB) türü kaplamalardır. Moleküler yönlendirme yapılabilmesi çok ince ve homojen kaplamalar elde edilmesi LB kaplama metodunu öne çıkaran özellikler oluşturur. Birkaç molekül tabakası halinde yüzeye kaplanan ftalosiyaninler moleküler yönlendirmenin de etkisiyle gaz molekülleriyle daha fazla etkileşme alanına sahip olmaktadır[18].

Farklı metotlar kullanılarak kaplanan filmlerle yarı iletken sensörler, kimyasal alan etkili transistörler, yüzey akustik dalga sensörleri ve kuartz kristal mikrobalsans sensörler tasarlanmıştır.

### 1.2.3.1 Yarı İletken Gaz Sensörleri

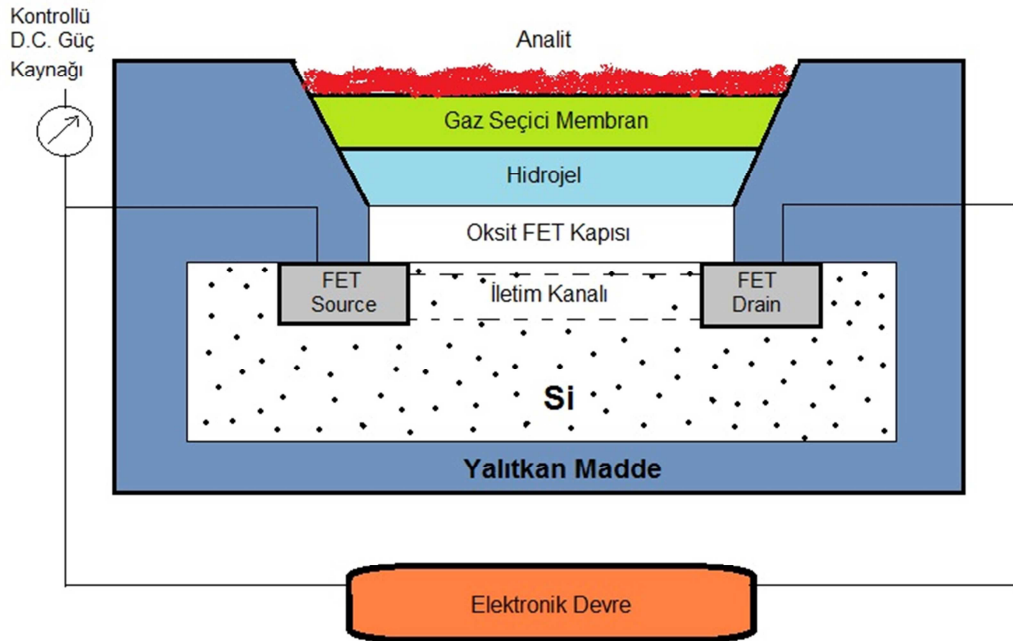
1960 yılların sonlarından beri metal oksitler –en çok da SnO<sub>2</sub>- gaz sensörü olarak kullanılmaktadır. Metal oksit yarıiletken gaz sensörleri vakum ortamında yüzeylerinde bulunan serbest elektronlar ile elektriksel iletkenlik sağlarlar. Bu yüzeye herhangi bir gaz molekülünün gelmesi halinde serbest elektronlar gaz molekülleri tarafından çekilir ve yarıiletken malzemenin iletkenliği düşer, gaz molekülünün varlığı bu sayede algılanmış olur[17].

Ftalosiyaninler de p-tipi organik yarıiletkenlerden olup, düzlemsel  $\pi$ -elektron sistemi sayesinde özellikle NO<sub>2</sub> ve Cl<sub>2</sub> gibi elektrofilik gazlara karşı yüksek hassasiyet göstermektedir [16].

Yarıiletken gaz sensörlerinin tek kötü tarafı ise herhangi bir gaz türüne karşı seçici olmadığı için algılanmak istenen gazın yanında su buharı, sigara dumanı ve parfüm gibi ortamda bulunabilecek diğer gazları da algılaması ve bunun sonucunda yanlış bilgi verebilmesidir.

### 1.2.3.2 Kimyasal Alan Etkili Transistörler (ChemFET)

Bir chemFET sensörü bir gaz seçici kaplama veya analit ile transistör kapısı arasında bir seri kaplama içeren kimyasal alan etkisi transistörüdür. ChemFET sensörlerinde giriş ünitesine kapanan bu kimyasal maddeler algılanacak olan kimyasal tür ile source-drain iletimi arasındaki ilişkiyi dönüştürür ve cihaz için kontrollü bir giriş verisi sağlar. İyon seçici membranlar, farklı polimerler, protein yapısındaki biyomoleküller, yarıiletken malzemeler ve bazı inorganik maddeler ChemFET sensörlerinde seçilen kimyasal türlerin sayısını arttırmak için giriş elemanı olarak kullanılmış. Savunma sanayisinde, endüstride ve tıpta pek çok gaz türünün kantitatif analizinde kullanılmaktadır. ChemFET sensörlerinin genel yapısı Şekil1.4’de gösterilmektedir[17].



Şekil 1.4 ChemFET sensörlerinin genel yapısı

### 1.2.3.3 Yüzey Akustik Dalga Sensörleri (SAW)

Yüzey akustik dalga elastik özelliğe sahip bir maddenin yüzeyi boyunca oluşan akustik dalgalardır. İlk defa 1885 yılında Lord Rayleigh tarafından keşfedilmiştir. Bu sebeple bu dalgalara Rayleigh dalgaları da denilmektedir[19].

Bu cihazlarda uygun seçicilikte ve hassasiyette bir film, gecikme hattı (delay line) üzerinde kimyasal ara yüzey olarak kullanılır. İkinci gecikme hattı sıcaklık ve basınç türleri gibi ikinci dereceden etkileri bertaraf etmek için referans hattı olarak kullanılabilir. Film üzerine absorblanan madde Rayleigh dalgalarının frekansını değiştirir. İkinci gecikme hattından gelen frekans değerleri ile sıcaklık ve basınç etkileri çıkarıldığında geriye absorblanan maddeye özgü frekans değişimi kalır[20].

### 1.2.3.4 Kuvatz Kristal Mikrobalsans Sensörler (QCM)

Piezoelektrik karaktere sahip kuvars kristaller, sabit sıcaklıkta sabit titreşim frekansına sahiptirler. Bu elemanlara farklı metotlarla kimyasal madde kaplandığında, salınım frekanslarının değiştiği (genellikle düştüğü) keşfedilmiştir. Eğer üzeri gaz absorblayıcı bir madde ile kaplanmış kuvars kristali, bir gaz karışımına maruz bırakılırsa, adsorbsiyon işlemi denge durumuna gelene kadar frekansı sürekli olarak azalır. Denge durumuna ulaştığında frekansında çok fazla bir değişiklik oluşmaz ve bu yeni titreşim frekansı, orijinal kristal titreşim frekansından tamamen farklıdır. Bu özellikleri sayesinde QCM sensörleri üzerine kaplanan absorban maddenin türüne göre bir ya da birden çok gaz çeşidi için uygun gaz sensörleri olabilirler. Kaplama maddesi olarak pek çok türde absorban kullanılabilir. Bunlardan biride uçucu organik bileşiklere karşı algılama kapasitesi yüksek olan ve birçok kaplama metoduna uygun olan ftalosiyanimlerdir.

QCM sensörlerinde, sensör yüzeyindeki kütle değişimi ile frekans değişimi arasındaki ilişki Sauerbrey denklemi ile aşağıdaki gibi açıklanmıştır[21].

$$\Delta f = -\frac{C_f \cdot f_0^2}{A} \cdot \Delta m$$

$\Delta f$  : Frekans değişimi (Hz)

$C_f$  : Kuartz kristalin kütle duyarlılık sabiti

$f_0$  : Kuvars kristalin temel rezonans frekansı (Hz)

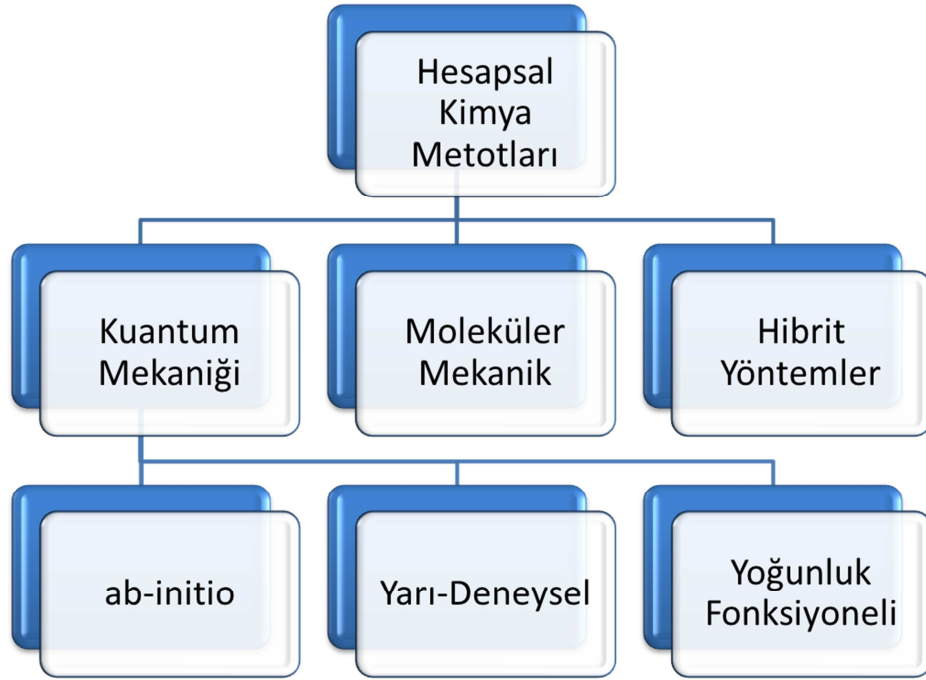
$A$  : Algılama yüzey alanı (m<sup>2</sup>)

$\Delta m$  : Kütle değişimi (g)

### 1.3 Hesapsal Kimya

Hesapsal kimya; Kimyayı matematiksel yöntemlerle tanımlayan, kimyasal olayları fiziksel ve kimyasal denklemlerle aılamaya çalışan teorik kimyanın elde ettiği matematiksel yöntemleri kullanarak kararlı veya kararsız moleküllerin, reaksiyon ara ürünlerinin, moleküller arası etkileşimlerin ve hatta var olmayan moleküllerin bile birçok özelliğinin aydınlatılabildiği bir bilim dalıdır.

Hesapsal kimyada üç ana metot bulunur bunlardan birincisi atomları yüklü kürecikler olarak düşünen ve klasik fizik kurallarını uygulayan moleküler dinamik, bir diğeri kuantum kavramına göre atom ve molekleri tanımlamaya çalışan kuantum mekaniğidir. Son metot ise kuantum mekaniğinin ve moleküler dinamiğin karışımı olan hibrit yöntemlerdir. Kuantum mekaniği ise kendi içinde e ayrılır, bunlar ab-initio, yarı deneysel ve yoğunluk fonksiyonel teorisidir.



Şekil 1.5 Hesapsal kimyada kullanılan metotlar.

### 1.3.1 Moleküler Mekanik Yöntemler (MM)

Moleküler mekanik yöntemlerde atomlar yüklü veya yüksüz kürecikler olarak düşünülürler, atomların birbirleri ile olan bağları ise klasik fizik yasaları ve basit matematiksel eşitliklerle açıklanmıştır. Elektron yoğunluğu, dalga fonksiyonu gibi özellikler bu metotta dikkate alınmamıştır [22]. Moleküler mekanik yöntemlerde kullanılan eşitlikler spektroskopik veriler yardımıyla oluşturulmuş “kuvvet alanları (force field)” olarak adlandırılan sabitler yardımıyla elde edilmiştir. Verilen bir yapının enerjisi genel olarak şu eşitlikle hesaplanır.

$$E = \begin{matrix} \text{Çift atom} & \text{Üç atom} & \text{Dört atom} & \text{Çift atom} & \text{Çift atom} \\ & & & \text{(bağısız)} & \text{(bağısız)} \\ \Sigma \text{ bağ} & +\Sigma \text{ bağ} & +\Sigma \text{ dihedral} & +\Sigma \text{ van der} & +\Sigma \text{ Kulomb} \\ \text{gerilmesi} & \text{eğilmesi} & \text{değişme} & \text{Waals} & \text{değerleri} \\ & & & \text{etkileşimi} & \end{matrix}$$

Moleküler mekanik yöntemlerde basit matematiksel ifadeler kullanıldığı için çok büyük boyutlardaki moleküller için bile uygulanabilir. Ancak elektronları ve orbitalleri göz önünde bulundurmadığı için reaksiyon mekanizmasının aydınlatılmasında kullanılamaz [23].

### 1.3.2 Kuantum Mekaniksel Yöntemler (QM)

Kuantum mekaniğinde (QM) elektronların davranışları uygun matematiksel ifadeler ile açıklanmıştır. Bu teori ile her bir atomun veya molekülün özellikleri kesin olarak elde edilebilmektedir ancak QM eşitliğinin çözümü sadece tek elektronlu sistemler için elde edilebilmiştir. Bunun haricindeki sistemler için bazı varsayımlar veya yaklaşımlara ihtiyaç vardır.

Kuantum mekaniği biri Schrödinger'in diğeri Heisenberg'in ortaya attığı iki ayrı eşitlikle açıklanır. Ancak neredeyse bütün hesapsal kimya metotlarında Schrödinger'in eşitliği kullanılmaktadır. Bu eşitlik;

$$H\Psi = E\Psi$$

H: Hamilton operatörü

E: Enerji

$\Psi$ : Dalga fonksiyonu

Şeklinde ifade edilir. Bir molekül için bu denklemin tam çözümü elde edilginde, o moleküle ait enerji değeri elde edilebilmektedir.

Burada dalga fonksiyonu olarak belirtilen elektronu bir dalga olarak algılayarak çekirdeğe göre konumunu belirten matematiksel bir fonksiyondur. Hamilton operatörü ise uygulandığı sistemin kinetik  $\Psi$  ve potansiyel enerji ifadelerini içeren ve sistemin toplam enerjisinin hesaplanmasını sağlar. Genel olarak bir Hamilton operatörü şu şekildedir;

$$H = - \sum_i^{\text{tanecik}} \frac{\nabla_i^2}{2m_i} + \sum_{i<j}^{\text{tanecik}} \sum \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

$\nabla_i^2$ : i taneciğini temsil eden Laplace operatörü

$m_i$ : i taneciğinin kütlesi

$q_i$  ve  $q_j$ : i ve j taneciklerinin yükleri

$r_{ij}$ : i ve j tanecikleri arasındaki mesafe

Hamilton operatörünün ilk terimi dalga formundaki taneciğin kinetik enerjisini, ikinci terim ise tanecikler arasındaki itme veya çekmeyi ifade eden Coulomb kuvvetlerini verir. Bu operatöre  $\Psi$  dalga fonksiyonun eklenmesiyle zamandan bağımsız göreceli olmayan Schrödinger denklemi elde edilir.

Şu anda kullanımda olan yazılımların neredeyse hiçbiri çok elektronlu sistemlerde Schrödinger denkleminin çözümü olmadığı Hamilton operatörünü tam haliyle kullanamazlar. Bunun yerine bazı yaklaşımlar yapılarak basitleştirilmiş bir operatör kullanırlar. Bunlardan en çok kullanılanı Born-Oppenheimer yaklaşımıdır.

$$H = - \sum_i^{\text{elektron}} \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_i^{\text{çekirdek}} \sum_j^{\text{elektron}} \frac{Z_i}{r_{ij}} + \sum_{i<j}^{\text{elektron}} \sum \frac{1}{r_{ij}}$$

Burada ilk terim elektronun kinetik enerjisini, ikinci terim çekirdek ve elektron arasındaki çekimi, üçüncü terim ise elektronların birbirleri arasındaki itmeleri göstermektedir. Çekirdeğin kinetik enerjisi ise elektrona göre çok yavaş olduğu için ihmal edilmiştir.

### 1.3.3 Yarı Deneysel Yöntemler (Semi-Empirical)

Yarı deneysel yöntemlerde moleküller Hamilton operatörünün basitleştirilmiş bir yaklaşımını kullanılır. Bunun yanında ab-initio ile yapılan hesaplamalardan ve

deneysel verilerden faydalanılarak elde edilen sonuçlar düzeltilir. Bu metotta değerlik elektronları haricindeki elektronlar ya hesaplamadan tamamen çıkarılır ya da basit bir temel set uygulanarak hesaplanır. Bazı integral hesapları tamamen çıkarılarak bunların yerine deneysel verilerden elde edilen düzeltme parametreleri konulur.

Yarı deneysel metotta kullanılan ilk ve en basit yaklaşım Hückel metodudur. Hückel hesaplamasında sadece hidrokarbonların konjuge  $\pi$  elektronları modellenir. Birbirine bağlı atomlar arasındaki ilişki tanımlanırken deneysel parametreler kullanılır. Hückel hesaplamaları orbitallerin nitel özelliklerini ve simetrisini iyi bir şekilde yansıtır. İlk başlarda sıklıkla kullanılmasına rağmen günümüzde yetersiz görüldüğü için genişletilmiş hückel hesaplamaları kullanılmaktadır. Bu hesaplamada değerlik orbitallerinin hesaplanması orbital çakışmalarına, deneysel elektron ilgilerine ve iyonlaşma potansiyeline dayandırılarak yapılmaktadır.

Ab- initio metotlarına göre daha hızlı sonuçlar elde edilebilmesine rağmen, yarı deneysel metotlarla elde edilen verilerde istikrar ve kesinlik daha azdır.

### 1.3.4 Ab-initio Yöntemler

Ab-initio Latince kökenli bir kelime olup başlangıçtan itibaren anlamına gelmektedir. Bu yöntemde deneysel verilere veya kuvvet alanlarına yer verilmez, matematiksel yaklaşımlar kullanılarak verilen bir sistem için Schrödinger denklemi çözülmeye çalışılır. Bu yaklaşımlardan en çok kullanılanı Hartree-Fock yaklaşımıdır.

Hartree-Fock yaklaşımı bağımsız elektron modeli olarak da adlandırılabilir. Bu yaklaşımda elektronların birbirlerine uyguladıkları coulomb itme kuvvetleri dikkate alınmaz. Dalga fonksiyonları hidrojen atomlarının kombinasyonları şeklinde kabul edilir, bu sayede çözümü imkânsız olan çok elektronlu Schrodinger denklemi, tek elektronlu ve basit çözümlü bir denkleme dönüştürülür.



Bu yaklaşımda moleküler orbitaller atomik orbitallerin lineer kombinasyonu olarak ifade edilmektedir. Bu sebeple hesaplamalarda atomik orbitalleri tanımlayan temel set adı verilen fonksiyonlar kullanılır.[22]

### 1.3.5 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

Yoğunluk fonksiyonel teorisi ab-initio metotlarının geliştirilmesi ile son yıllarda kullanılmaya başlayan bir kuantum mekaniksel teoridir. Hesaplamalarda aynı orandaki kesinlik ve doğruluğu diğer metotlara göre daha kısa sürede yapması DFT metodunu popüler kılan sebeplerin başında gelmektedir.

Bir fonksiyonel, fonksiyonun fonksiyonu olarak tanımlanabilir. DFT metodunda da bir dalga fonksiyonu olan elektrona yoğunluk fonksiyonu uygulanır ve hesaplamalar elde edilen bu fonksiyonel ile yapılır. Temel olarak ab-initio grubuna dahil olsada bazen deneysel veriler kullanması ve farklı hesaplama teknikleri nedeniyle ayrı bir sınıf olarak kabul edilir.

DFT metodunda dalga fonksiyonları yerine elektron yoğunluğu temel alınır ve enerji hesaplamaları bu temel üzerinden yapılır. DFT’de ilk çalışmalar 1927 yılında ortaya atılan Thomas ve Fermi modeli ile başlamıştır. Bu teoreme göre çekirdek-çekirdek ve elektron-elektron etkileşimlerini elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak kabul edilmiştir. İlk aşamada elektrona ait korelasyon ve değiş-tokuş terimleri dikkate alınmadığı için başarısız hesaplamalar elde edilmiştir. Ancak 1928 yılında Dirac tarafından bu terimlerin eklenmesiyle kullanışlı bir hale gelmiştir. Daha sonra bir molekülün sadece temel hal elektronik enerjisini bulmaya yarayan Hohenberg-Kohn teoreminin geliştirilmiştir. Bu teoremin pratik uygulamaları ise Kohn ve Sham’ın Hartree-Fock benzeri bir metodundan türetilmiştir.

Hesaplamalarda elektron yoğunluğunun kullanılması Coulomb itme kuvvetlerinin ve elektron korelasyonunun ayrı bir hesaplama gerektirmeden doğrudan eşitliğe ilave olmasını sağlar. Bu da işlem yükünü hafifleterek hesaplamaların Hartree-Fock metoduna göre daha hızlı yapılmasını sağlar.

DFT metodu kendi içinde kullanılan teorem ve yaklaşımlarına farklı sınıflara ayrılır. Bunlardan en basit olanı  $X\alpha$  olarak adlandırılanıdır.  $X\alpha$  tipi hesaplamada elektron değiş-tokuşu hesaba katılırken korelasyon dikkate alınmaz. Bu tip hesaplama J.C. Slater tarafından Hartree-Fock metodu için tasarlanan bir yaklaşım olmasına rağmen bilmeden DFT metodunun da ilkel bir çeşitinin ortaya konulmasını sağlamıştır. Bu sebepten dolayı hesap tutarlılığı HF metoduna oldukça benzemektedir.

Bir diğer DFT hesaplama metodu ise LDA (Local Density Approximation) ve bunun yüksek spinli sistemler için tasarlanmış türü olan LSDA (Local Spin Density Approximation)'dır. Bu tip DFT hesaplaması moleküler hesaplamalardan ziyade band yapısı hesaplamalarına daha elverişlidir. Moleküler hesaplamalarda LDA tipi hesaplamalar bağları olduğundan daha kuvvetli ve kısa olarak hesaplanır.

Elektron yoğunluğunun daha kullanışlı olması için ilave fonksiyoneler eklenmiştir. Bunlarda en başta geleni de gradient-corrected (eğim-düzeltilme) metodudur. Bu metot Hartree-Fock ve DFT'nin birlikte kullanıldığı ve daha doğru sonuçlar elde edildiği hibrit bir fonksiyoneldir. Buna benzer şekilde büyük organik moleküllerin hesaplanmasında yaygın olarak kullanılan BLYP ve B3LYP (Becke 3 term with Lee, Yang, Parr) fonksiyonelleri mevcuttur.[22]

**Tablo 1.1:** DFT metodunda kullanılan fonksiyoneller.

Kısaltma	İsim	Tip
Xa	X alpha	Exchange only
HFS	Hartree-Fock Slater	HF with LDA exchange
VWN	Vosko, Wilks, and Nusair	LDA
BLYP	Becke correlation functional with Lee, Yang, Parr exchange	Gradient-corrected
B3LYP	Becke 3 term with Lee, Yang, Parr exchange	Hybrid
PW91	Perdue and Wang 1991	Gradient-corrected
G96	Gill 1996	Exchange

P86	Perdew 1986	Gradient-corrected
B96	Becke 1996	Gradient-corrected
B3P86	Becke exchange, Perdew correlation	Hybrid
B3PW91	Becke exchange, Perdew and Wang correlation	Hybrid

## 1.4 Çalışmanın Literatürdeki Yeri

Gaz sensörlerinin algılama mekanizmasını aydınlatabilmek için yapılan kuantum kimyasal hesaplamalara az sayıda da olsa literatürde rastlanmıştır. Bu çalışmalardan bazıları şunlardır:

B. Bialek 2005 yılında metal içermeyen ftalosiyenin ( $H_2Pc$ ) molekülü üzerinde  $NO_2$  molekülünün farklı konumlardaki etkileşim enerjileri Hartree-Fock metodu ve 6-31G(d,p) split valans temel seti kullanılarak vakumda hesaplanmıştır. Algılama sırasında  $H_2Pc$  molekülünün etkili kısımları ortaya çıkarılmaya çalışılmıştır[24].

C. Fietzek ve H-G. Mack 2006 yılında seçtikleri UOB'lerin (asetonitril, n-butilamin, n-oktan, tetrakloreten, toluen) metalsiz ve farklı metal atomu (Ni, Pd, Zn, Cu) içeren okta süstitüe Pc'lerde  $[Pc(OR)_8]$  deneysel dağılım katsayılarını belirlemiş ve aynı zamanda model alınan kompleksler için de etkileşim enerjilerini kuantum kimyasal hesaplamalar ile elde etmiştir. Deneysel ve kuantum kimyasal hesaplamalar sonucunda toluen için Ni ve Pd Pc'ler yüksek dağılım katsayıları ve etkileşim enerjileri verirken, butilamin en yüksek dağılım katsayısını ve etkileşim enerjisini  $ZnPc(OR)_8$  molekülünde vermiştir. Bu sonuçlar, bugüne kadar aromatik yapıya sahip veya doymamış UOB'lerin Pc makrohalkası ile yapmış olduğu  $\pi-\pi$  etkileşiminden ziyade aromatik yapıya sahip olan UOB'lerin okta süstitüe Pc'lerin merkezinde bulunan metal atomu ile koordinasyon yaptıklarını göstermiştir[25].

N. L. Tran ve A. C. Kummel 2007 yılında, ab initio metodu ile yapılan simülasyonu Vienna simülasyon paketi ile, DFT metodu ile yapılan simülasyonları da PW91 ile VASP'da yapılmış olan FePc molekülünün ve NO ile  $NH_3$  analitlerinin birbirleri ile olan etkileşimi incelenmiştir. NO ve  $NH_3$ 'ün FePc molekülünün metal

atomu ve aromatik halkasıyla olan etkileşimi araştırılmıştır. NO molekülü Fe metali ile güçlü bir kimyasal tutunma gerçekleştirdiği ancak metalsiz kısımlarla zayıf fiziksel tutunmalar gerçekleştirdiği görülmüştür. NH<sub>3</sub> ise Fe atomu ile zayıf kimyasal tutunmalar gerçekleştirmiştir. Simülasyonlar, FePc'nin metal atomu üzerine analitlerin tutunması sırasında Fe ile analitler arasında yük geçişlerinin olduğunu göstermiştir[26].

S. Tang ve Z. Cao 2010 yılında yaptıkları çalışmada azot oksit NO<sub>x</sub> (x = 1,2,3) ve N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ile hidroksil, epoksi ve karbonil fonksiyonel grupları içeren grafin ve grafin oksitin arasındaki moleküler boyuttaki ilişki yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ile incelenmiştir. Manyetik ve elektriksel özelliklerin adsorbsiyona etkisi araştırılmıştır. Geometrik optimizasyon, bağlanma enerjileri, Grafin ve GO'e adsorbe olmuş gaz molekülünün elektronik yapısı DMol3 ve CASTEP paket programları ile DFT metodunun yerel-spin yoğunluk yaklaşımı (LSDA) yaklaşımı kullanılarak yapılmıştır. GO'in grafine göre daha etkin azot oksit adsorbsiyonu yaptığı bulunmuştur. Azot oksitlerden de en iyi algılama NO<sub>3</sub> de sonrasında ise NO<sub>2</sub> de görülmüştür. Grafinde hidroksil, karbonil gibi hidrojen bağı yapabilecek yapıların algılamayı arttıracakları düşünülmüştür[27].

## 2. ÇALIŞMANIN AMACI

1907 yılında ilk defa Braun ve Tcherniac tarafından bulunduğundan beri ftalosiyanın önemi giderek artmıştır. İlk başlarda sadece boya pigmenti olarak kullanılsa da daha sonraları katalizör etkisi, fotodinamik tedavide kullanımı, sıvı kristal teknolojiye uygunluğu, optik veri depolama ve kopyalamada ki etkinliği ve gaz sensörü özelliklerinin anlaşılması ile kullanım alanı giderek artmıştır.

Ftalosiyanın günümüzde gaz sensörü olarak kullanımı yaygınlaşmış ancak algılama mekanizması henüz tam olarak aydınlatılamamıştır. Bu tez çalışmasında kuantum kimyasal metotlar spektroskopik veriler kullanılarak, algılamanın ftalosiyanın hangi bölgesinden ve nasıl gerçekleştiği anlaşılmaya çalışılmıştır.

Bu amaç doğrultusunda daha önce yapılmış çalışmalarla üstünlüğü kanıtlanmış DFT metodu kullanılarak florlu yan gruba sahip bir ftalosiyanın molekülünün üç farklı kompleksinin (Metalsiz, Ni, Co) ve farklı fizikokimyasal özelliklere sahip altı farklı UOB'in vakum ortamında geometrik optimizasyonları yapılarak en düşük enerjili halleri elde edilmiştir. Bir sonraki aşamada optimize olmuş yapılar kullanılarak, UOB'ler ftalosiyanın yedi farklı bölgesinden aynı konum ve mesafede etkileştirilerek enerji değerleri hesaplanmıştır. Bu hesaplama sonuçlarından her bir etkileşim için bağlanma enerjileri ve dipol moment değişimleri elde edilmiştir.

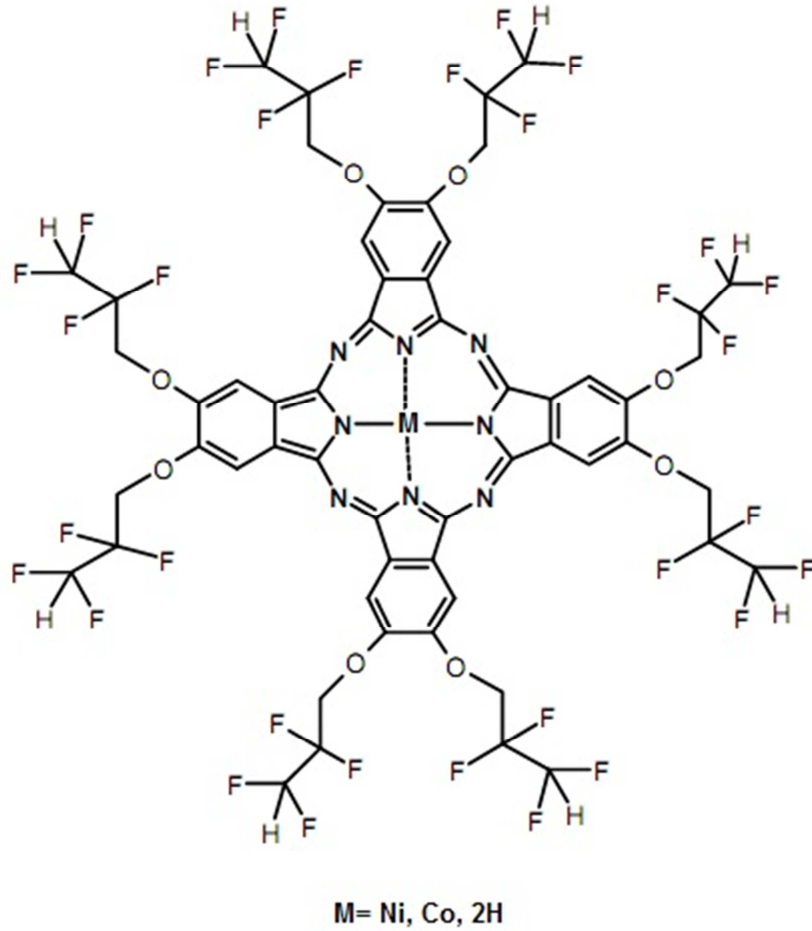
Laboratuvar ortamında jet sprey metodu ile ATR kristali yüzeyine kaplanan ftalosiyanın üzerine seçilen UOB'ler belirli konsantrasyonlarda teker teker gönderilerek FT-IR spektrumları alınmıştır. Elde edilen spektrumlar farklı yöntemlerle incelenerek ftalosiyanın karakteristik titreşimlerindeki frekans kaymaları veya azalmaları belirlenerek UOB'lerin etkileri tespit edilmiştir.

Son olarak deneysel ve teorik veriler ışığında algılama mekanizması belirlenmeye çalışılmıştır.

### 3. METOT

#### 3.1 Hesapsal Metot

Bu çalışma sırasında kullanılan ftalosiyanimler TÜBİTAK MAM'da ilke Gürol tarafından sentezlenmiş. UOB'ler ise polarite, asitlik, bazlık polarize edilebilirlik ve dispersiyon gibi fizikokimyasal özellikler dikkate alınarak seçilmiştir.



**Şekil 3.1:** Kullanılan ftalosiyanim molekülünün açık yapısı

Kuantum kimyasal hesaplamaların yapılacağı ftalosiyanim moleküllerinin en düşük enerjili ve kararlı hallerinin elde edilebilmesi için öncelikle geometri optimizasyonu yapılmıştır. İlk olarak HyperChem paket programı ile moleküllerin yapıları çizilip, yarı deneysel PM3 metodu ile ön optimizasyonu yapılmıştır. İkinci

aşamada ön optimizasyonu yapılmış moleküllerin yoğunluk fonksiyonel teorisi (density functional theory, DFT) metotlarından olan LDA (local density approximation) fonksiyoneli kullanılarak tekrar optimizasyonu yapılmıştır. DFT hesapları için ticari adı ADF (Amsterdam Density Functional) olan program paketi kullanılmıştır. Diğer altı UOB'nin optimizasyonları ise ADF Programı BLYP fonksiyoneli ve TZP temel seti ile yapılmıştır. Bütün optimizasyon işlemleri vakum ortamında yapılmıştır.

Optimizasyonu tamamlanan ftalosiyanın ve UOB moleküllerinin birbirleri ile olan etkileşimleri DFT fonksiyoneli olan B3LYP (Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr) ve LANL2DZ (Los Alamos National Laboratory 2 double- $\zeta$ ) temel seti kullanılarak Gaussian09 paket programı ile hesaplanmıştır. Aynı metotla moleküllerin dipol moment değişimleri hesaplanmıştır.

Ftalosiyanın moleküllerinden NiPc ve H<sub>2</sub>Pc'nin titreşim frekansları DFT metodu LDA fonksiyoneli kullanılarak hesaplanmış ve deneysel FT-IR sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

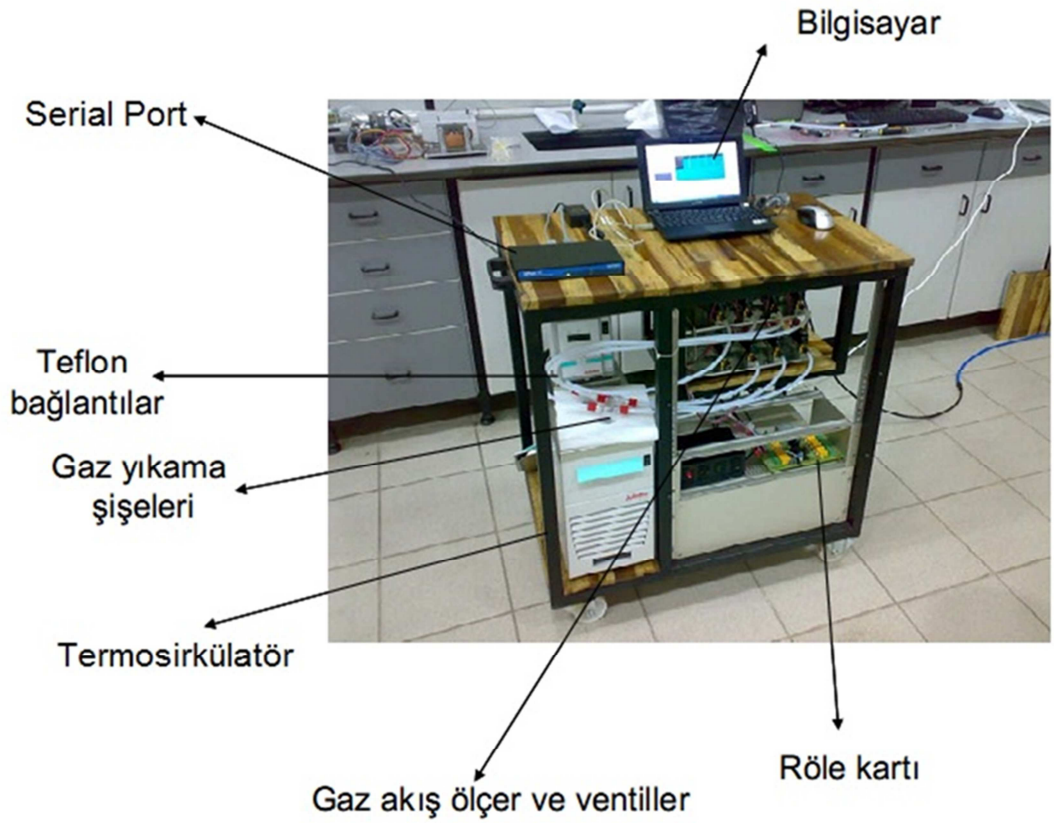
### **3.2 Deneysel Metot**

Çalışmada kullanılan ftalosiyaninler jet sprey metodu ile ATR (Attenuated total reflectance) kristaline ve QCM kristaline kaplanarak gaz ölçümleri için tasarlanmış bir FT-IR spektrometresi hücresine kaplı kısım üst tarafa gelecek şekilde yerleştirilmiştir. Daha sonra kaplı kısım üzerinden 100 ml/dk sabit akış hızında belirli konsantrasyonlarda UOB buharları geçirilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak kuru azot gazı kullanılmıştır. Kütle duyarlı QCM sensörü ile eş zamanlı ölçüm yapılarak absorpsiyonun dengeye ulaştığı durumlarda spektrumlar alınmıştır.

Tüm bu işlemlerin kontrolü TÜBİTAK MAM'da Dr. Mika Harbeck tarafından hazırlanan yazılım ile yapılmıştır.

### 3.2.1 Gaz Karıştırma Sistemi

Kurulan gaz karıştırma sistemi üç adet gaz akış ölçer, sekiz adet elektronik ventil ve dört adet gaz yıkama şişesinden oluşmuştur. Ventiller ve gaz akış ölçerler arasındaki bağlantılar paslanmaz çelik borularla, gaz yıkama şişeleri ile ventiller arasındaki bağlantılar da teflon hortumlar ile sağlanmıştır.



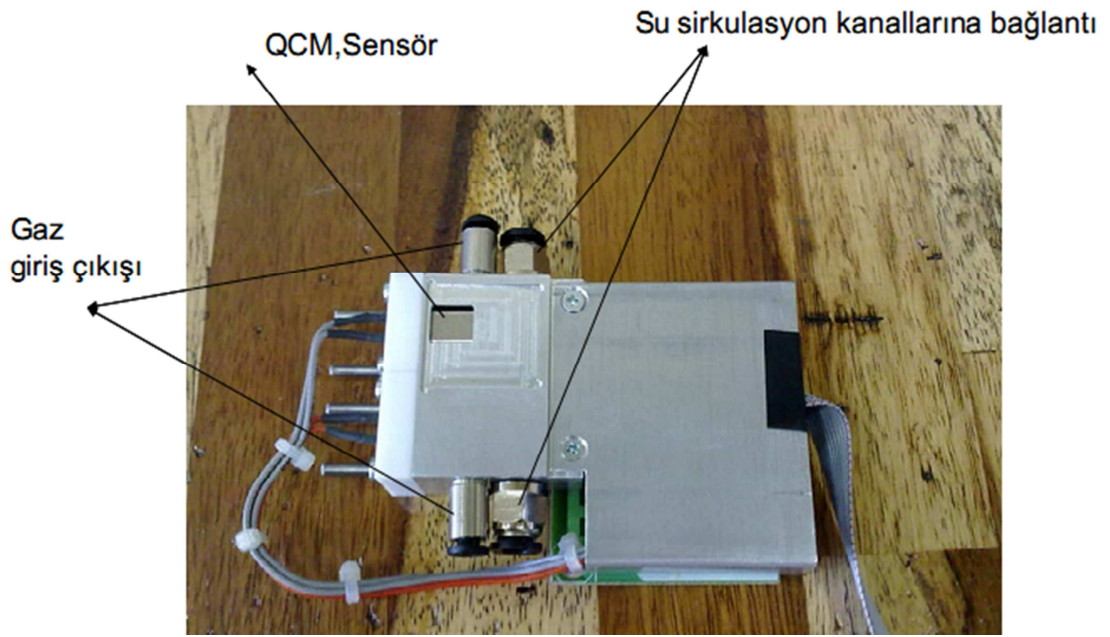
Şekil 3.2: Gaz karıştırma sistemi genel görüntüsü.

Gaz akış ölçerler ve ventillerin elektronik kontrolü için bir röle kart ve elektronik devre bulunmaktadır. Bu sistemin kontrolü için bir notebook serial port ile gaz akış ölçerlere ve röle karta bağlanmıştır. Gaz yıkama şişelerini sabit sıcaklıkta tutmak için iki termosirkülasyon ünitesi sisteme entegre edilmiştir.



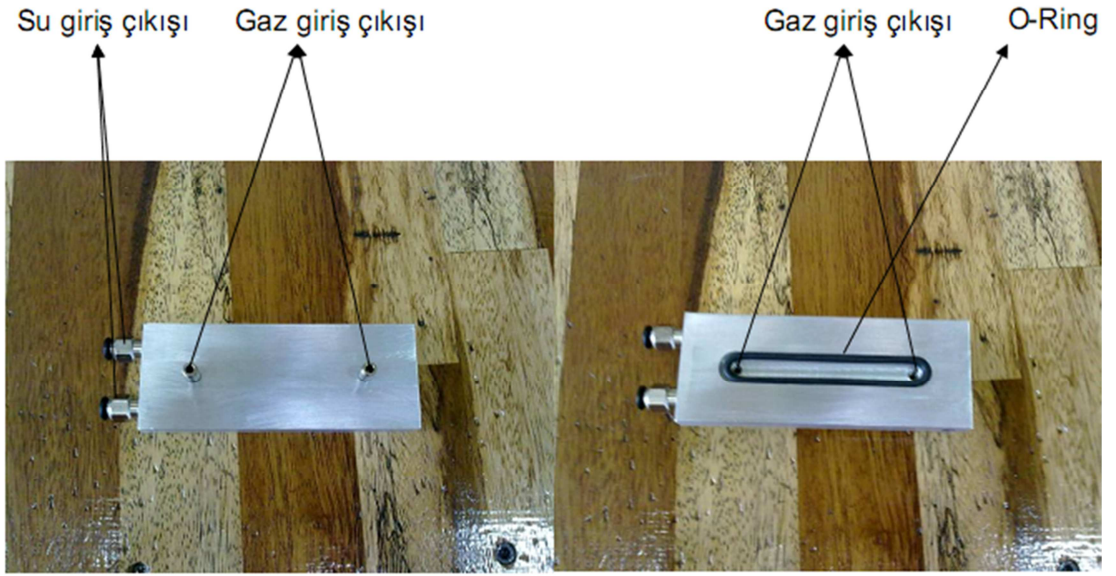
### 3.2.2 Sensör ve FT-IR Hücresi

Sensör hücresinde iki ayrı QCM yuvası bulunmaktadır bunlardan birinin üzerinde kuvartz cam bulunmaktadır. Bu kısım raman ölçümlerinde kullanılmıştır. Diğer kısımda bir gaz yolu ile diğer hücreye bağlanmıştır. Bu iki hücrenin etrafı sıcaklığı sabit tutmak için bir su kanalı ile sarılıdır. Hücrede iki tane gaz giriş ve çıkışı için iki tane de su giriş ve çıkışı için olmak üzere dört adet giriş kısmı mevcuttur.



Şekil 3.3: Sensör hücresi genel görüntü.

FT-IR hücresin tetra firması tarafından gaz ölçümleri için tasarlanmış olan hücredir. Sadece bu hücrede ATR kristalinin üst yüzeyini kapayan kısma, su giriş ve çıkışı eklenmiş yeni ve benzer bir parça eklenmiştir. Gaz yolu üzerine kristali kapsayacak boyutlarda O-Ring eklenmiştir.



**Şekil 3.4:** FT-IR raman hücresine eklenen üst kısmın genel görünüşü.

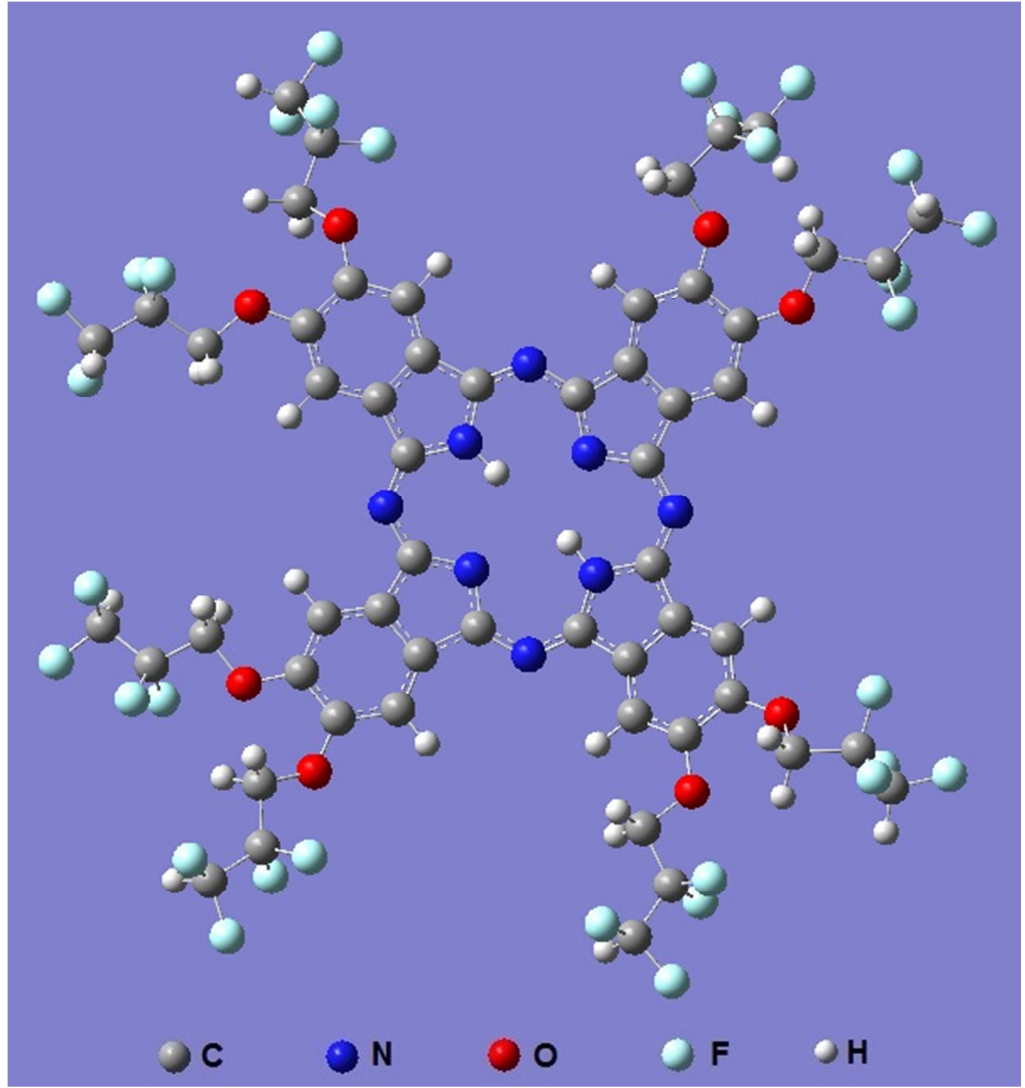
## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Molekülerin Geometrik Optimizasyonları

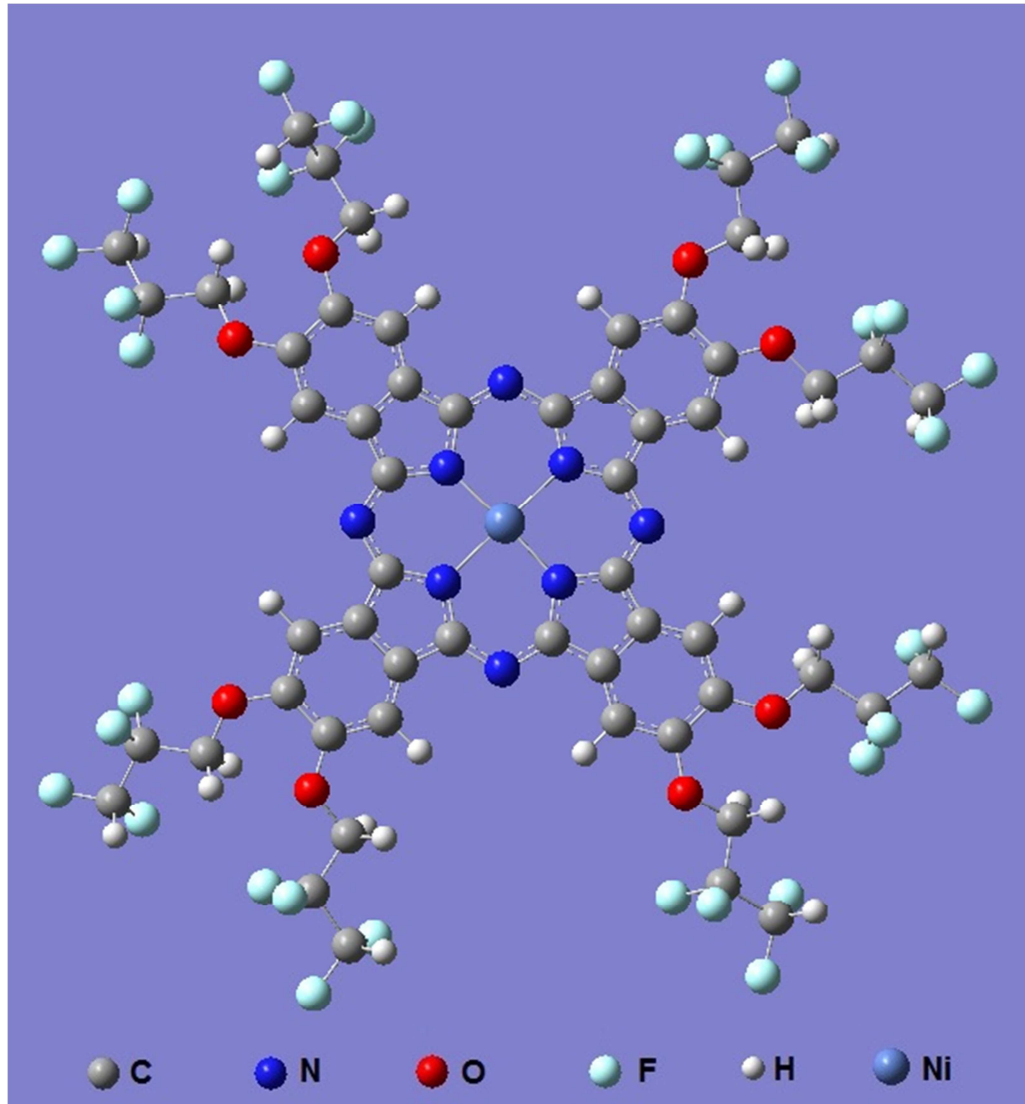
Çalışmada kullanılacak olan ftalosiyanimlerden güvenilir veriler elde edilebilmesi için öncelikle bu moleküllerin kararlı yapıda oldukları minimum enerjili konformasyona getirilmesi gerekmektedir. Optimize yapıların üç boyutlu modelleri ise Şekil 4.1 - 4.3'te gösterilmiştir. Bunun için tüm moleküllerin yapıları Hyperchem paket programında çizilerek, yarı deneysel PM3 metodu ile ön optimizasyonları yapılmıştır. Sonra ön optimizasyonu tamamlanmış yapılar üzerinden DFT metodunun LDA fonksiyoneli DZ temel seti kullanılarak tekrar optimizasyon yapılmıştır.

DFT/LDA yaklaşımı çok sayıda farklı malzemenin temel hal hesaplamalarından, deneysel sonuçlarla uyumlu sonuçlar elde edilmiştir[28-31]. Temel set olarak DZ (double zeta) kullanılmıştır. DZ seti büyük moleküllerin geometri optimizasyonlarında güvenilir sonuçlar vermektedir.

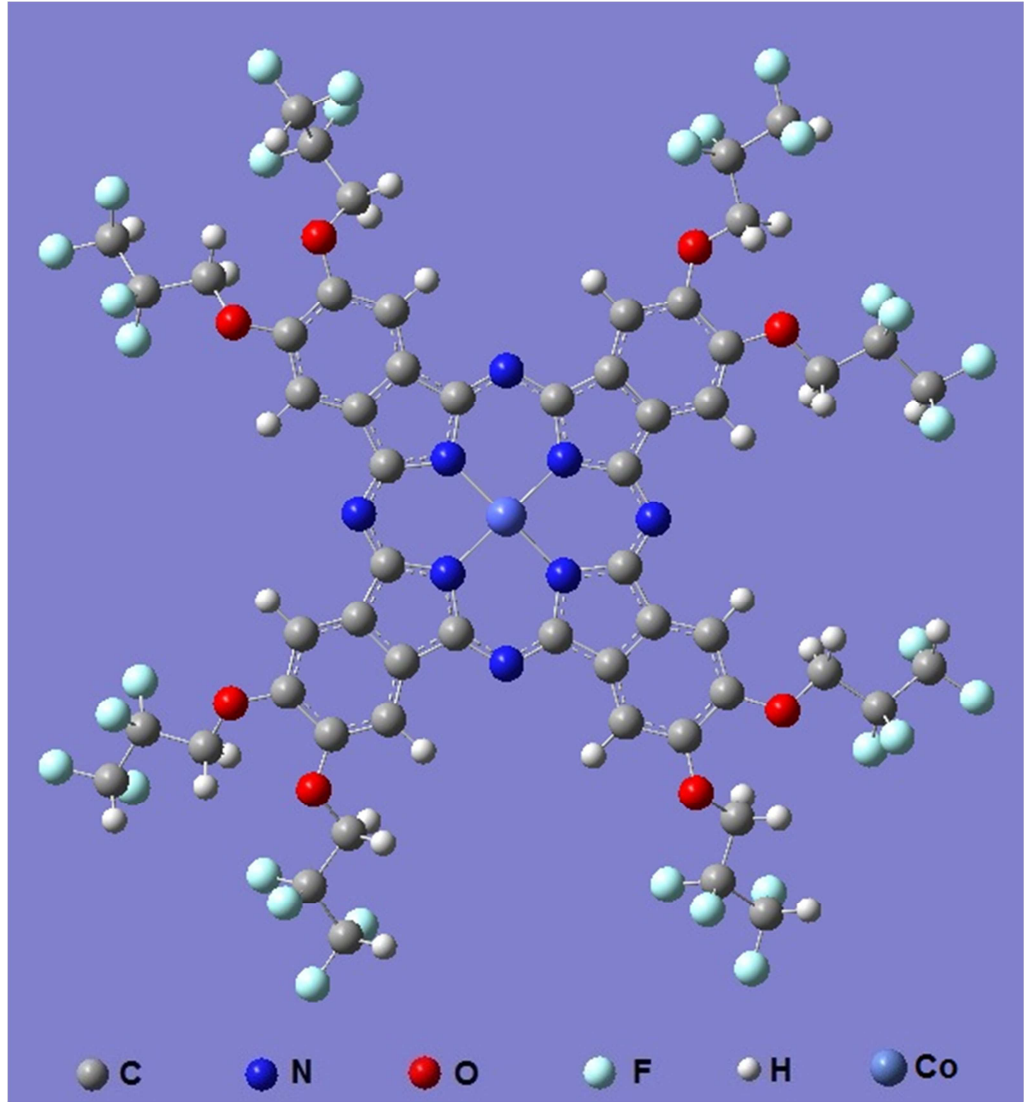
Ftalosiyanimlerle etkileşimleri incelenecek olan UOB'lerin de minimum enerjili hallerinin hesaplanması gerekmektedir. Bunun için ADF Programı BLYP fonksiyoneli TZP temel seti ile Şekil 4.4'te gösterilen altı UOB'in geometrik optimizasyonları yapılmıştır.



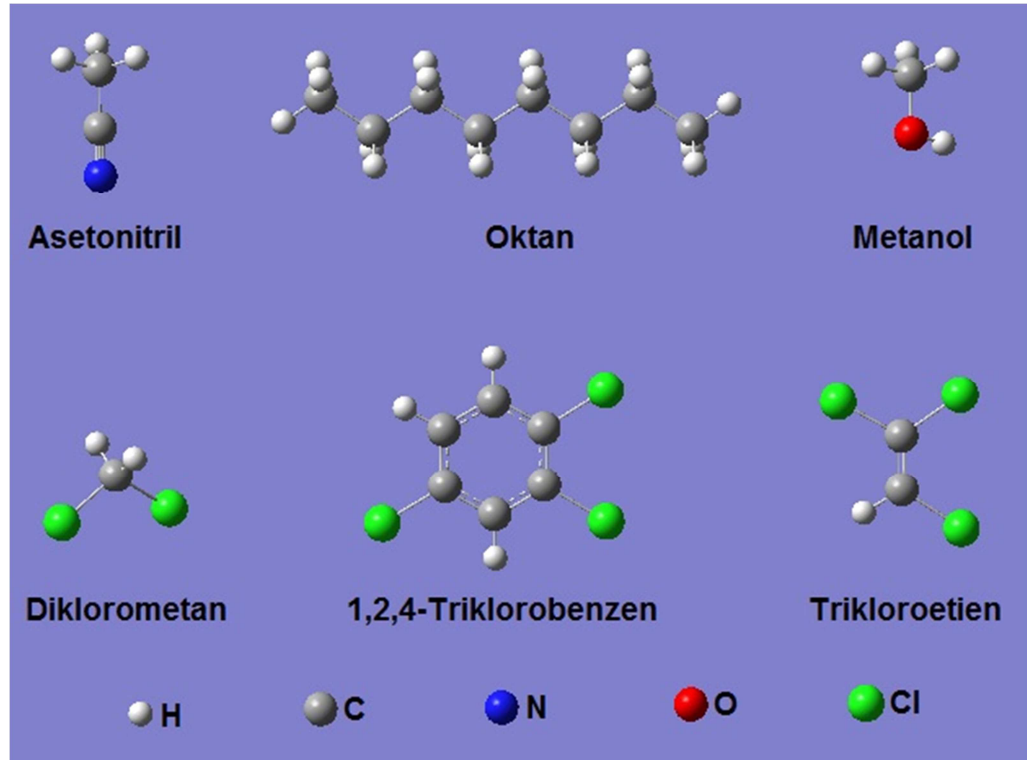
Şekil 4.1 H<sub>2</sub>Pc molekülünün optimize edilmiş yapısı.



Şekil 4.2 NiPc molekülünün optimize edilmiş yapısı.



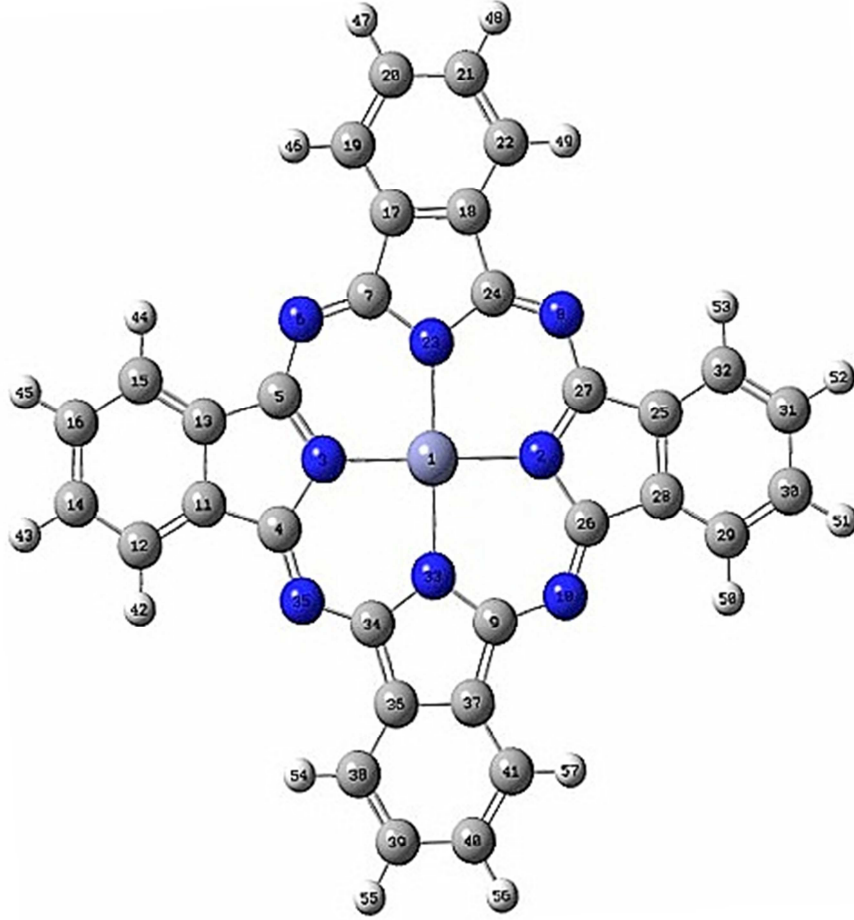
Şekil 4.3 CoPc molekülünün optimize edilmiş yapısı.



**Şekil 4.4** Etkileşimleri incelenen UOB'lerin optimize yapıları.

Moleküllerin geometri optimizasyon sonuçlarından elde edilen bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleri deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Bu bileşiklerin tek kristalleri elde edilemediği için x-ray ölçümleri alınamamıştır. Bu sebeple yan grubu bulunmayan metalli ftalosiyanin halkasının daha önceki çalışmalarda elde edilen deneysel bağ uzunlukları ve açıları kullanılarak, teorik olarak elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Sonuçlar Tablo 4.1, 4.2 ve 4.3'te sistematik olarak verilmiştir. Karşılaştırma sırasında Şekil 4.5'teki numaralandırma sistemi kullanılmıştır.





Şekil 4.5: Metalli ftalosiyenin atomlarının numaralandırılması.

Tablo 4.1: H<sub>2</sub>Pc molekülünün LDA/DZ metodu ile yapılan hesaplamalarından ve deneysel x-ray verilerinden elde edilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları. [32]

	Bağ Uzunluğu (Å)		Bağ Açısı (Derece)		
	Hesaplanan	Deneysel		Hesaplanan	Deneysel [32]
N2-C26	1,370	1,368	C27-N2-C26	113,5	108,4
N10-C26	1,316	1,335	C26-N10-C9	127,2	124,1
C26-C28	1,459	1,453	N10-C26-N2	122,6	127,2
C28-C25	1,420	1,401	N2-C26-C28	106,5	109,4



C28-C29	1,394	1,391	N10-C26-C28	130,9	123,4
C29-C30	1,399	1,387	C26-C28-C29	132,9	132,3
C30-C31	1,415	1,390	C26-C28-C25	106,7	106,3
			C25-C28-C29	120,3	121,4
			C28-C29-C30	120,3	116,9
			C29-C30-C31	118,9	121,7

**Tablo 4.2:** NiPc molekülünün LDA/DZ metodu ile yapılan hesaplamalarından ve deneysel x-ray verilerinden elde edilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları. [33]

Bağ Uzunluğu (Å)			Bağ Açısı (Derece)		
	Hesaplanan	Deneysel		Hesaplanan	Deneysel
Ni1-N2	1,859	1.887	Ni1-N2-C27	129,9	127.2
N2-C27	1,350	1.370	N2-C27-C25	110,1	111.6
C27-C25	1,338	1.451	C27-C25-C32	132,5	133.4
C25-C32	1,336	1.382	C25-C32-C31	120,8	118.5
C32-C31	1,349	1.392	C32-C31-C30	119,4	119.8
C31-C30	1,359	1.394	C31-C30-C29	118,9	122.1
C30-C29	1,351	1.383	C30-C29-C28	120,7	117.4
C29-C28	1,337	1.392	C29-C28-C26	132,3	132.1
C28-C26	1,339	1.461	C28-C26-N10	121,0	119.8
C26-N10	1,342	1.313			

**Tablo 4.3:** CoPc molekülünün LDA/DZ metodu ile yapılan hesaplamalarından ve deneysel x-ray verilerinden elde edilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları. [34]

Bağ Uzunluğu (Å)			Bağ Açısı (Derece)		
	Hesaplanan	Deneysel		Hesaplanan	Deneysel
Co1-N2	1,927	1,906	Co1-N2-C27	127,7	127,2
N2-C27	1,453	1,385	N2-C27-C25	109,4	109,7
C27-C25	1,465	1,415	C27-C25-C32	131,9	132,7
C25-C32	1,386	1,386	C25-C32-C31	118,0	117,1
C32-C31	1,410	1,378	C32-C31-C30	120,7	122,3
C31-C30	1,417	1,386	C31-C30-C29	120,7	120,7
C30-C29	1,403	1,381	C30-C29-C28	117,7	117,1
C29-C28	1,382	1,384	C29-C28-C26	129,6	131,4
C28-C26	1,459	1,448	C28-C26-N10	122,1	121,8
C26-N10	1,320	1,318			

Hesaplamalar sonucunda elde edilen geometrik parametreler deneysel verilerle küçük sapmalar haricinde uyum içerisindedir. Genellikle elektron çekici yan grupların etkisiyle hesaplanan bağ uzunluklarının beklenen şekilde daha büyük olduğu görülmüştür. Bu da göstermektedir ki yapılan geometrik optimizasyonlar sonucunda elde edilen yapılar güvenilirdir ve bir sonraki basamaktaki hesaplamalar için güvenle kullanılabilirler.

## 4.2 İnfrared Spektrumlarının Hesaplanması

H<sub>2</sub>Pc (şekil 4.1) ve NiPc (şekil 4.2) bileşiklerine ait İnfrared Spektrumları ADF programı kullanılarak DFT metodu LDA fonksiyoneli DZ temel seti

kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar deneysel verilerle karşılaştırılmıştır ve tablo 4.4'te gösterilmiştir.

**Tablo 4.4:** H<sub>2</sub>Pc ve NiPc bileşiklerinin LDA/DZ metodu kullanılarak hesaplanan ve FT-IR spektumundan elde edilen titreşim spektrumları.

H <sub>2</sub> Pc		NiPc	
Deneysel	Hesapsal LDA/DZ	Deneysel	Hesapsal LDA/DZ
684	697	748	722
744	769	832	825
800	812	1076	1076
836	830	1196	1179
860	854	1232	1147
948	938	1284	1263
1020	1029	1360	1385
1068	1071	1428-1476	1443-1482
1200	1204	1536	1585
1232	1235	2892	2861
1284	1260		
1332	1307		
1448	1435		
1480	1465		
1500	1561		
1612	1640		

Deneysel ve teorik titreşim spektrumları karşılaştırıldığında bazı pikler arasında benzerlikler olmasına rağmen bazılarında büyük sapmalar görülmektedir. Deneysel verilerin katı fazındaki maddeden alınması, hesapsal verinin ise vakum ortamında tek molekülden alınması buna sebep olarak düşünülmektedir. Katı fazında görülemeyen bazı titreşim türleri gaz fazında görülebilmektedir.

### 4.3 Etkileşim Enerjileri

Geometrik optimizasyonları yapılmış olan NiPc ve UOB moleküllerinin etkileşim hallerindeki enerjilerini bulabilmek için belirli bölgelerdeki etkileşim durumları incelendi. Bunun için ftalosiyanın molekülleri üzerinde seçilen yedi ayrı bölgeden UOB molekülleri farklı konumlarda, aralarında 2 Å mesafe olacak şekilde düzenlendi. Moleküllerin etkileşim bölgeleri Şekil 4.6 - 4.13' de diklorometan (DCM) etkileşimleri örnek alınarak gösterilmektedir. Aynı konumda ve aynı bölgeden asetonitril, oktan, metanol, 1,2,4-triklorobenzen (TKB) ve trikloroetilen (TKE) moleküllerinin de etkileşimleri hesaplanmıştır. Ancak oktanın uzun ve düz zincirli yapısı nedeniyle bazı etkileşimleri hesaplanamamıştır.

Bu moleküllerin önce tek başlarına sonra da belirtilen bölgelerden etkileştirilmiş durumları alınarak Gaussian 09W programı DFT metodu B3LYP fonksiyoneli LANL2DZ temel seti kullanılarak vakum ortamında enerji değerleri hesaplamaları yapılmıştır.

Elde edilen enerji değerleri aşağıdaki formüle göre hesaplanarak bağlanma enerjileri hesaplanmıştır. Bu etkileşim hesaplamalarından elde edilen sonuçlar tablo 4.5 – 4.7'de gösterilmiştir.

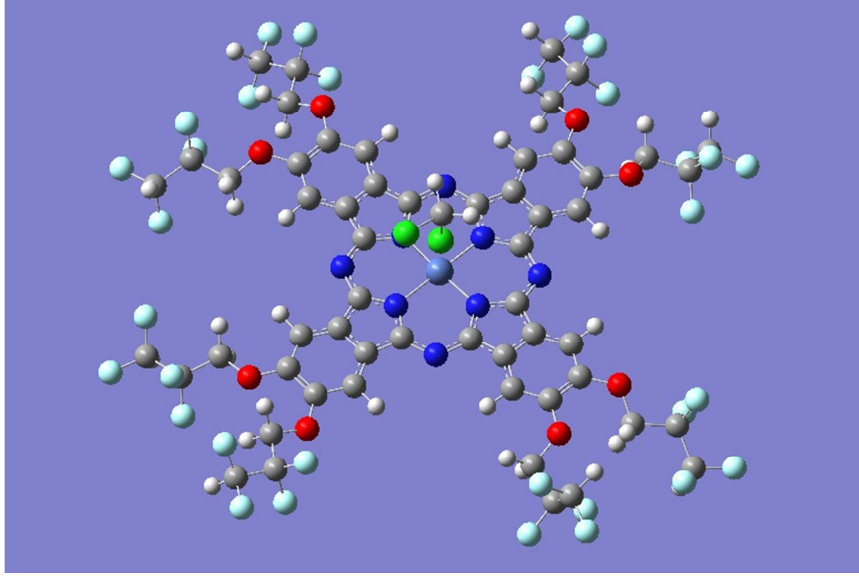
$$\Delta E = E_{(\text{NiPc} + \text{UOB})} - [E_{(\text{NiPc})} + E_{(\text{UOB})}]$$

$\Delta E$ : Bağlanma enerjisi.

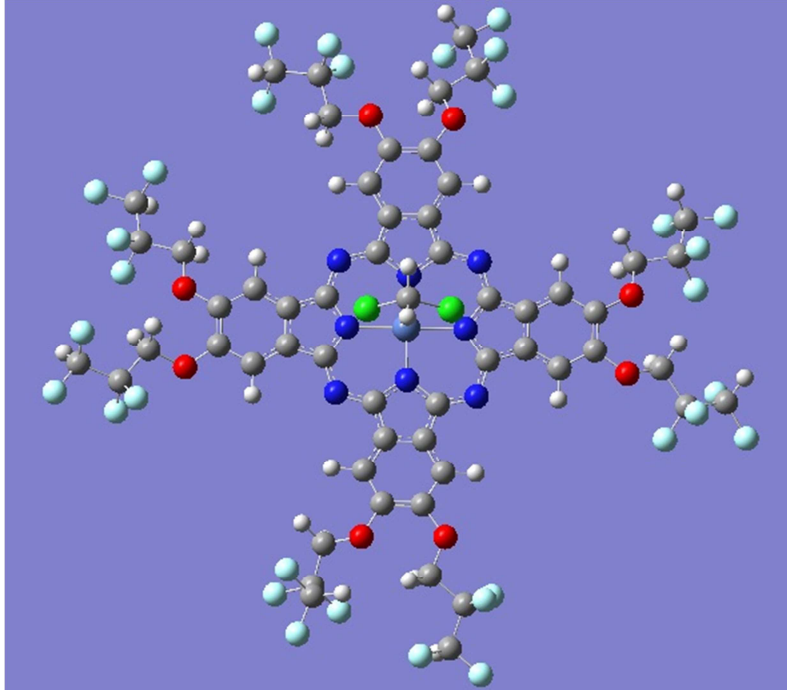
$E_{(\text{NiPc} + \text{UOB})}$ : NiPc ve UOB moleküllerinin etkileşim halindeki toplam enerjisi.

$E_{(\text{NiPc})}$ : NiPc molekülünün serbest haldeki enerjisi.

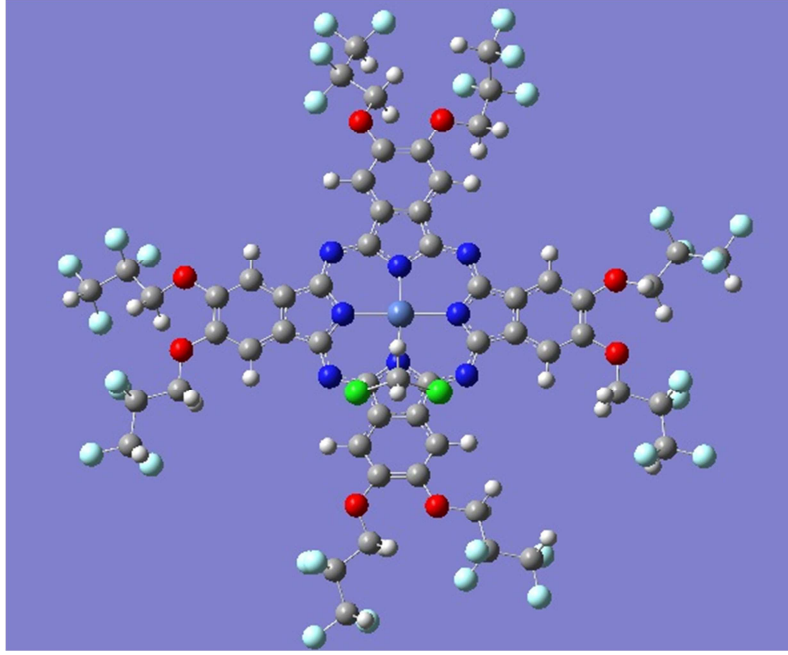
$E_{(\text{UOB})}$ : UOB bileşiğinin serbest haldeki enerjisi.



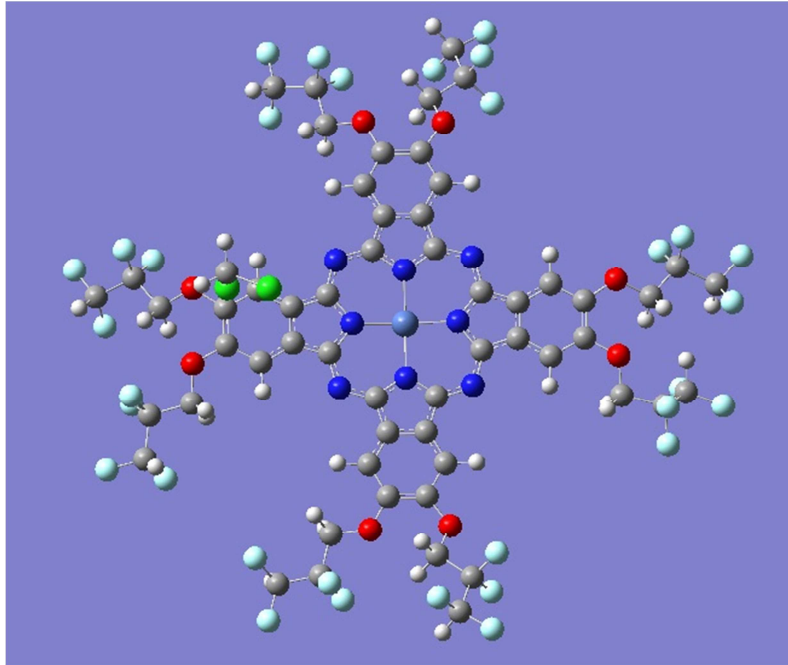
**Şekil 4.6** Metal 1 etkileşimi; Metal bölgesi üzerinde dik konumdaki diklorometan (DCM) etkileşimi.



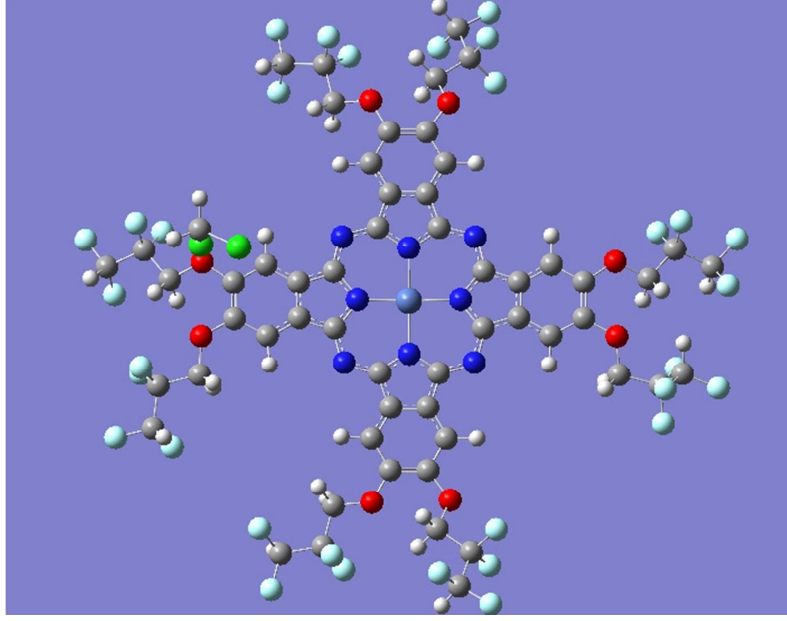
**Şekil 4.7** Metal 2 etkileşimi; Metal bölgesi üzerinde paralel konumdaki diklorometan (DCM) etkileşimi.



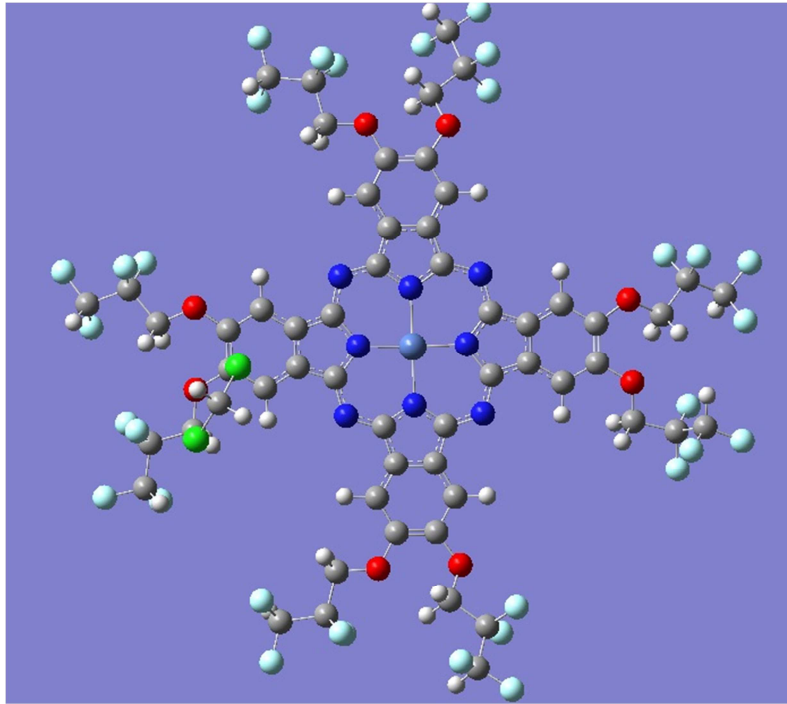
**Şekil 4.8** Pi etkileşimi; Konjuge  $\pi$  elektronlara sahip izoindol halkasının merkezinde paralel konumdaki DCM etkileşimi



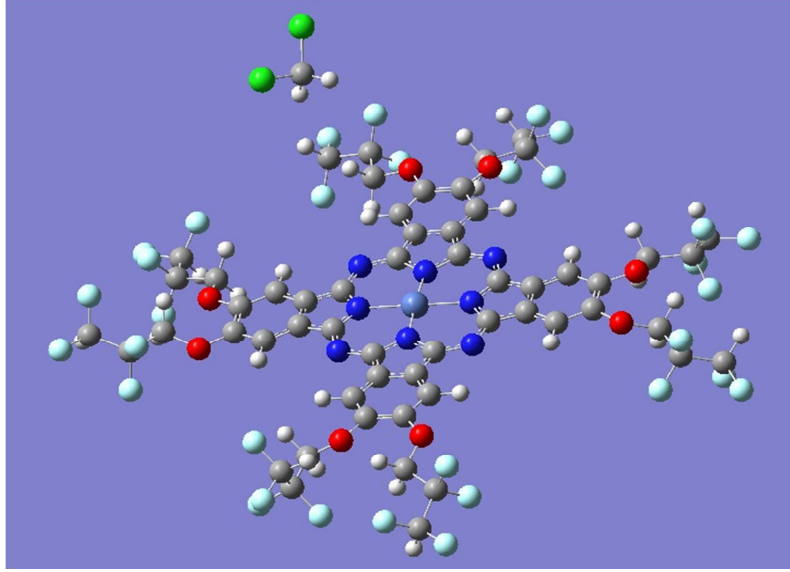
**Şekil 4.9** Yan grup 1 etkileşimi; Yan grubun ftalosiyanine bağlandığı ilk karbon üzerinde dik konumdaki diklorometan (DCM) etkileşimi.



**Şekil 4.10** Yan grup 2 etkileşimi; Yan grubun ftalosiyanine bağlanan ilk atomu olan oksijen üzerinde dik konumdaki diklorometan (DCM) etkileşimi.



**Şekil 4.11** Yan grup 3 etkileşimi; Yan grubun ftalosiyanine bağlanan ilk atomu olan oksijenin her iki yanındaki karbonlar üzerinde paralel konumdaki diklorometan (DCM) etkileşimi.



**Şekil 4.12** Yan grup 4 etkileşimi; Yan grubun son iki karbonuna bağlı flor atomları üzerinde paralel konumdaki diklorometan (DCM) etkileşimi.

**Tablo 4.5:** H<sub>2</sub>Pc bileşiğinin UOB'lere etkileşiminin Gaussian09 programı B3LYP/LANL2DZ metodu ile hesaplanmış enerji değerleri.

H <sub>2</sub> Pc Bağlanma Enerjisi (kcal/mol)						
	DCM	Asetonitril	Metanol	Oktan	TKE	TKB
Metal 1	15,126	4,620	1,151	34,120	21,781	22,074
Metal 2	131,685	129,260	57,779	554,874	116,951	114,289
Pi	238,139	208,767	134,615	793,524	253,243	230,350
Yan grup 1	72,502	36,263	37,335		75,526	80,955
Yan grup 2	57,570	40,024	34,844		65,735	62,318
Yan grup 3	286,356	344,760	220,533		316,750	888,624
Yan grup 4	-2.778	63.875	68.836	3.161	79.475	0.389
Toplam Enerji	798.601	827.569	555.093	1385.680	929.462	1398.999



**Tablo 4.6:** NiPc bileşiğinin UOB'lere etkileşiminin Gaussian09 programı B3LYP/LANL2DZ metodu ile hesaplanmış enerji değerleri.

NiPc Bağlanma Enerjisi (kcal/mol)						
	DCM	Asetonitril	Metanol	Oktan	TKE	TKB
Metal 1	60.241	13.822	27.512	49.881	59.700	61.772
Metal 2	172.289	184.107	132.673	102.916	145.939	148.811
Pi	244.990	237.994	153.528	791.867	276.546	269.822
Yan grup 1	75.681	35.802	43.229		75.612	83.913
Yan grup 2	45.089	31.087	38.509		47.652	119.200
Yan grup 3	287.524	266.811	171.540		290.616	355.184
Yan grup 4	4.227	63.791	77.560	3.231	79.984	-0.019
Toplam Enerji	890.042	833.416	644.550	947.895	765.416	1038.683

**Tablo 4.7:** CoPc bileşiğinin UOB'lere etkileşiminin Gaussian09 programı B3LYP/LANL2DZ metodu ile hesaplanmış enerji değerleri.

CoPc Bağlanma Enerjisi (kcal/mol)						
	DCM	Asetonitril	Metanol	Oktan	TKE	TKB
Metal 1	46.881	-6.306	8.442	53.827	52.934	51.027
Metal 2	170.197	172.049	98.4438	824.728	142.749	148.809
Pi	245.453	216.213	140.401	612.816	260.046	246,927
Yan grup 1	76.760	40.895	38.943		81.340	82.326
Yan grup 2	36.023	30.647	21.471		39.115	41.890
Yan grup 3	272.338	251.203	177.797		266.083	270.125
Yan grup 4	-2.995	65.107	74.558	3.230	80.231	0.341
Toplam Enerji	844.659	769.809	560.057	1494.602	922.499	841.446

Literatürdeki çalışmalara bakıldığında etkileşim enerjisinin düşük olması etkileşen iki molekül arasında herhangi bir sterik engelin olmadığını ve etkileşim anında her iki molekülde de bir kararsızlık meydana gelmeyeceği anlamına gelmektedir[35-37]. Bu da bize etkileşim enerjisinin algılama kapasitesi ile ters orantılı olduğunu göstermektedir. Tablo 4.5, tablo 4.6 ve tablo 4.7'e genel olarak baktığımızda en düşük enerji değerine sahip etkileşimler dik konumdakilerdir. Bunlardan Metal 1 etkileşim bölgesi en düşük enerjiye sahip etkileşimdir. Ardından eter bağı üzerinden yapılan Yan grup 1 ve Yan grup 2 etkileşimi gelmektedir.

#### 4.4 Dipol Moment Hesaplamaları

Gaussian Programı B3LYP/LANL2DZ metodu ile etkileşim enerjileri hesaplanan ftalosiyaninler ve UOB moleküllerinin yine aynı program ve yöntem ile hem etkileşim anındaki hem de serbest haldeki dipol momentleri hesaplanmış (Tablo 4.8 – 4.11). Daha sonra bu sonuçlar bağlanma enerjilerinin hesaplamasındaki matematiksel denkleme benzer bir şekilde serbest haldeki iki molekülün toplam enerjisinden çıkarılarak etkileşim sonucu meydana gelen dipol moment değişimi bulunmuştur.

**Tablo 4.8:** Ftalosiyaninlerin ve UOB'lerin serbest haldeki dipol momentleri.

	Dipol Moment (Debye)
NiPcF	13.6825
CoPcF	14.2056
H <sub>2</sub> PcF	14.5508
Asetonitril	3.9963
DCM	2.1480
Metanol	2.2257
Oktan	0.0000
TKB	1.6673
TKE	1.1721

**Tablo 4.9:** H<sub>2</sub>Pc bileşiğinin UOB'lere etkileşiminin Gaussian09 programı B3LYP/LANL2DZ metodu ile hesaplanmış dipol moment değişimleri.

H <sub>2</sub> Pc Dipol Moment (Debye)						
	DCM	Asetonitril	Metanol	Oktan	TKE	TKB
Metal 1	-1.5241	-4.651	-3.181	-0.1156	-1.4936	-0.649
Metal 2	-2.8612	-5.0165	-1.6244	-0.5171	-0.6964	-2.4653
Pi	-1.6014	-6.4792	-0.6595	6.2733	-0.8034	-4.2797
Yan grup 1	-1.1627	-7.4248	-2.0476		-1.831	-0.3389
Yan grup 2	-0.6688	-6.3224	-2.7418		-1.4184	0.1844
Yan grup 3	-0.9746	-5.9204	-1.3804		-0.3386	-7.1534
Yan grup 4	-2.1181	-0.4059	-2.4061	-0.2721	-1.3688	-0.8588

**Tablo 4.10:** NiPc bileşiğinin UOB'lere etkileşiminin Gaussian09 programı B3LYP/LANL2DZ metodu ile hesaplanmış dipol moment değişimleri.

NiPc Dipol Moment (Debye)						
	DCM	Asetonitril	Metanol	Oktan	TKE	TKB
Metal 1	-2.3385	-3.0662	-0.621	-0.2706	-0.4017	-1.2847
Metal 2	-2.1139	-4.9964	-1.9971	-0.818	-1.5416	-1.3046
Pi	-0.6333	-4.7072	-2.0673	-0.3711	-1.5308	-0.5588
Yan grup 1	-0.6713	-5.0916	-0.5628		-1.83	-1.274
Yan grup 2	-1.338	-3.923	-1.6211		-1.5	-1.2663
Yan grup 3	-0.0837	-0.6893	-3.0529		-1.48546	0.2337
Yan grup 4	-3.4513	-3.5429	-0.7999	-0.4644	-1.0114	-0.3913

**Tablo 4.11:** CoPc bileşiminin UOB'lere etkileşiminin Gaussian09 programı B3LYP/LANL2DZ metodu ile hesaplanmış dipol moment değişimleri.

CoPc Dipol Moment (Debye)						
	DCM	Asetonitril	Metanol	Oktan	TKE	TKB
Metal 1	-1.2711	-3.1403	-2.2584	-0.1688	-2.0644	-0.7874
Metal 2	-1.9198	-4.5559	-1.7417	-0.7382	-1.7118	-1.1281
Pi	-2.6114	-6.6744	-0.8313	8.9246	-1.4708	-1.5753
Yan grup 1	-1.1492	-4.899	-2.0165		-2.4819	-0.9865
Yan grup 2	-0.4778	-4.2886	-1.8838		-0.9133	-0.3177
Yan grup 3	-0.3009	-2.232	-1.2182		0.07	-1.9079
Yan grup 4	-2.6605	-4.4106	0.3021	0.1019	-0.9659	-0.4569

Tablo 4.9 - 4.11 arasında verilen tablolarda etkileşim sırasında meydana gelen dipol moment değişimleri görülmektedir. Genel olarak bakıldığında toplam dipol momentlerin etkileşimler anında düştüğü ve eksi değerler elde edildiği görülmüştür. Dipol momentteki bu düşüşün birbiri ile etkileşime geçen UOB ve ftalosiyanın bileşiminin aralarında indüklenme yoluyla oluşan bir yük delokalizasyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Dipol moment en yüksek UOB olan asetonitrilin en büyük dipol moment değişimlerine sebep olduğu gözlenmektedir. Bu değişimler içinde de en büyük düşüş yan grup 1 ve pi etkileşimlerinde görülmüştür. Benzer şekilde 1,2,4-TKB için de benzer sonuçlar görülmüştür. DCM, metanol ve TKE'in de metal bölgesi etkileşimleri başta olmak üzere pi ve yan grup bölgesinden de zaman zaman etkileşim yaptığı görülmektedir. Dipol moment sıfır olan oktanın ise ciddi bir dipol moment düşüşüne sebep olmadığı gözlenmiştir.

## 4.6. Deneysel FT-IR Spektrumları

Jet sprey metodu kullanılarak ATR kristali üzerine H<sub>2</sub>Pc, NiPc ve CoPc kaplandı. Ardından spektrum cihazının gaz ölçüm hücresine yerleştirildi ve önce kuru azot geçerken sonrada kuru azot eşliğinde belirli konsantrasyonlarda UOB buharı geçerken spektrum alındı. Alınan bu iki spektrumun matematiksel olarak farklı (Spektrum1-Spektrum2) alındı. Bu sayede UOB buharının ftalosiyanın filmine ait spektrum üzerinde meydana getirdiği değişimler daha net bir şekilde görülmüş oldu. FT-IR hücresine gönderilen UOB buharlarının konsantrasyonları ise buhar basıncını sıcaklığa bağlayan bir eşitlik olan Antoine eşitliğinden hesaplanmıştır.

$$\log_{10} P = A - \frac{B}{C + T}$$

Burada P buhar basıncını (mmHg), T sıcaklığı (°C), A,B ve C de UOB'nin kendisine özgü sabitlerini temsil eder.

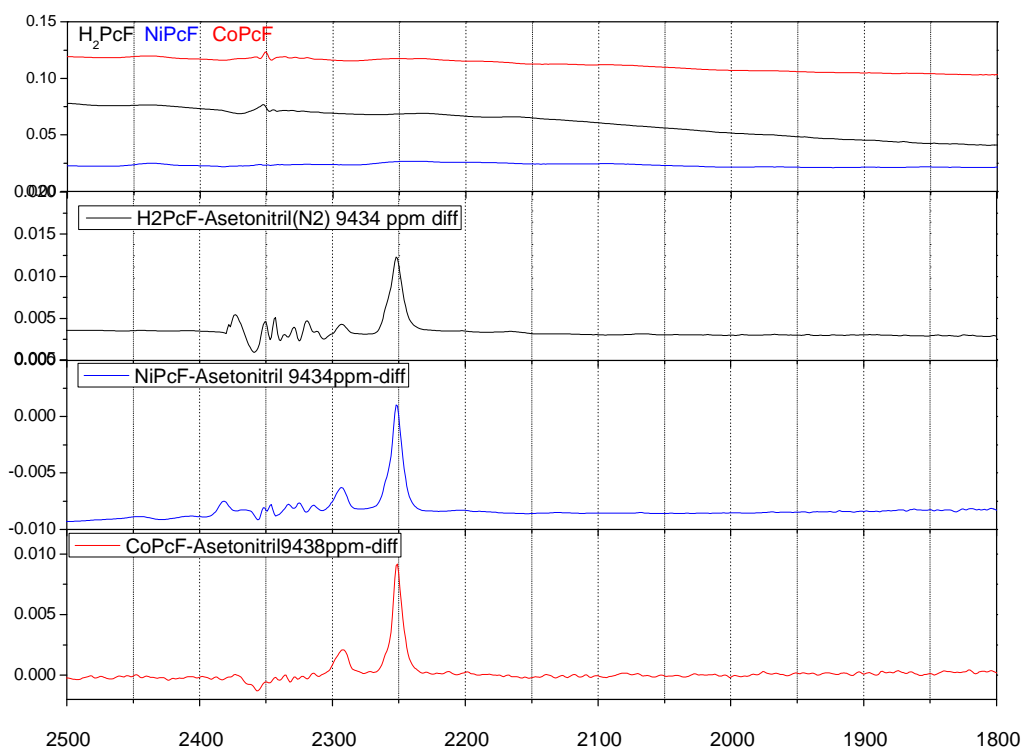
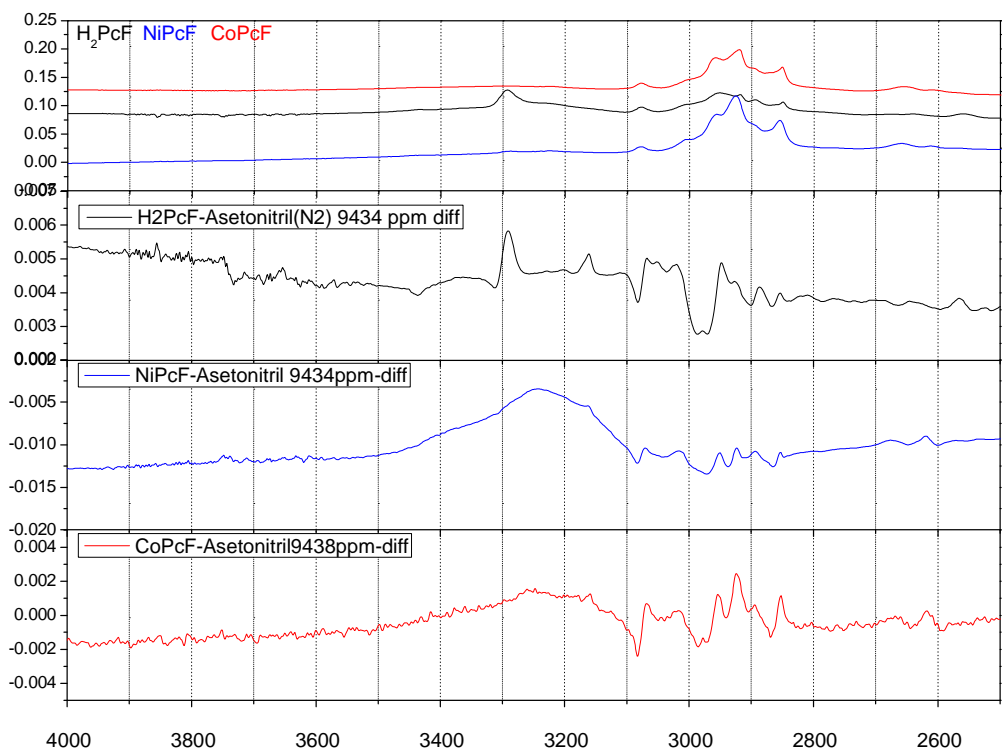
Ftalosiyanın filmlerinden elde edilen FT-IR spektrumları etkileşim grafiklerinde gösterilmiştir. Ftalosiyanınlar arasında sadece metal farkı olduğu için küçük sapmalar haricinde birbirine benzer spektrumlar elde edilmiştir. Bu spektrumların analizi Tablo 4.12' te gösterildiği gibidir.

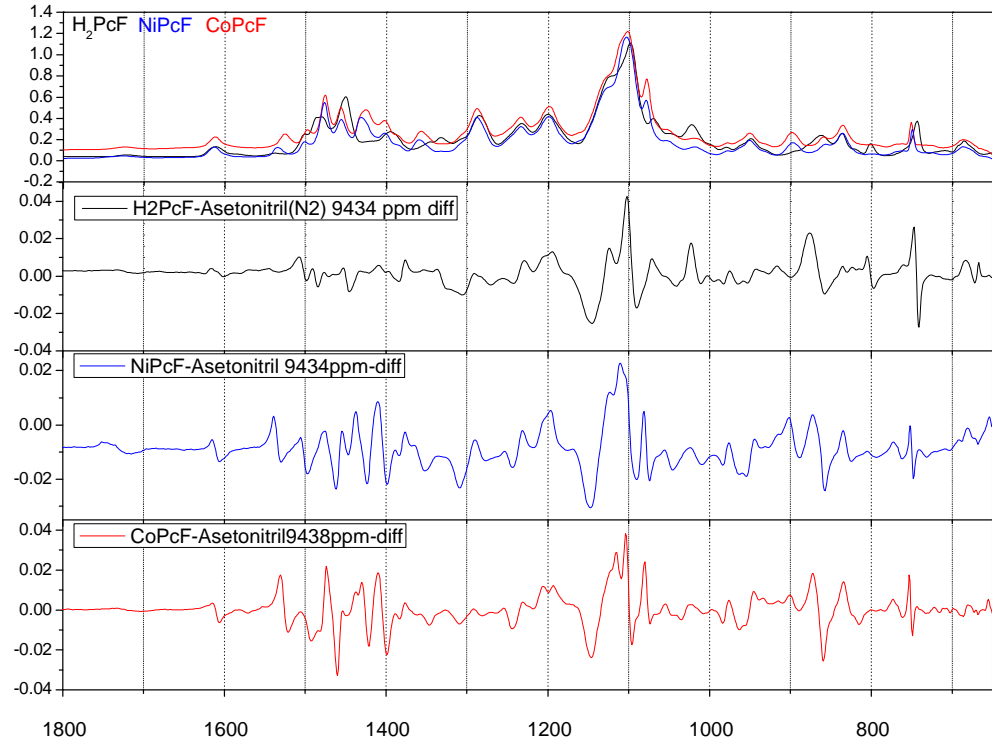
**Tablo 4.12:** ATR kristaline kaplanan ftalosiyanınların FT-IR spektrumlarının analizi.[38-40]

Dalga Sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Titreşim çeşidi
687	Pc esneme
729	C-H eğilme ve halka deformasyonu
750	C-H eğilme
764	Makrohalka deformasyonu
803	N-H salınım
860	İzoindol deformasyonu ve aza gerilmesi
950	N-C-N, C-N-C eğilme
978	C-H (alkyl) salınım
1018	C-H deformasyon

1079	C-F gerilme
1105	C-O-C gerilme (Alifatik)
1235	C-O-C stretching (Ar)
1286	Pirol gerilme
1360	C-H eğilme
1403	C-H gerilme
1432	İzoindol gerilme
1457	C-H asimetric eğilme ve pirol gerilme
1478	Aromatik C=C gerilme
1502	C-N gerilme
1535	Pirol gerilme
1612	Benzene gerilme
2855	C-H gerilme (-CH-, simetrik)
2927	C-H gerilme (-CH-, asimetric)
2957	C-H gerilme (-CH <sub>2</sub> , asimetric)
3005	C-H gerilme (-CH <sub>2</sub> , asimetric)
3079	C-H gerilme (Ar)
3218	O-H gerilme
3293	N-H gerilme

#### 4.6.1 Asetonitril Etkileşimi



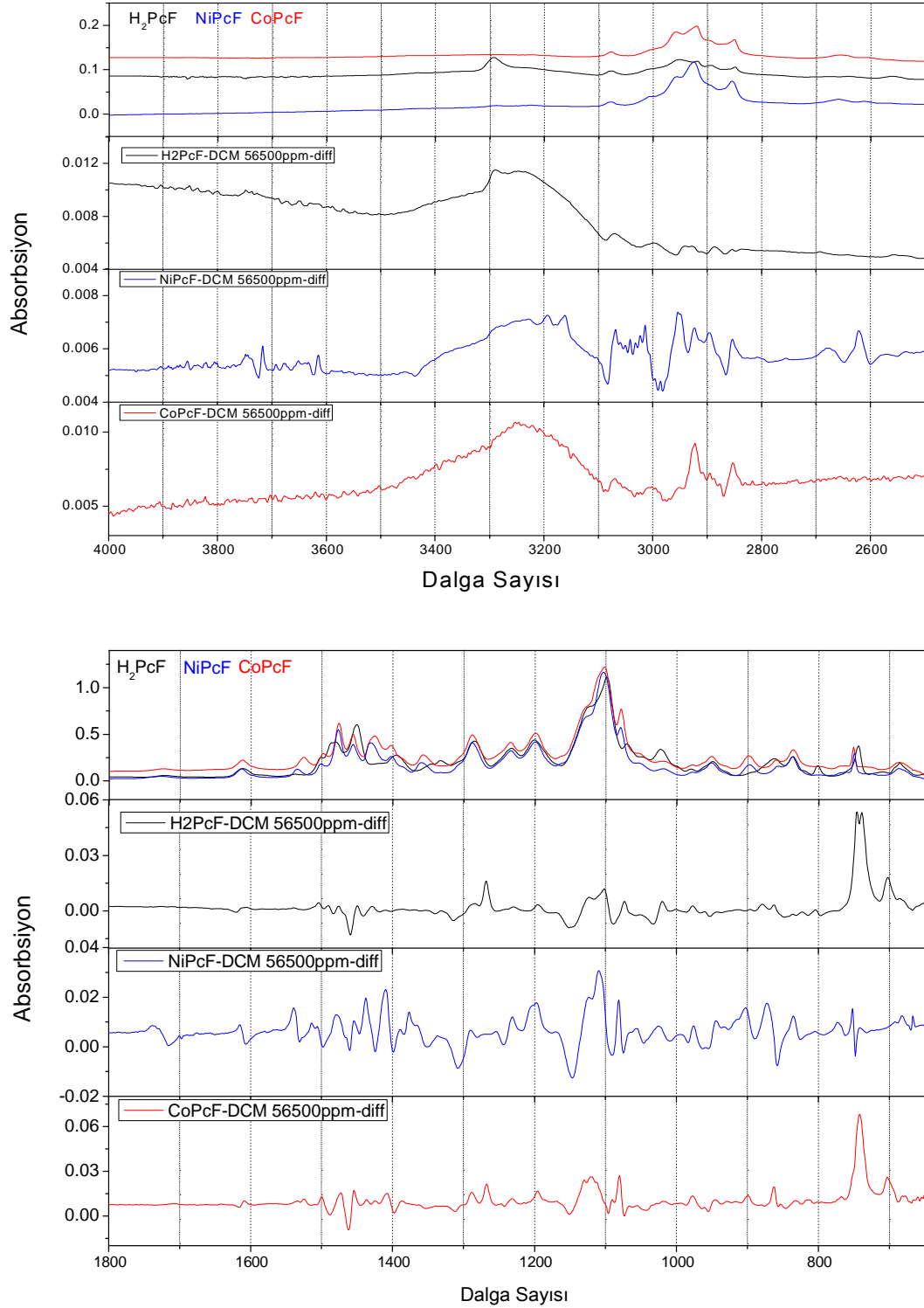


**Grafik 4.1** Kuru azot atmosferinde alınmış ATR FT-IR spektrumu (üst). Kuru azot atmosferinde alınan ve kuru azot ile beraber 9480 ppm asetonitril geçerken alınan ATR FT-IR spektrumlarının farkı (alt).

Elde edilen grafikler incelendiğinde  $2252\text{cm}^{-1}$ 'de asetonitrile ait nitril grubunun karakteristik gerilme titreşimleri görülmektedir. Bu da asetonitril absorpsiyonunun kanıtıdır. Ayrıca 3000-2800 arasında görülen C-H gerilme titreşimleri asetonitrile ait titreşimlerdir. Asetonitrilin bu üç kompleksle yaptığı moleküller arası etkileşimin daha çok, sterik engelin az olduğu ve  $\pi$ -bağlarının yoğun olduğu izoindol halkasından yaptığı gözlenmiştir. Ftalosiyanine ait aromatik C-H ve C-C, C-N-C, benzen ve izoindol gruplarına ait piklerinde kaymalar gözlemlenmektedir. Yaklaşık 4-5 dalga sayısı sola doğru gerçekleşen bu kaymalar fark spektrumunda ana spektrumdaki piklerin türevi şeklinde görülmektedir. Bu sonuçlar ışığında asetonitrilin ftalosiyanın üzerinde izoindol halkası üzerindeki  $\pi$ -bağları ile etkileştiği bunun buradaki bağları zayıflattığı yorumunu çıkarabiliriz.



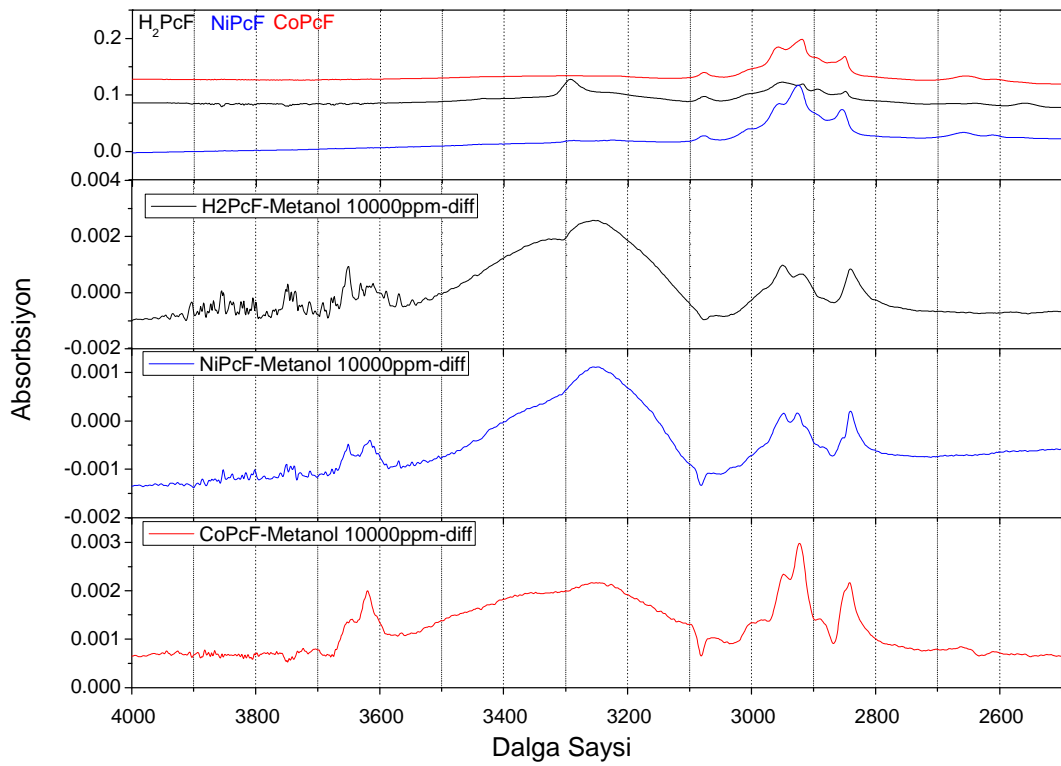
#### 4.6.2 Diklorometan(DCM) Etkileşimi

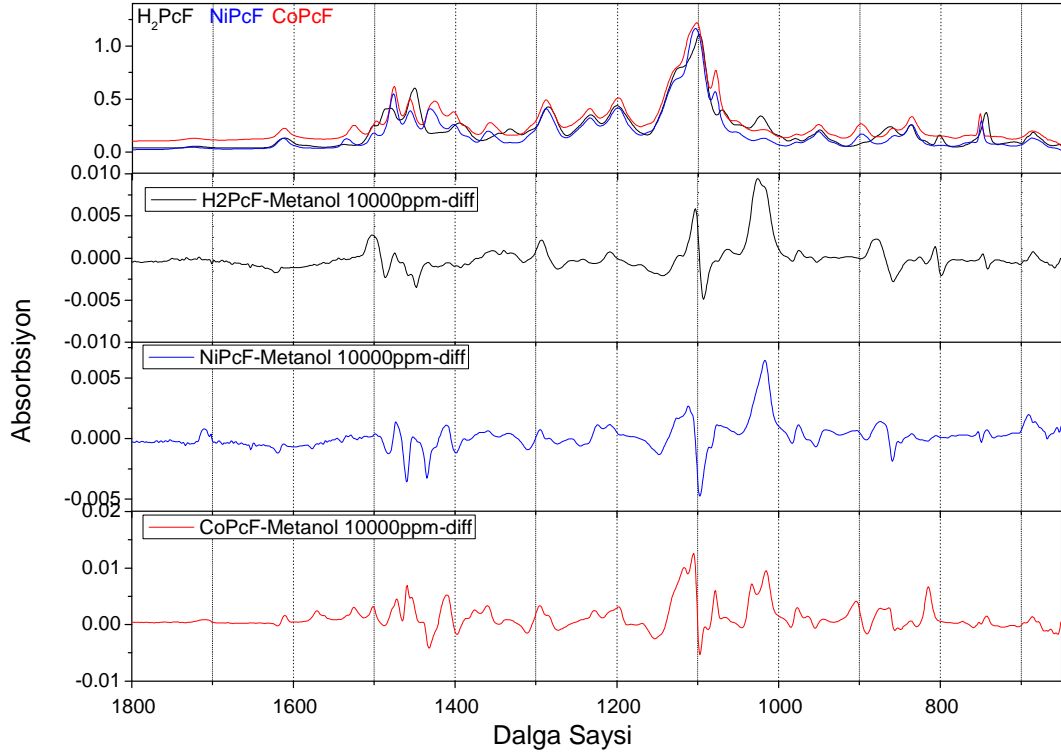


**Grafik 4.2** Kuru azot atmosferinde alınmış ATR FT-IR spektrumu (üst). Kuru azot atmosferinde alınan ve kuru azot ile beraber 56500 ppm DCM geçerken alınan ATR FT-IR spektrumlarının farkı (alt).

Grafiklerden görüldüğü üzere ftalosiyanınin karakteristik piklerinde herhangi bir kayma gözlenmemiş ancak DCM'ye ait C-Cl pikleri 750-700 arasında ve C-H pikleri ise 1268'de gözlenmiştir. Ftalosiyanine ait N-H ve aromatik C-H piklerinde intensiteler küçük oranlarda değişmiştir. Bunun yanında piklerindeki intensite artışı bu bölgeden bir etkileşimin olduğunu göstermektedir.

#### 4.6.3 Metanol Etkileşimi

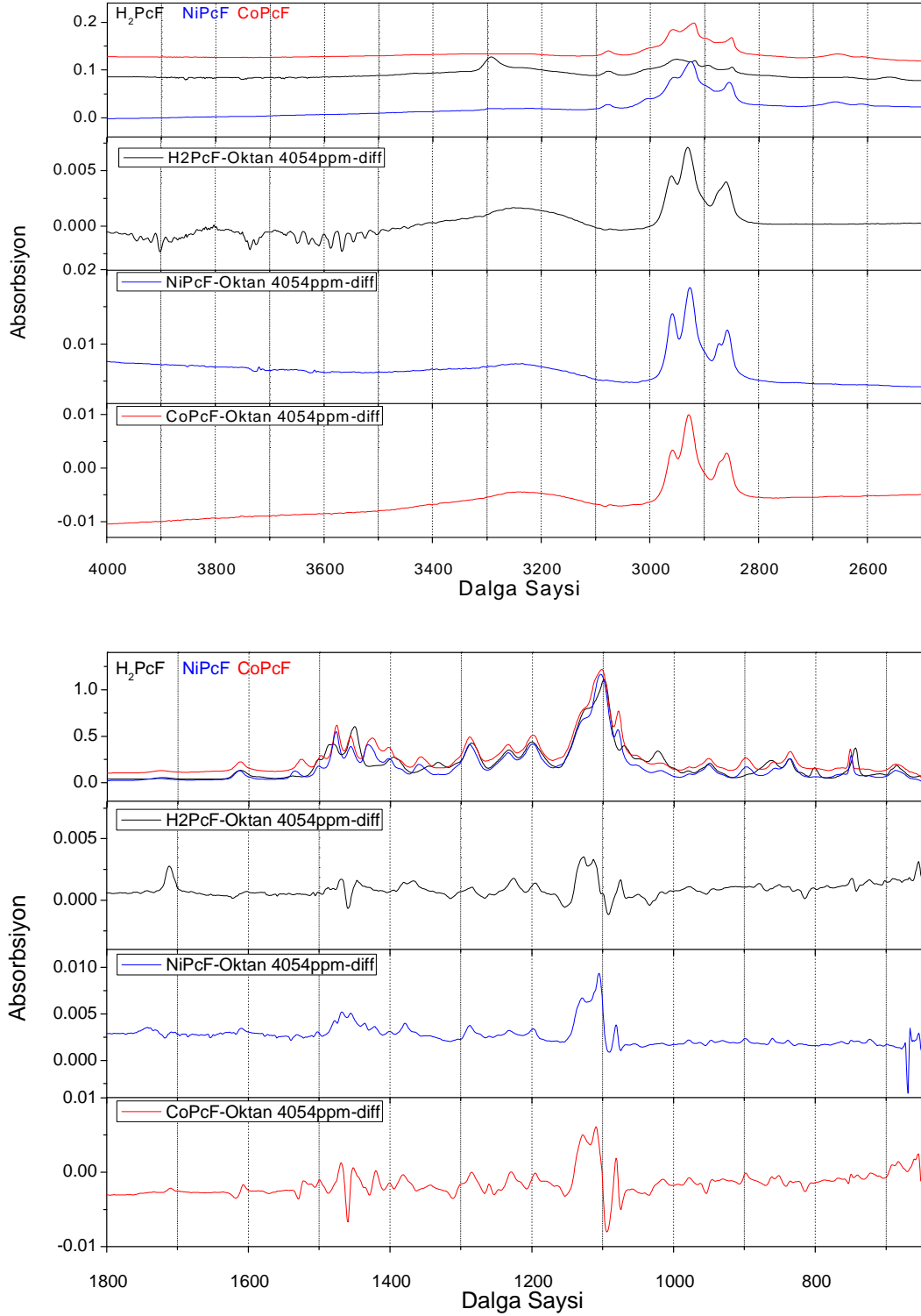




**Grafik 4.3** Kuru azot atmosferinde alınmış ATR FT-IR spektrumu (üst). Kuru azot atmosferinde alınan ve kuru azot ile beraber 10000 ppm metanol geçerken alınan ATR FT-IR spektrumlarının farkı (alt).

Ftalosiyanınların spektrumları ve bunların metanol absorpsiyonundan elde edilmiş fark spektrumları karşılaştırıldığında metanole ait O-H gerilme titreşimi ( $3251\text{cm}^{-1}$ ) ve C-H gerilme titreşimleri ( $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ ) fiziksel bir absorpsiyonun göstergesidir.  $3079$ 'da C-H(ar) gerilme titreşiminde azalma  $1100$ 'deki etere ait gerilme titreşiminde de kayma görülmektedir. Bu da bize metanolün eter bağındaki oksijen ile etkileşim içinde olduğunu göstermektedir. Ayrıca  $860$ 'daki izoindol deformasyon pikinde ve  $1500\text{-}1400$  arasındaki aromatik C-H bölgesindeki piklerinde görülen azalma, metanolün bu bölgelerden etkileştiğini göstermektedir.  $\text{H}_2\text{Pc}$  de bulunan  $803$ 'teki N-H salınım titreşiminde  $3290$ 'da bulunan N-H gerilme titreşiminde pikin kaymasından kaynaklanan türev şeklinde pikler görülmektedir. Bu veri bize metanolün merkezde bulunan iki hidrojen atomu ile de bir etkileşim içinde olduğunu göstermektedir.

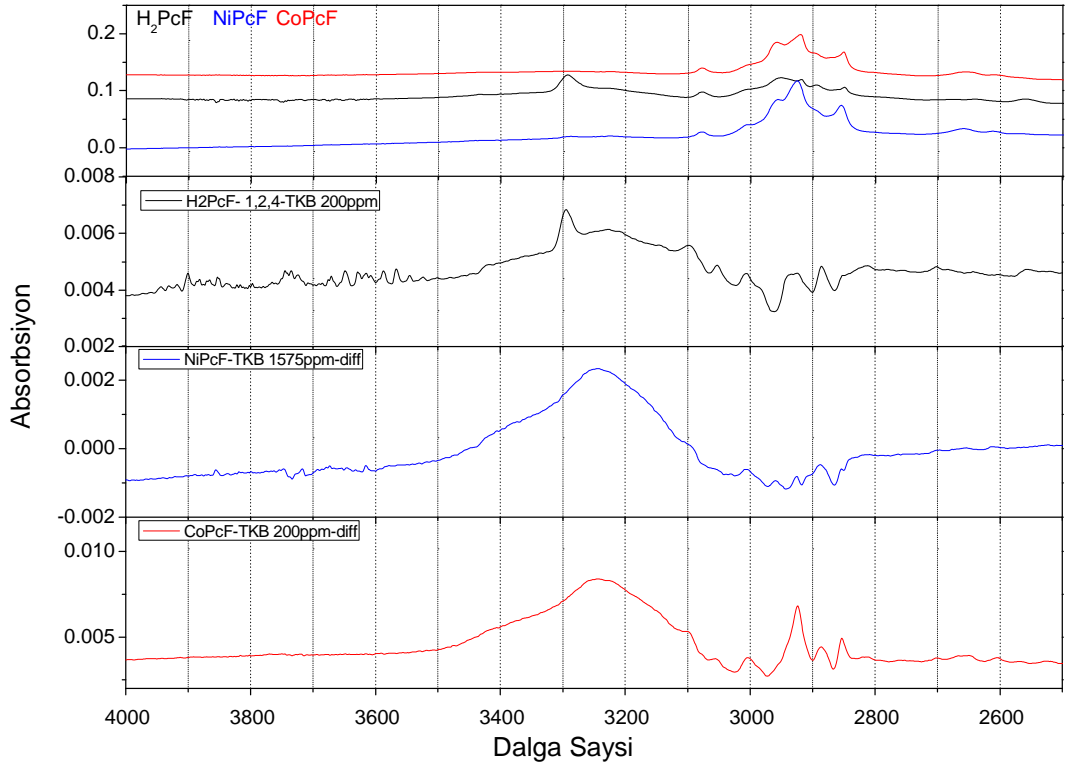
#### 4.6.4 Oktan Etkileşimi

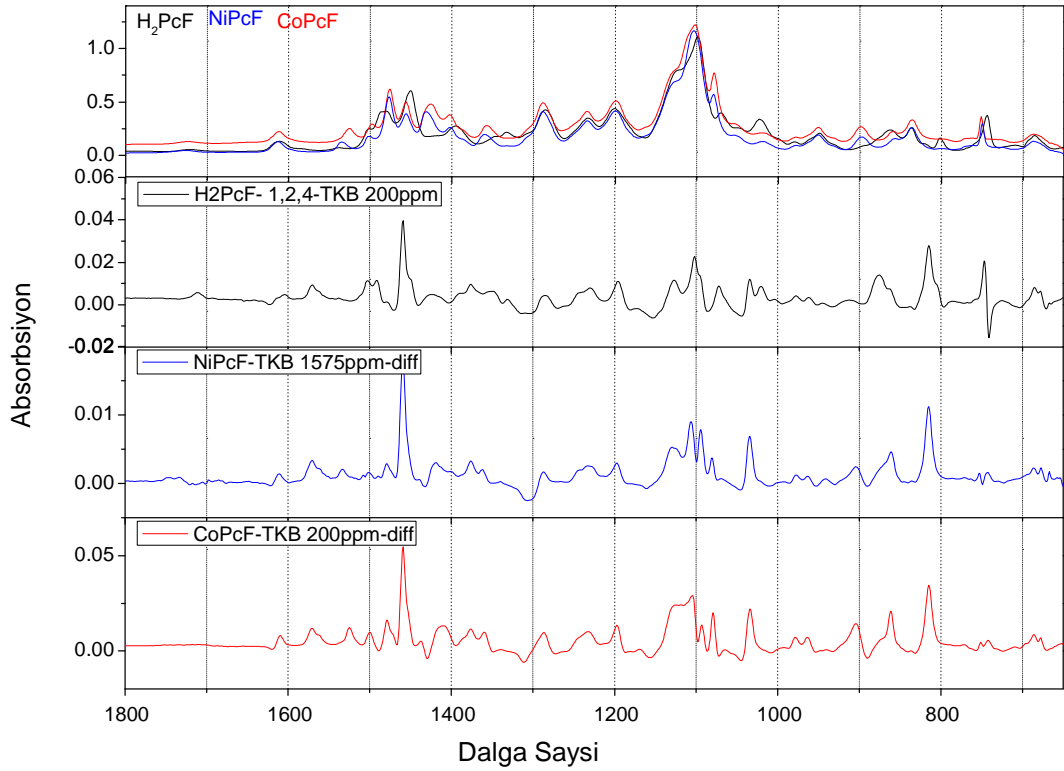


**Grafik 4.4** Kuru azot atmosferinde alınmış ATR FT-IR spektrumu (üst). Kuru azot atmosferinde alınan ve kuru azot ile beraber 4054 ppm oktan geçerken alınan ATR FT-IR spektrumlarının farkı (alt).

Oktana ait fark spektrumlarına bakıldığında 2960'da  $\text{CH}_3$  asimetric gerilim, 2927'de  $\text{CH}_2$  asimetric gerilim, 2871'de  $\text{CH}_3$  simetric gerilim ve 2860'da  $\text{CH}_2$  simetric gerilim titreşimleri oktanın film üzerindeki varlığını göstermektedir. Fakat burada oktanın apolar yapısından dolayı Van Der Waals etkileşimleri ile fiziksel bir adsorbsiyon yaptığı düşünülmektedir. 1079'daki C-F gerilme titreşiminde bir intensite artışı görülmüştür. Bununla beraber 1105' deki etere ait gerilme pikinde de bir intensite artışı görülmektedir. Ancak bu artışların oktanda safsızlık olarak bulunan ve 3400-3000 aralığında yayvan bir pik olarak görülen sudan kaynaklandığı düşünülmektedir.

#### 4.6.5 1,2,4-Triklorobenzen (TKB) Etkileşimi

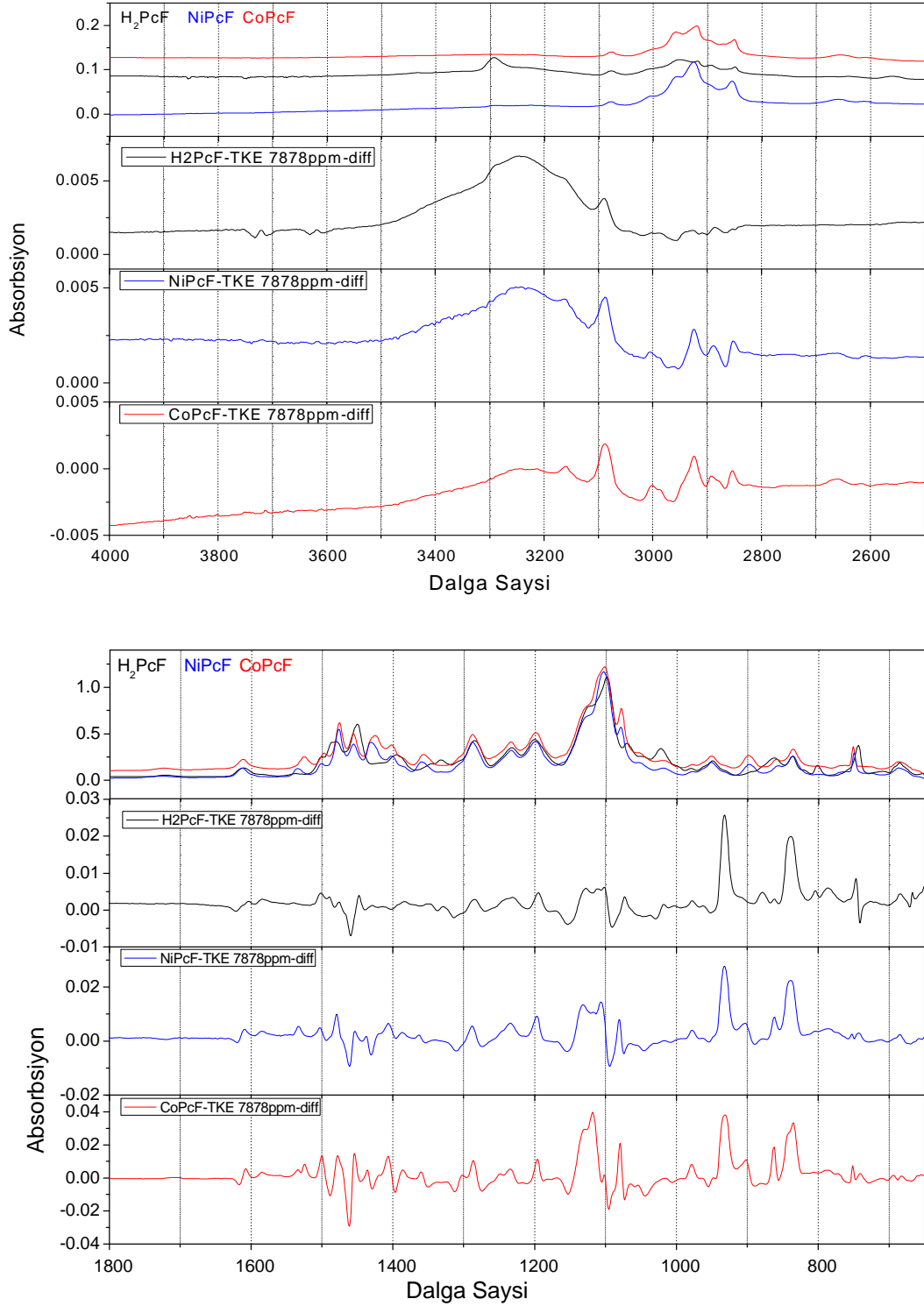




**Grafik 4.5** Kuru azot atmosferinde alınmış ATR FT-IR spektrumu (üst). Kuru azot atmosferinde alınan ve kuru azot ile beraber 200 ppm TKB geçerken alınan ATR FT-IR spektrumlarının farkı (alt).

Elde edilen fark spektrumlarına bakıldığında 3000-3100 arasında görülmesi gereken ve TKB'den gelen aromatik C-H gerilme titreşimlerinin küçük intensitelerde olduğu ancak 1460'da çok keskin bir şekilde aromatik C-H eğilme titreşimleri görülmektedir. Bunun sebebi olarak Cl atomlarının yüksek elektronegatifliği dolayısıyla C-H bağlarından elektron çekerek gerilme titreşimini kısıtlaması olduğu düşünülmektedir. 815 ve 860'daki iki ayrı pikin TKB'e ait C-Cl'nin farklı titreşimlerine ait olduğu düşünülmektedir. TKB'nin varlığını kanıtlayan bu piklerin yanında H<sub>2</sub>Pc'ye ait 3294'teki N-H gerilme titreşimindeki, 1105'teki etere ait gerilme titreşimindeki ve 1079'daki C-F gerilme titreşimindeki intensite artışları bu bölgelerden etkileşimler meydana geldiğinin göstergesi olduğu düşünülmektedir.

#### 4.6.6 Trikloroetilen (TKE) Etkileşimi



**Grafik 4.6** Kuru azot atmosferinde alınmış ATR FT-IR spektrumu (üst). Kuru azot atmosferinde alınan ve kuru azot ile beraber 7878 ppm TKE geçerken alınan ATR FT-IR spektrumlarının farkı (alt).

Spektrumlar incelendiğinde TKE'ye ait 3000-2800 arasındaki C-H gerilme titreşimleri, 932 ve 839 daki C-Cl gerilme titreşimleri çok net bir şekilde görülmektedir. Bunun yanında safsızlık olarak gelen nemin karakteristik piki olan 3200 civarındaki O-H gerilme titreşimi de gözlenmektedir. TKE'nin ftalosiyaninine ait titreşimlere etkilere baktığımızda ilk göze çarpan pikin 3088'deki aromatik C-H gerilmesi olduğu görülmektedir. Daha sonra ise 1612 deki benzen gerileme titreşimindeki kayma görülmektedir. 750'deki C-H eğilme titreşimi ise H<sub>2</sub>Pc'de kayarak değişmesine rağmen diğer ftalosiyaninlerden benzer bir değişiklik görülmemektedir. Eter ve C-F titreşimlerindeki artışlarda buradaki bir etkileşimin işareti olarak yorumlanmaktadır.



## 5. SONUÇ

Bu çalışmada önce ftalosiyanın moleküllerinin ve UOB'lerin geometrik optimizasyonu DFT metodu yapılmış ve en düşük enerjili halleri elde edilmiştir. Optimize olmuş yapıların bağ açıları ve bağ uzunlukları deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Daha sonra optimize olmuş ftalosiyanınlerin titreşim spektrumları hesaplanarak deneysel FT-IR verileri ile karşılaştırılmıştır.

UOB'ler ftalosiyanınler üzerinden seçilen yedi farklı bölgeden aynı konumda ve mesafede etkileştirilerek, bağlanma enerjisi ve dipol moment değişimleri hesaplanmıştır.

Hesaplanan bu etkileşimler laboratuvar ortamında da gerçekleştirilerek etkileşim anında FT-IR spektrumları alınmıştır ve ftalosiyanın moleküllerinin karakteristik piklerindeki değişimler belirlenmiştir.

Etkileşim enerjilerine genel olarak baktığımızda dik konumda gerçekleştirilen etkileşimlerin paralel konumdakilere göre daha düşük enerjiye sahip oldukları ve daha kararlı oldukları görülmektedir. Bu etkileşimler içinde en düşük enerjili olan Metall etkileşimi için UOB'lerin en kararlı absorpsiyonu verebilecekleri bölge olabileceği sonucunu çıkarabiliriz.

FT-IR spektrumlarından elde edilen verilere göre ise yüksek dipol momente sahip asetonitril metanol ve diklorometanın (tablo 4.11) izoindol halkası üzerinde bulunan C-H bağlarını ve H<sub>2</sub>Pc'deki N-H bağlarını dolaylı ya da doğrudan etkilediği görülmektedir. Bunun yanında  $\pi$  bağları içeren 1,2,4-TKB ve asetonitrilin izoindol halkasındaki pi bağları ile etkileştiği gözlenmiştir. Ftalosiyanın üzerinde gözlenen diğer algılama noktaları ise yan grup üzerindeki oksijen olduğu görülmektedir.

Dipol moment değişimlerinin FT-IR spektrumlarından alınan verilerle uyumlu olduğu görülmüştür. Buna göre spektrumlarda değişiklik gözlenen bölgelerde dipol momentin azaldığı ve bu azalmanın moleküller arası indüklenmeden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

Tüm bu veriler ışığında ftalosiyanınlerin UOB'leri sterik engelin olmadığı merkez metal atomu ve izoindol halkası gibi yük merkezlerinden algıladığı

söylenebilir. Bu durumda sterik engel ve dipol moment çok önemli olduğu için molekülü daha düz tutabilen ve ftalosiyanın halkası üzerinden daha çok elektron çekebilecek yan grupların algılamayı arttıracığı sonucuna varılmaktadır.

Hesapsal çalışmalar açısından bakıldığında ise daha detaylı spektroskopik çalışmalar yapılarak deneysel spektrumların daha iyi aydınlatılması ve etkileşim anındaki geometrik optimizasyonların yapılarak moleküllerin bu durumdaki davranışlarının incelenmesi bir sonraki basamak için önerilebilecek çalışmalardır.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

1. Braun, A.v.T., J., *Über die producte der einwurgung von acetanhydrid auf phthalamid, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.* 1907.
2. McKeown, N.B., *Phthalocyanine materials synthesis, structure, and function.*, 1998, Cambridge University Press.
3. Lever, C.C.L.v.A.B.P., *Phthalocyanines: Properties and Applications.* Vol. 2. 1993, New York.
4. Linstead, R.P.v.L., A. R, 1934(1934; 1031).
5. Sobbi, A.K., D. Wöhrle, and D.J. Schlettwein, *Photochemical stability of various porphyrins in solution and as thin film electrodes.*
6. Lever, A.B.P., *Adv. Inorganic Chem. Radiochem.* 1965. **7**(1965; 27).
7. A., K., *Bifenil süstitüentler içeren ftalosiyanimler*, in *İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü2007*, İTÜ: İstanbul.
8. Dennis K.P. Ng DPhil, P.-C.L., Stanley C.H. Leung, *Photodynamic effects of a novel series of silicon(IV) phthalocyanines against human colon adenocarcinoma cells.* Photodiagnosis and Photodynamic Therapy, 2007. **4**: p. 117-123.
9. S.L. Haywood-Small, D.I.V., J. Griffiths, J. Schofield, S.B. Brown, *Phthalocyanine-mediated photodynamic therapy induces cell death and a G0/G1 cell cycle arrest in cervical cancer cells.* Biochemical and Biophysical Research Communications, 2006. **339**.
10. Ron R. Allison, C.H.S., *Oncologic photodynamic therapy photosensitizers: A clinical review.* Photodiagnosis and Photodynamic Therapy 2010. **7**: p. 61-75.
11. D., P., *Progress in Reaction Kinetics.* 1997.
12. Emmelius M., P.G., Vollmann H.W., *Angew. Chem. İnt. Ed.*, 1989. **28**(1445).
13. Durmuş, M., *Yeni tip periferel ve non-periferel alkoksi süstitüel ftalosiyanim türevlerinin sentezi ve karakterizasyonu*, in *Müh. ve Fen Bilimleri Ens.*2004, GYTE.
14. Jiang, J., *Functional Phthalocyanine Molecular Materials*, 1998.
15. Mika Harbeck, D.D.E., Ilke Gürol, Emel Musluoglu Vefa Ahsen, Zafer Ziya Öztürk, *Phthalocyanines as sensitive coatings for QCM sensors operating in liquids for the detection of organic compounds.* Sensors and Actuators B: Chemical, 2010. **346–354**.
16. R. Zhou, F.J., W. Gopel, Z. Z. Ozturk and O. Bekaroglu, *Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors.* APPLIED ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, 1996. **10**( 557-577 ).

17. Fraden, J., *HANDBOOK OF MODERN SENSORS* 2003: Springer.
18. McKeown N.B., C.I., Cook M.J. , *Journal of Chemical Societies Perkin Trans 1*, 1990. **1169–1177**.
19. Rayleigh, L., *On Waves Propagated along the Plane Surface of an Elastic Solid*. Proc. London Math. Soc., 1885.
20. Hank Wohltjen, D.B., Susan Rose and Jay W. Grate, *Correlation of Surface Acoustic Wave Device Coating Responses with Solubility Properties and Chemical Structure Using Pattern Recognition* Anal. Chem., 1986. **58**: p. 3058-3066.
21. King, H.W., *Piezoelectric sorption detector*,. Anal. Chem, 1964. **36**.
22. Young, D.C., *COMPUTATIONAL CHEMISTRY*2001.
23. Mueller, M., *Fundamentals of Quantum Chemistry*2001.
24. Bialek, B., *Interaction of nitrogen dioxide with free base Pc*. Optica Applicata, 2005. **XXXV**.
25. C. Fietzek, H.-G.M., *Influence of different transition metals in phthalocyanines on their interaction energies with volatile organic compounds: an experimental and computational study*. J. Molecular Modeling, 2006. **13**.
26. N. L. Tran, A.C.K., *A density functional theory study on the binding of NO onto FePc films*. Journal of Chemical Physics, 2007. **127**.
27. Shaobin Tang, Z.C., *Adsorption of nitrogen oxides on graphene and graphene oxides: Insights from density functional calculations*. THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS, 2011. **134**.
28. D.M. Ceperley and B.I. Alder, Phys. Rev. Lett. , 1980. **45**: p. 566.
29. Zunger, J.P.P.a.A., Phys. Rev. B., 1981. **23**: p. 5048.
30. T. Ziegler and G.L. Gutsev, J. Compt. Chem., 1992. **13**: p. 70.
31. P.N. Day, Z.W.a.R.P., J. Mol. Struc. (THEOCHEM), 1998. **445**: p. 33.
32. Thompson, J.A.M., K.; Miller, D. C.; Stanton, L.; Broderick, W. E.; Hoffman, B. M.; Ibers, J., A. Inorg Chem, 1993. **32**.
33. C.J. Schramm, R.P.S., D.R. Stojakovic, B.M. Hoffman, J.A. Ibers and T.J. Marks,, *Journal of American Chem. Soc.*, 1980. **102**.
34. Martinsen, J.S., J. L.; Greene, R. L.; Tanaka, J.; Hoffman, B.M.; Ibers, J. A., *Journal of American Chem. Soc.*, 1985.
35. C. Isvoranu, B.W., E. Ataman, K. Schulte, J. Knudsen, J. N. Andersen, M. Bocquet and J. Schnadt, *Ammonia adsorption on iron phthalocyanine on*

- Au(111): Influence on adsorbate–substrate coupling and molecular spin.* THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS, 2010. **134**(114710).
36. B. Szczeponiak ve P. Bragiel, *The influence of oxygen adsorbtion on the electronic structure of copper phthlocyanine.* 1995. **46**: p. 465.
  37. N. L. Tran and A. C. Kummel, *A density functional theory study on the binding of NO onto FePc films.*, J. Chem. Phys. , 2007. **127**(214701).
  38. S. Singh, S.K.T., G.S.S. Saini, *Optical and infrared spectroscopic studies of chemical sensing by CuPc thin films.* Materials Chemistry and Physics, 2008. **112**.
  39. T. Basova, A.G.G., V. Ahsen, D. Atilla, *The synthesis and characterization of novel mesomorphic octa- and tetra-alkylthio-substituted lead phthalocyanines and their films.* Dyes and Pigments, 2011. **88**.
  40. L.T. Ueno, A.E.H.M., F.B.C. Machado, *Theoretical studies of zinc phthalocyanine monomer, dimer and trimer forms.* Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2009. **899**.

## ÖZGEÇMİŞ

1986 yılı Denizli-Tavas doğumluyum. İlk ve orta Tavas ilçesinin Ulukent kasabasında Ulukent ilköğretim Okulunda tamamladım. Lise öğrenimimi Tavas Lisesinde 2003 yılında bitirdim. 2004 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Rize Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne girmeye hak kazandım. 2008 yılında bu bölümden 2,62 ortalama ile mezun olarak aynı yıl K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya bölümünde yüksek lisansa başladım. Burada bir yıl İngilizce hazırlık eğitimi aldıktan sonra 2009 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Müh. ve Fen Bilimleri Enstitüsü Fizikokimya Bilim dalında yüksek lisansa başladım.